



Université
de Toulouse

THÈSE

**En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE**

Délivré par :
Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA Toulouse)

Discipline ou spécialité :
Génie des procédés et de l'environnement

Présentée et soutenue par :
Matthieu JACOB

le : mardi 19 avril 2011

Titre :

Réutilisation des eaux usées épurées par association de procédés biologiques
et membranaires

JURY

Joao Crespo (Professeur, Université de Lisbonne), Nicolas Roche (Professeur, Université Paul Cézanne), Joaquim Comas (Professeur, Université de Gironne), Anne-Emmanuelle Stricker (Ingénieur Agriculture&Environnement, Cemagref Bordeaux), Laurent Moulin (Ingénieur de recherche, Eau de Paris), Sebastien Maslet (ingénieur SAUR), Christelle Guigui (Maître de conférence, INSA Toulouse), Corinne Cabassud (Professeur, INSA Toulouse)

Ecole doctorale :
Mécanique, Énergétique, Génie civil et Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :
LISBP

Directeur(s) de Thèse :
Corinne CABASSUD et Christelle GUIGUI

Rapporteurs :
Joao CRESPO et Nicolas ROCHE

Résumé / Abstract

Résumé :

Les procédés de réutilisation des eaux usées doivent être robustes, fiables et rentables pour que leur utilisation se démocratise et devienne complémentaire des traitements des eaux de surface. Le couplage d'un procédé biologique et de procédés membranaires représente une solution prometteuse pour répondre à ces challenges. Cette étude se focalise sur l'impact des conditions de fonctionnement du procédé secondaire (en particulier par bioréacteur à membrane BAM) sur le colmatage du procédé tertiaire de nanofiltration (NF) ou d'osmose inverse (OI) ainsi que sur le devenir des micropolluants et microorganismes tout au long de la chaîne de traitement. Dans un premier temps, des expériences à court terme de filtration avec différentes membrane NF et d'OI ont été réalisées afin de caractériser les interactions entre effluents secondaires et membranes. Il a ainsi été observé de très fortes rétentions de tous les micropolluants ciblés par la Directive Cadre Européenne. En termes de colmatage, la chute de flux de l'OI, essentiellement liée pour ces essais de courte durée à une augmentation de pression osmotique puis à un dépôt de cristaux minéraux, peut être maîtrisée en contrôlant le pH et la concentration en carbonate et phosphate de l'effluent secondaire. Par ailleurs, des chutes de flux plus importantes sont observées lors des filtrations réalisées avec les membranes de NF qui sont plus sensibles au colmatage irréversible. Dans un second temps, l'optimisation de la filière de traitement des eaux usées urbaines couplant un bioréacteur à membranes à un procédé d'OI a été réalisée à partir d'une unité pilote fonctionnant en continu. La sélection de conditions opératoires adéquates a permis de faire fonctionner le procédé d'OI pendant plus de quatre mois sans qu'aucune maintenance ne soit réalisée. Une faible chute de flux de l'OI, linéaire sur toute la période de filtration, essentiellement dû à l'adsorption de molécules organiques à la surface de la membrane, a été observée. Sur l'ensemble de la période d'essais, la filière BAM/OI permet d'obtenir un abattement optimal en micropolluants présents. Lorsque des micropolluants sont injectés à des concentrations plus élevées (simulation d'une brusque dégradation de la qualité des eaux en entrée de filière) dans le bioréacteur, une chute de l'activité de la biomasse couplée à un relargage de produits microbiens solubles peut être observée. Néanmoins, ces pics de pollution n'ont eu aucun impact sur le colmatage de la membrane du BAM ni sur celle de l'OI. La filière BAM-OI permet donc de garantir un taux de rejet élevé et une productivité d'environ 15 L.h⁻¹.m² quelles que soient les fluctuations de la composition de l'eau usée urbaine à traiter.

Mots clés : Réutilisation des eaux usées, osmose inverse, nanofiltration, bioréacteur à membranes, mécanismes de colmatage, rétention de micropolluants

Abstract :

In order to be competitive compare to surface water treatments, wastewater reuse needs robust, reliable and profitable combination of technologies. The combination of bioreactors and membrane processes seems to be a promising solution to these challenges. This study focus on the impact of the operating conditions of the secondary treatment (particularly the membrane bioreactor (MBR)) on the nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO) tertiary treatments as well as the fate of micropollutants and microorganisms along the treatment line. Firstly, short term filtration experiments with various NF and RO membranes were performed in order to characterize the interactions between secondary treatment effluents (STE) and membranes. High retentions of micropollutants listed by the European water framework directive were observed. During these short term experiments, RO flux decline is mainly due to an increase of osmotic pressure and then a precipitation of salts that can be solved by controlling the pH and thus the carbonate and phosphate concentration of the STE. In addition, higher flux declines are observed with NF because of a higher irreversible fouling behavior. Secondly, continuous long term tests were performed on a pilot unit combining a MBR and a RO processes. The appropriate selection of operating conditions allowed treating wastewater during more than four months without any maintenance. A linear low flux decline, mainly due to adsorption of organic molecules at the membrane surface was observed. During this filtration period, the MBR/RO process presented very high micropollutant retentions. When micropollutants are injected at higher concentration (simulation of sudden fluctuation of feed composition) into the MBR, a drop of biomass activity combined with soluble microbial products release can be observed. Nevertheless, these peaks of pollution did not cause any additional fouling of MBR as well as RO membranes. MBR/RO process is then a reliable technology that can guaranty high retention and productivity (around 15 L.h⁻¹.m⁻²) whatever the fluctuations of the feed composition.

Keywords : Wastewater reuse, Reverse osmosis, Nanofiltration, Membrane bioreactor, Fouling mechanisms, Micropollutant retention

Remerciements

Cette thèse a été effectuée au sein du Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés (LISBP) à l'INSA de Toulouse, dans l'unité de recherche «Séparation, Oxydation et Procédés hybrides », sous la co-direction de Christelle Guigui et Corinne Cabassud.

Je tiens premièrement à vous remercier Corinne et Christelle pour m'avoir fait confiance en m'accueillant dans le laboratoire sur ce sujet de thèse. J'ai pu profiter de vos compétences techniques et scientifiques sur le domaine du génie des procédés en général et tout particulièrement sur les technologies membranaires. J'ai notamment gagné en méthodologie, en rigueur et en maîtrise des outils de communication qui sont des atouts dans la vie professionnelle. Vous m'avez orienté en me laissant une grande autonomie dans les périodes où tout allait bien et épaulé dans les moments les plus difficiles...Tout simplement merci...J'espère avoir de nombreuses occasions de rediscuter de notre escapade en Chine avec notamment cette fricassée de pied de poulet mémorable (Corinne) et la rencontre en Thaïlande, les soirées, les repas à base de spécialités corses (Christelle).

Je tiens également à remercier tout les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail de thèse et plus particulièrement les professeurs Joao Crespo et Nicolas Roche pour avoir accepté d'en être les rapporteurs.

Cette thèse a été réalisée au sein d'un consortium composé de l'INSA de Toulouse, de la SAUR, du CEMAGREF de Bordeaux et du laboratoire des Eaux de Paris. Un grand merci donc à Sébastien Masclat, Hélène Darras et Fabrice Nauleau (SAUR), Anne-Emmanuelle Stricker, Yvan Racault et Alain Husson (CEMAGREF), Gwenaëlle Lavison et Laurent Moulin (Eau de paris) pour les nombreux échanges techniques et scientifiques, votre aide, mais aussi et surtout pour la bonne ambiance de travail qui nous a permis d'avancer tous ensemble ce que j'ai vraiment apprécié. Ce serait un plaisir de pouvoir retravailler avec vous dans le futur.

De nombreuses personnes m'ont aidé durant cette thèse que ce soit administrativement ou techniquement. Merci donc à tout le personnel administratif et technique des équipes du département GPE (notamment Danielle, Cécile, Clarisse, Dominique, Louis, Nathalie, Christophe, Gérard, Eugénie, Evrard). Un grand merci tout particulier à Bernard. Sans toi, tout aurait été plus compliqué notamment sur le site de Portet.

J'ai aussi eu la chance de pouvoir travailler avec Lina et Marjorie qui ont réalisé un stage de fin d'étude et un CDD sur la thématique de ma thèse et qui m'ont donc beaucoup aidées.

Une thèse est aussi l'occasion de rencontrer de nombreux enseignant-chercheurs qui nous apportent beaucoup professionnellement mais aussi humainement. Je remercie donc tous les enseignant-chercheurs du LISBP et tout particulièrement Arnaud pour les nombreuses activités sportives partagées ; Stéphanie pour la visite du musée Van Gogh, Jean-Noël et Stéphane pour la confiance qu'ils m'ont apporté lors de mon monitorat.

Cette thèse m'a permis de sympathiser avec de nombreux thésards. Un petit clin d'œil à Julie, Yan et Patrick pour les nombreux footings qu'on a réalisés ensemble et pour cette participation mémorable à la balade de Riquet ; Ben, Samuel pour les sorties escalade ; à Marlène, Charlotte, Jean-Pierre, Tony et Romuald pour tous les bons moments qu'on a passé ensemble au travail mais aussi en-dehors. Un merci tout particulier à Jean-Pierre qui m'a beaucoup aidé tout au long de ma thèse et notamment à la fin. Enfin, une petite dédicace à mes collègues de bureau Syrine, Aurélien et Laurence avec qui j'ai partagé de très bons moments.

Un grand merci à ma belle-famille, à mes grands-parents, à mon frère pour leurs soutiens, à mes parents qui sont toujours là pour m'aider à prendre les bonnes décisions.

Je termine ces remerciements par les deux personnes qui ont le plus marqué ma thèse et mon après thèse : Anne-Claire avec qui je me suis marié pendant la thèse et ma fille Agathe qui est née pendant la rédaction du manuscrit. Vous êtes mes deux rayons de soleil qui me font toujours aller de l'avant.

Production scientifique

Publications avec comité de lecture :

Sébastien Masclét, Hélène Darras, Matthieu Jacob, Christelle Guigui, Corinne Cabassud, Yvan Racault, Alain Husson, Gwenaëlle Lavison et Laurent Moulin

Reuse of treated wastewater by combination of biological and membrane processes - Program PRECODD 2006

European journal of water quality, Vol.40, no.1, p.35 (2009)

Matthieu JACOB, Christelle GUIGUI, Corinne CABASSUD, Hélène DARRAS, Gwenaëlle LAVISON, Laurent MOULIN

Performances of RO and NF processes for wastewater reuse: tertiary treatment after a conventional activated sludge or a membrane bioreactor

Desalination, Volume 250, issue 2, 2010, pages 833-839.

Publications sans comité de lecture :

Hélène Darras, Matthieu Jacob, Christelle Guigui, Corinne Cabassud, Yvan Racault, Alain Husson, Gwenaëlle Lavison, Laurent Moulin, Sylvie Rauzy

Réutilisation des eaux usées épurées par association de procédés biologiques et membranaires

L'eau, L'industrie, Les Nuisances, n  312, p56, mai 2008

Communications orales :

M. Jacob, C. Guigui, C. Cabassud, H. Darras, G. Lavison, L. Moulin

Performances of RO and NF processes for wastewater reuse : tertiary treatment after a conventional activated sludge or a membrane bioreactor

Communication orale    MDIW, 20-22 octobre 2008, Toulouse, France

M.Jacob, C.Guigui, C.Cabassud, S.Mascl  t, L.Moulin, G. Lavison

Impact of micropollutant contamination on MBR and reverse osmosis fouling and retention for domestic wastewater reuse

Communication orale    MDIW, 27-30 juin 2010, Trondheim, Norv  ge

M. Jacob, C. Guigui, C. Cabassud, G. Lavison, L. Moulin

MBR-RO process for wastewater reuse: role and impacts of activated sludge acclimation to micropollutant on MBR and RO fouling and on retentions

Communication orale    IWA MTWR 2010, 18-22 octobre 2010, Istanbul, Turquie

Communications par poster :

M. Jacob, C. Guigui, C. Cabassud, S. Mascl  t, L. Moulin, G. Lavison, A.E. Stricker, A. Husson, Y. Racault

Impact of MBR operating parameters on RO membranes fouling and retention performances for wastewater reuse

Poster    5th IWA specialised membrane technology, 01-03 septembre 2009, P  kin, Chine

Prix du meilleur poster   tudiant

M. Jacob, C. Guigui, C. Cabassud, S. Mascl  t, G. Lavison, L. Moulin

Interactions of micropollutants, microorganisms and secondary treatment effluent matrix in RO and NF processes for wastewater reuse

Poster    Euromembrane, 6-10 septembre 2009, Montpellier, France

M. Jacob, C. Guigui, C. Cabassud, S. Mascl  t, L. Moulin, G. Lavison, A.E. Stricker, A. Husson, Y. Racault

Mécanismes de colmatage et capacité de rétention de micropolluants par les membranes d'OI et NF couplées à un BAM dans le domaine de la réutilisation des eaux usées domestiques

Poster    SFGP, 14-16 octobre 2009, Marseille, France

Sommaire

Nomenclature.....	1
Introduction.....	4
Chapitre I Etude bibliographique	10
I.1 Problématique de la réutilisation des eaux usées urbaines.....	11
I.1.1 Qualité des eaux usées domestiques.....	11
I.1.2 Contexte et législation de la REUSE	16
I.1.3 Les procédés de traitement conventionnels	21
I.2 Performances des traitements secondaires BAM et BAC	26
I.2.1 Procédé à boues activées classique (BAC)	26
I.2.2 Procédés membranaires.....	27
I.2.3 Les bioréacteurs à membranes (BAM).....	30
I.2.4 Comparaison des performances d'élimination des traitements BAC et BAM	37
I.2.5 Impact de l'ajout de micropolluants sur les performances de filtration du BAM.....	39
I.2.6 Conclusions	41
I.3 Traitement tertiaire : Performances des membranes d'osmose inverse et de nanofiltration en Reuse	42
I.3.1 Principe de l'osmose inverse et de la nanofiltration	42
I.3.2 Mécanismes de colmatage des membranes d'OI et de NF	47
I.3.3 Mécanismes de rétention des membranes d'OI et NF	53
I.3.4 Ouverture sur la filtration d'effluents secondaires réel par OI et NF : couplage BAM-OI/NF et BAC-UF-OI/NF	60
I.4 Conclusions.....	62
Chapitre II : Matériel et Méthodes	64
II.1 Techniques analytiques mises en œuvre.....	65
II.1.1 Analyse des indicateurs globaux	65
II.1.2 Méthodes d'analyse des molécules cibles	67
II.1.3 Analyse des microorganismes.....	70
II.1.4 Analyse de la distribution en poids moléculaire des molécules présentes dans l'effluent ..	70

II.1.5 Analyse par matrice fluorescente d'émission et d'excitation 3 D	72
II.1.6 Analyse de la surface de la membrane par microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à un détecteur à rayon X (EDS)	73
II.2 Description des membranes de l'étude	74
II.2.1 Membrane de microfiltration et d'ultrafiltration	74
II.2.2 Membranes de nanofiltration (NF) et d'osmose inverse (OI)	75
II.3 Expériences de filtration en batch sur cellule cylindrique	79
II.3.1 Préparation des membranes avant l'expérience, tests à l'eau ultrapure	80
II.3.2 Protocoles de filtration et conditions opératoires	81
II.3.3 Evaluation du caractère réversible ou irréversible du colmatage	85
II.3.4 Prélèvements, analyses et calcul des taux de rétention	86
II.3.5 Les paramètres opératoires étudiés avec la cellule batch	87
II.4 Le pilote bioréacteur à membrane couplé à l'osmose inverse (pilote BAM-OI)	89
II.4.1 Description du pilote bioréacteur à membranes	90
II.4.2 Description du pilote d'OI	97
II.4.3 Protocoles de dopage en micropolluants	103
II.5 Conclusion	104
Chapitre III Mécanismes de colmatage de l'OI et de la NF	105
III.1 Caractéristiques des diverses alimentations utilisées lors de filtrations sur cellule batch	107
III.1.1 Description des effluents de bioréacteurs à membrane	107
III.1.2 Description des effluents de procédés à boues activées classiques	109
III.1.3 Etude des spectres HPLC-SEC des alimentations du BAM du Bono, du BAM de Nîmes et du BAC-UF d'Auray	110
III.2 Performances de rétention des membranes d'OI et de NF	112
III.2.1 Capacités de rétention des membranes d'OI	112
III.2.2 Capacités de rétention des membranes de nanofiltration	116
III.2.3 Conclusions	123
III.3 Etude des mécanismes de colmatage de la membrane d'OI osm-ESPA	124
III.3.1 Mécanisme de colmatage de la membrane osm-ESPA à FRV croissant	124

III.3.2 Mécanisme de colmatage de la membrane d'OI osm-ESPA à FRV constant	144
III.4 Comparaison des vitesses de colmatage et des évolutions de flux avec le FRV pour les différentes membranes d'OI et de NF.	153
III.4.1 Comparaison des vitesses de colmatages des membranes d'osmose inverse	153
III.4.2 Comparaison des vitesses de colmatages des membranes de nanofiltration	156
III.4.3 Comparaison des performances de la NF et de l'OI	157
III.5 Conclusion	160
Chapitre IV Comportement de la filière BAM-OI à long terme sans ajout de micropolluants	162
IV.1 Comportement de la filière BAM	163
IV.1.1 Analyse de l'évolution des paramètres physico-chimiques.....	164
IV.1.2 Caractéristiques de l'alimentation	167
IV.1.3 Propriétés de la boue	169
IV.1.4 Performances d'élimination du BAM	174
IV.1.5 Etude du colmatage de la membrane du BAM lors des différentes périodes de fonctionnement.	191
IV.1.6 Conclusion.....	195
IV.2 Comportement de la filière OI.....	196
IV.2.1 Performances de rétentions du procédé d'OI à long terme	196
IV.2.2 Impact de composition du perméat BAM sur le colmatage de l'OI	198
IV.2.3 Colmatage de la membrane d'OI à long terme	199
IV.3 Conclusion	204
Chapitre V : Interactions entre micropolluants, procédé secondaire et procédé tertiaire	206
V.1 Description des micropolluants et microorganismes sélectionnés.....	208
V.1.1 Micropolluants	208
V.1.2 Microorganismes	210
V.2 Interactions entre micropolluants, microorganismes et procédé tertiaire de nanofiltration et d'osmose inverse.....	211

V.2.1 Capacité de rétention des micropolluants et microorganismes par les membranes nano-NF90 et osm-ESPA.....	212
V.2.2 Impact des interactions entre micropolluants, microorganismes et la matrice sur le colmatage des membranes de NF et d'OI.....	220
V.2.3 Conclusion.....	222
V.3 Performances de rétention des micropolluants et des microorganismes par le couplage BAM-OI	224
V.3.1 Rétention des microorganismes.....	224
V.3.2 Rétention des micropolluants	225
V.4 Impact d'un pic de micropolluants sur les performances du couplage BAM-OI.	230
V.4.1 Réponse de la boue activée à un pic de micropolluants en mode discontinu	231
V.5 Performance du couplage BAM-OI lors de l'injection d'un pic de micropolluants	235
V.5.1 Impact d'un pic d'acétone et de butanone à faible concentration (4 mg.L^{-1}) sur les performances du couplage BAM-OI	235
V.5.2 Impact d'un pic de méthanol et d'acétonitrile à une forte concentration (310 mg.L^{-1}) sur les performances du couplage BAM-OI	241
V.6 Conclusion	246
Conclusions	248
Bibliographie.....	254
Annexes.....	267
Annexe 1.1 : Directive cadre européenne.....	268
Annexe 1.2 : Arrêté du 11 janvier 2007, qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine.....	274
Annexe 2.1 : Calcul d'incertitude de la cellule tangentielle d'OI.....	284
Annexe 2.2 : Plan et dimensions du pilote BAM	288
Annexe 2.3 : Apports et consommation d'oxygène au sein du BAM	290
Annexe 2.4 : Modélisation de l'écoulement dans le BAM par FLUENT	294
Annexe 2.5 : Equivalence jour-date lors des expériences couplant le BAM et l'OI	298
Annexe 3.1 : Vitesses de colmatage des membranes de Nanofiltration	299
Annexe 3.2 : Analyse MEB des membranes de Nanofiltration.....	306

Annexe 3.3 : Expériences par paliers de pression de l'OI et NF suivant l'effluent filtré.....	310
Annexe 3.4 : Principaux résultats de rétention aux pressions de 4, 8 et 12 bars pour toutes les membranes et les effluents étudiés	313
Annexe 4.1 : Bilan matière sur le pilote BAM	315

Nomenclature

Abbreviations

BAC	Boues Activées Conventionnelles
BAM	Bioréacteur à Membranes
BAME	BAM configuration externe
BAMI	BAM configuration interne
COT	Carbone organique total
DBO	Demande biologique en oxygène
DCE	Directive cadre européenne
DCO	Demande chimique en oxygène
EDC	Perturbateurs endocriniens
EfOM	Matière organique des effluents
EPS	Exopolymères solubles
FRV	Facteur de réduction volumique
HAPs	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
HPLC-SEC	High Performance Liquid Chromatography – Size Exclusion Column
IS	Indice de saturation
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MES	Matière en suspension
MF	Microfiltration
MVS	Matière volatile en suspension
NF	Nanofiltration
NPOC	Carbone organique non volatil
OI	Osmose Inverse
PhAC	Produits pharmaceutiques
PMS	Produits microbiens solubles
PTM	Pression transmembranaire
PS	Produit de solubilité
REUSE	Réutilisation des eaux usées
SAD _m	Demande spécifique en aération par rapport à la surface membranaire
SAD _p	Demande spécifique en aération par rapport au débit de perméat
STEP	Stations d'épuration
TSB	Age de boues
TSH	Temps de séjour hydraulique
UF	Ultrafiltration

Lettres latines

C_a	Concentration de l'alimentation du pilote OI	$M.L^{-3}$
C_m	Concentration à la surface de la membrane côté concentrat	$M.L^{-3}$
C_p	Concentration du perméat	$M.L^{-3}$
C_r	Concentration au sein du rétentat ou concentrat	$M.L^{-3}$
COT	Carbone organique total	$M.L^{-3}$
E_s	Epaisseur de l'espaceur côté concentrat	L
FRV	Facteur de réduction volumique	-

J	Flux de perméat dans des conditions opératoires données	$L.T^{-1}$
J_0	Flux de perméat de la membrane neuve à une pression donnée	$L.T^{-1}$
J_i	Flux de perméat au début de l'expérience	$L.T^{-1}$
k_m	Coefficient de transfert de matière	$L.T^{-1}$
L_m	Largeur de la membrane	L
L_p	Perméabilité de la membrane dans des conditions opératoires données	$L^2.T.M^{-1}$
L_{p0}	Perméabilité de la membrane neuve	$L^2.T.M^{-1}$
L_{pal}	Perméabilité de la membrane après lavage	$L^2.T.M^{-1}$
NPOC	Concentration en carbone organique non volatil	$M.L^{-3}$
PTM	Pression transmembranaire	$M.L^{-1}.T^{-2}$
Q_a	débit alimentation pilote OI	$L^3.T^{-1}$
Q_e	débit à l'entrée de la cellule de filtration du pilote OI	$L^3.T^{-1}$
Q_p	débit de perméat	$L^3.T^{-1}$
Q_r	débit de purge	$L^3.T^{-1}$
r_{eau}	rendement en eau de l'installation	-
R_a	Résistance due à l'adsorption	L^{-1}
R_b	Résistance due au blocage des pores	L^{-1}
R_c	Résistance due au colmatage	L^{-1}
R_d	Résistance due au dépôt en surface de la membrane	L^{-1}
R_m	Résistance de la membrane à l'eau	L^{-1}
R_{cp}	Résistance due à la polarisation de concentration	L^{-1}
R_T	Résistance totale du procédé membranaire	L^{-1}
R_{rev-H}	Résistance de colmatage réversible après lavage à l'eau	L^{-1}
R_{rec-Ch}	Résistance de colmatage réversible après lavage chimique	L^{-1}
R_{irr}	Résistance de colmatage irréversible	L^{-1}
TSB	Temps de séjour des boues	T
TSH	Temps de séjour hydraulique	T
U	Réponse du capteur du chromatographe HPLC-SEC	V
UV 210, 254, 280	Absorbance aux longueurs d'ondes spécifiées	-
V_r	Volume de la boucle de recirculation du pilote OI	L^3

Lettres grecques

σ	Coefficient de réflexion	-
$\Delta\pi$	Gradient de pression osmotique	$M.L^{-1}.T^{-2}$
ΔP	Gradient de pression appliqué de part et d'autre de la membrane	$M.L^{-1}.T^{-2}$
μ	Viscosité dynamique	$M.L^{-1}.T^{-1}$
π_m	Pression osmotique à la surface de la membrane	$M.L^{-1}.T^{-2}$
π_p	Pression osmotique côté perméat	$M.L^{-1}.T^{-2}$
θ	Température de l'effluent	θ

Introduction

L'eau recouvre 71% de la surface de la Terre et constitue 65% du corps humain. Elle est non seulement une ressource indispensable pour la majorité des espèces vivantes sur Terre mais aussi un produit nécessaire aux activités humaines en fort développement aujourd'hui, telles que l'industrie (tour de refroidissement, réactions chimiques...) et le tourisme (baignade, sport nautique, ski...).

Le concept de réutilisation des eaux (REUSE) a été fondé suite à la prise de conscience de la présence de zones à fort stress hydrique. Il consiste à récupérer les eaux usées, les traiter dans une station d'épuration (STEP) et les stocker ou les réinjecter dans les aquifères. Ces eaux sont ensuite utilisées pour l'irrigation (agriculture, forêts, parcs publics, espaces verts, terrains de sport), pour le refroidissement de procédés industriels, pour la recharge de nappes souterraines ou bien pour la production d'eau potable par exemple en fonction de la législation locale. Par exemple, l'Espagne réutilise aujourd'hui 17% de l'eau usée traitée et prévoit d'atteindre 50% de réutilisation. En parallèle, le dessalement des eaux de mer est en pleine croissance mais demande beaucoup d'énergie. En effet l'eau qui a été dessalée, puis utilisée, est ensuite de nouveau rejetée à la mer. Le coût de production d'eau à partir d'eaux usées est 50% plus faible que celui du dessalement direct de l'eau de mer. Par conséquent, le marché de la réutilisation des eaux usées peut s'intégrer facilement aux procédés déjà en place dans les pays à fort stress hydrique en limitant le rejet des eaux préalablement dessalées à la mer (Côté, Masini et al. 2004).

Les eaux usées sont composées d'une importante charge de déchets à forte demande en oxygène, de microbes pathogènes, de produits organiques, de nutriments qui stimulent la croissance des végétaux, de produits chimiques inorganiques, de minéraux et de sédiments. Dans certains cas, elles peuvent aussi contenir des produits toxiques (Sonune and Ghate 2004). A l'inverse d'une eau de surface ou d'une eau de mer, la composition de ces eaux varie drastiquement d'un site à l'autre.

Une filière classique de traitement des eaux usées comprend un traitement primaire qui retient la majorité des grosses particules et des graisses et un traitement secondaire comme les boues activées conventionnelles (BAC) ou les bioréacteurs à membranes (BAM) qui permettent de diminuer fortement l'intensité des indicateurs tels que la demande biologique en oxygène et le carbone organique total. En sortie de ces traitements, la matière organique des effluents (EfOM) peut être répertoriée en deux groupes distincts : les produits microbiens solubles dérivés des procédés biologiques et les composés organiques synthétiques réfractaires. Ces derniers sont composés des agents actifs provenant de l'industrie pharmaceutique (PhAC), des perturbateurs endocriniens (EDC), des sous-produits de désinfection, des pesticides, des hydrocarbures aromatiques polycycliques. Ces produits sont très rarement présents en grande quantité dans les eaux recyclées (de l'ordre de quelques ng/L) mais leur caractère rémanent oblige à considérer leur présence comme un problème de santé public et environnemental et donc à réduire leur quantité, voire à les éradiquer.

Les traitements tertiaires utilisés aujourd'hui (oxydation, adsorption, résines, osmose inverse, nanofiltration,...) permettent d'envisager de traiter les eaux usées à la qualité désirée quelle que soit

la sévérité du seuil de tolérance mais pas à n'importe quel coût. Ces seuils dépendent de l'utilisation de l'eau usée traitée. Ainsi, une eau entrant potentiellement en contact avec les humains ou les animaux devra respecter des taux de contaminants (microorganismes, micropolluants organiques et inorganiques) très faibles. Des normes comme la Directive Cadre Européenne de 2001 (DCE) (33 substances prioritaires à éliminer des rejets en milieu naturel) et le Décret français sur l'eau potable de janvier 2007 permettent de cibler les limites à atteindre en termes de pollution pour pouvoir consommer l'eau traitée. En ce qui concerne la réutilisation des eaux à partir d'eaux usées domestiques en France, l'arrêté du 2 août 2010 fixe les normes concernant la réutilisation d'eaux usées traitées dans l'irrigation. Aucune réglementation française actuelle ne permet de traiter l'eau usée pour la réinjecter dans les nappes ou pour la potabiliser.

Les procédés de REUSE doivent donc être robustes, fiables et rentables pour que leur utilisation se démocratise et devienne complémentaire des traitements de dessalement de l'eau de mer et des eaux de surface. Les procédés membranaires de nanofiltration et d'osmose inverse peuvent permettre de répondre à cette production d'eau de haute qualité. Ainsi, le couplage entre un procédé biologique et des procédés membranaires paraît être la solution la plus fiable pour obtenir une eau de qualité constante. Cette étude s'intéresse donc particulièrement aux procédés permettant de produire une eau respectant les critères définis par la DCE et l'Arrêté du 11 janvier 2007 du Ministère de la Santé et de la Solidarité et plus particulièrement ceux combinant les procédés membranaires.

La figure suivante présente les deux filières de l'étude couplant

- un procédé à boues activées classique, un procédé d'ultrafiltration (UF) et des procédés tertiaires de nanofiltration (NF) ou d'osmose inverse (OI). Cette filière sera nommée BAC-UF-NF/OI lors de cette étude.

- un bioréacteur à membrane (BAM) et les procédés de NF ou d'OI. Cette filière sera nommée BAM-NF/OI lors de cette étude.

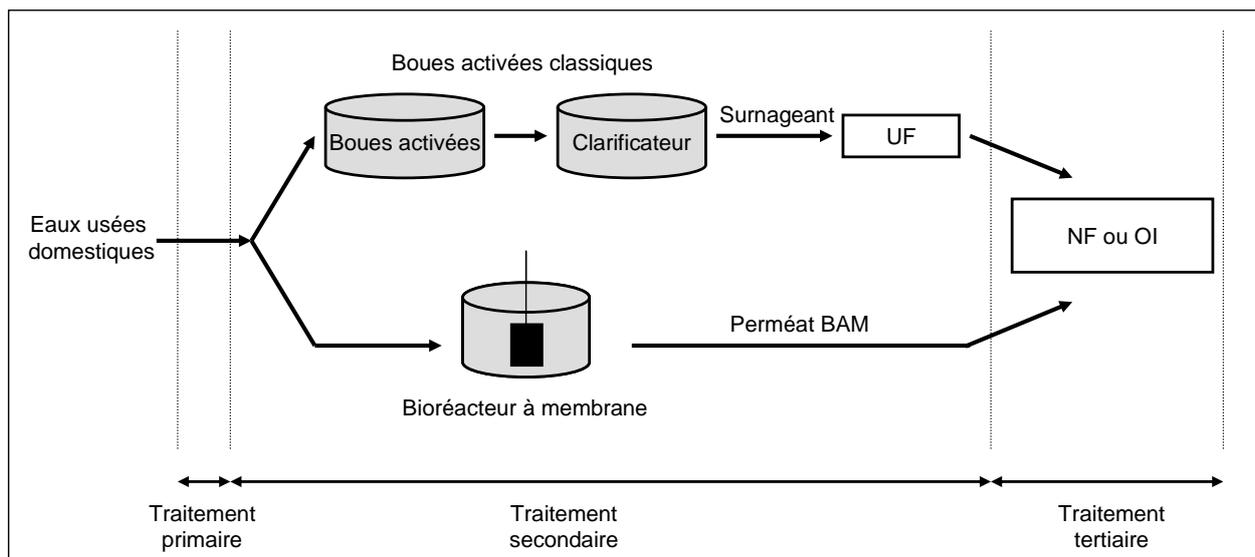


Figure 0-1 : Schéma des filières étudiées lors de ce projet

De nombreuses réalisations de couplage BAC+UF+OI ont récemment vu le jour. Leur dimensionnement est basé sur les connaissances acquises sur chacun des procédés indépendamment l'un de l'autre. Les deux questions suivantes se posent alors : 1) Est-ce que les conditions conventionnellement appliquées aux procédés secondaires (dénitrification, déphosphatation, nitrification, aération, âge de boue, temps de séjour hydraulique) sont optimales pour le bon fonctionnement du couplage avec le procédé tertiaire et 2) comment mettre en œuvre une opération d'osmose inverse sur des effluents de traitements secondaires et quels critères de qualité d'eau finale peut on atteindre ?

En effet, de nos jours, très peu d'études ont été réalisées sur le couplage traitement secondaire – tertiaire à partir d'effluents réels. La majorité des études se concentre soit sur les performances du traitement secondaire, soit sur les performances en termes de rétention de micropolluants du traitement tertiaire, et ce à partir d'effluents synthétiques. La réponse aux questions suivantes permettrait donc d'optimiser la filière de réutilisation des eaux usées urbaines :

- Quel est l'impact des conditions de fonctionnement du procédé secondaire sur le colmatage du procédé tertiaire ? La réponse à cette question permettra d'optimiser le couplage en se focalisant sur l'application REUSE et d'analyser l'impact des paramètres présentés sur la figure suivante :

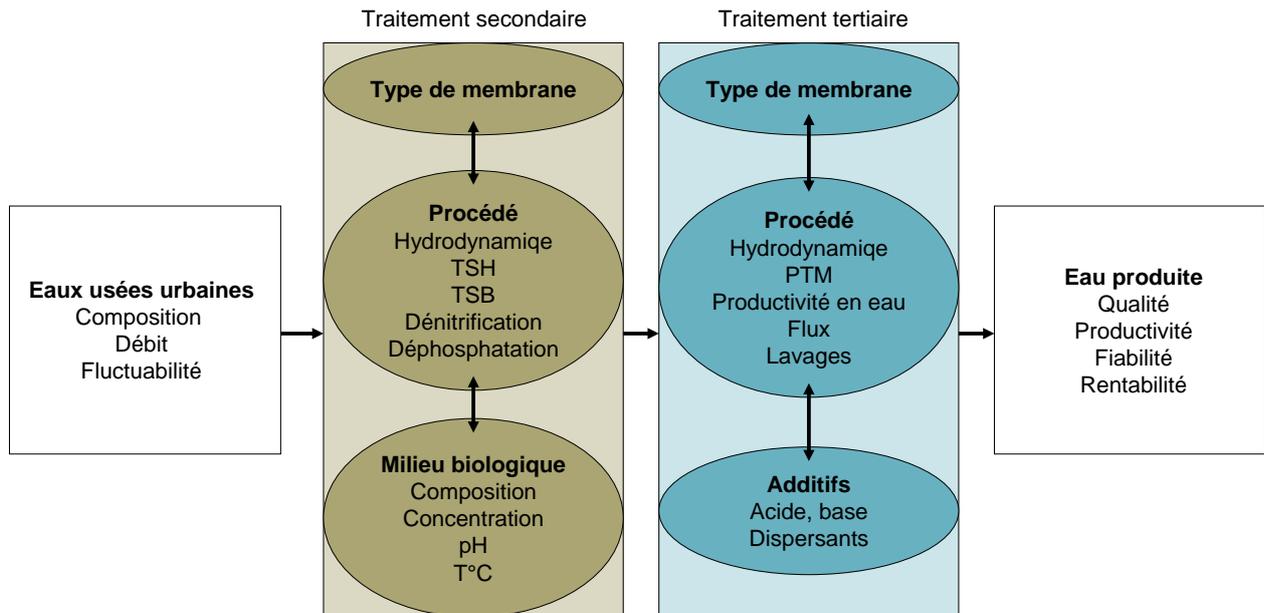


Figure 0-2 : Divers paramètres mis en jeu lors de traitement de REUSE

- Quel est le devenir des micropolluants et microorganismes tout au long de la chaîne de traitement ?

Pour répondre à cette question, il faudra évaluer les performances de rétention des micropolluants par la NF et l'OI, les performances de rétention des microorganismes et micropolluants par le couplage procédé BAM+OI à court, moyen et long termes et enfin l'Impact d'un pic de micropolluants sur les performances du couplage procédé secondaire / procédé tertiaire.

- Quelle est la filière la plus prometteuse entre BAC-UF+NF/OI ou BAM+NF/OI ?
 - o Quel est le traitement le plus efficace entre BAC-UF et BAM en considérant son couplage avec l'OI ou la NF?
 - o Est-ce que la Nanofiltration permet d'atteindre la qualité d'effluent requise par la DCE avec les mêmes degrés de performance que l'osmose inverse en termes de colmatage ?

Pour répondre à ces questions, un consortium constitué d'un traiteur d'eau qu'est SAUR, d'un laboratoire spécialisé dans l'analyse de la qualité de l'eau EAUX de PARIS, le Cemagref de Bordeaux qui a entre autre une expérience sur le suivi des BAM et le Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes biologiques et Procédés de l'INSA de Toulouse a travaillé dans le cadre d'un projet ANR-PRECCOD intitulé REEBiM (Réutilisation des Eaux usées Epurées par association de procédés Biologiques et Membranaires).

Le mémoire présenté ici synthétise la contribution du LISBP à cette étude et se structure en cinq parties :

- La première partie traite de l'état de l'art des traitements secondaires (BAM et BAC+UF) et des traitements tertiaires (NF et OI) dans le cadre de la réutilisation des eaux usées urbaines.
- La seconde partie décrit le matériel et les méthodes utilisées lors de cette étude (méthodes analytiques, types de membrane, cellule de filtration, pilote couplant procédé secondaire et tertiaire).
- La troisième partie a pour objectif de déterminer les performances de rétention et les mécanismes de colmatage de diverses membranes d'osmose inverse (OI) et de nanofiltration (NF) à partir d'effluents secondaires réels provenant des filières « Bioréacteur à membranes » et « Boues activées classiques+UF ».
- La quatrième partie étudie à l'aide d'un pilote en continu couplant traitement secondaire (BAM) et traitement tertiaire (OI), les performances de rétentions et de colmatage de la filière de réutilisation. L'impact de divers paramètres de fonctionnement du BAM et de l'OI sur les performances de filtration des ces mêmes procédés sera ainsi étudié à partir d'un effluent d'alimentation réel et sur une période significative.
- Enfin, le cinquième chapitre est consacré à l'étude :
 - o des capacités de rétentions en micropolluants et microorganismes des membranes d'OI et de NF sélectionnées à partir de solutions synthétiques dopées à des concentrations représentatives de celles mesurées dans des effluents secondaires réels ;
 - o de la rétention en micropolluants et microorganismes du couplage BAM-OI dans des conditions opératoires maîtrisées ;
 - o des performances en termes de colmatage et de rétention du couplage BAM-OI dans des conditions de stress chimique provoqué par un pic de micropolluants. L'impact de ce pic sur le comportement de la biomasse du BAM, sur le colmatage du BAM et sur les rétentions et le colmatage de l'OI sera étudié.

Chapitre I Etude bibliographique

I.1 Problématique de la réutilisation des eaux usées urbaines

Les principaux objectifs du traitement des eaux usées urbaines sont de traiter les déchets, les huiles, et les graisses, de séparer de l'eau les matières organiques et inorganiques décantables, d'éliminer les composés ammoniacés et phosphorés et enfin de transformer la boue obtenue en une boue stable. Dans le but de réutiliser les eaux traitées, il faut, en plus de ces objectifs, satisfaire à des conditions plus draconiennes pour éliminer certaines molécules organiques et inorganiques ainsi que des microorganismes nocifs pour les consommateurs (humains et animaux) et pour l'environnement. Chaque projet de réutilisation des eaux usées (REUSE) demande de bien identifier l'objectif recherché (potabilisation, recharge de nappes, irrigation...) pour choisir la filière de traitement adéquate en accord avec la législation. Trois points majeurs doivent être pris en compte : la santé publique (rétention des micropolluants, microorganismes), la performance du procédé et l'acceptation de la filière par la communauté (couleur, odeur,...) (de Koning et al., 2008, Sonune and Ghate, 2004).

Cette partie présente la qualité des eaux usées domestiques, le contexte de la réutilisation de ces eaux et la législation en France, et enfin des procédés conventionnellement utilisés pour éliminer les composés indésirables.

I.1.1 Qualité des eaux usées domestiques

I.1.1.1 Caractéristiques globales

Les eaux usées domestiques sont composées d'eaux noires (toilettes principalement), d'eaux grises (eaux provenant des lave-vaisselles, des machines à laver, des baignoires), d'eaux de pluie et parfois d'eaux usées d'origine industrielle. La Figure I-1 présente les différents composés (liste non exhaustive) présents dans les eaux usées domestiques suivant leur taille et leur masse molaire approximative. Des déchets à forte demande en oxygène, des microbes pathogènes, des produits chimiques organiques et inorganiques, des minéraux et des sédiments par exemples sont souvent répertoriés dans ces effluents. Ils sont donc de compositions très variées et dépendent notamment de la situation géographique de la station d'épuration (proche d'une zone commerciale, d'une grande ville, en campagne...) et de la période de l'année (température, pluviométrie...).

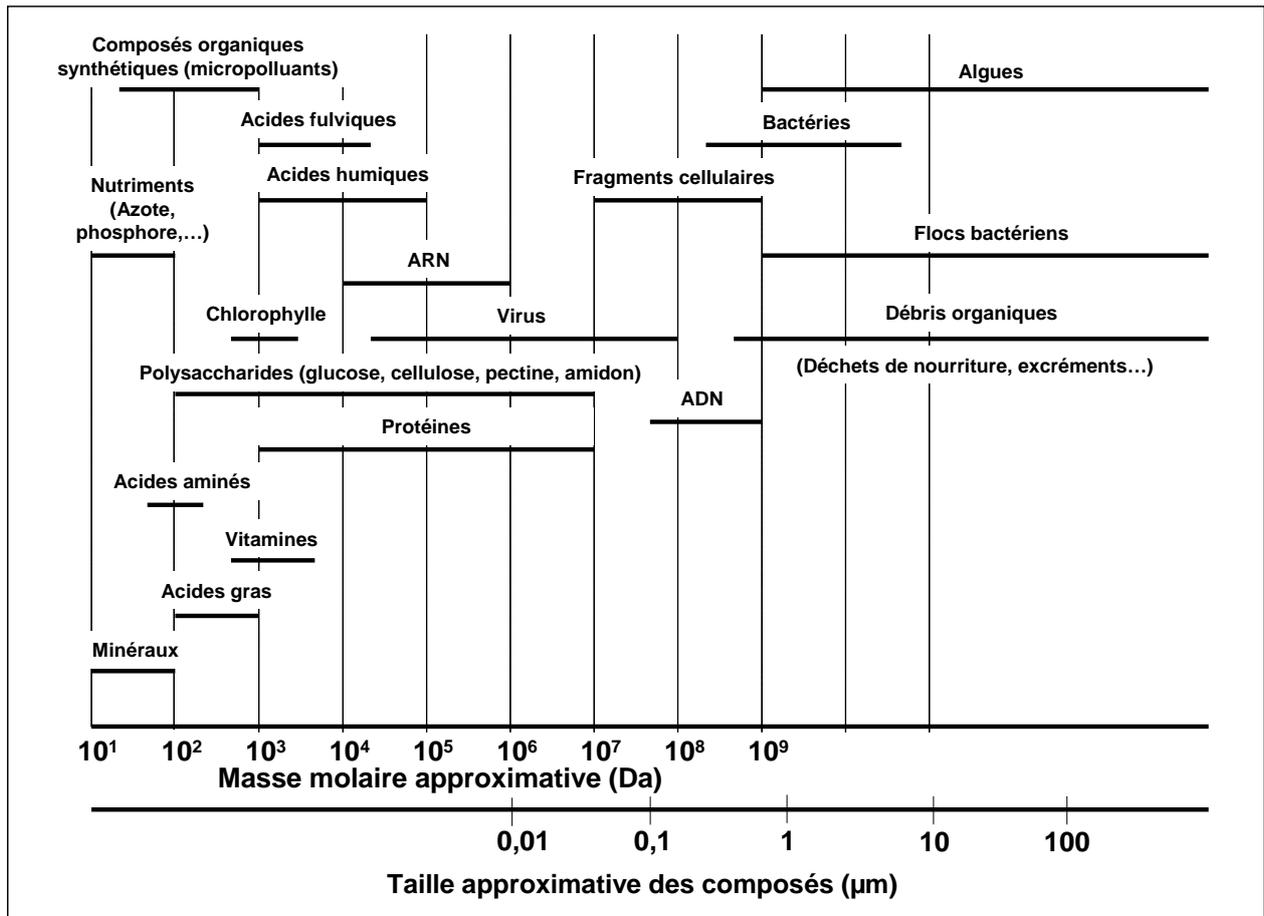


Figure I-1: Composition des eaux usées domestiques (source Wastewater Engineering, Metcalf&Eddy)

Certaines de ces substances sont dangereuses, persistantes, bioaccumulables et peuvent provoquer une intoxication en perturbant certaines fonctions vitales, pouvant aller jusqu'à la mort. Les agents actifs provenant de l'industrie pharmaceutique (PhAC), les perturbateurs endocriniens (EDC), les pesticides, les hydrocarbures aromatiques polycycliques et les métaux sont ainsi les principales cibles de la recherche sur le traitement des eaux usées. Néanmoins ces produits sont très rarement présents en grande quantité dans les eaux recyclées (de l'ordre de quelques ng.L⁻¹) et ne causent pas d'effets immédiats sur la santé mais leur caractère rémanent pourrait obliger à réduire leur quantité, voire à les éradiquer.

Les procédés de traitements des eaux résiduaires actuellement utilisés doivent donc être réévalués, en prenant en compte ces substances et leur capacité d'élimination.

I.1.1.2 Les micropolluants organiques

Les micropolluants organiques sont nombreux et variés. Ce sont par définition des molécules de faible masse molaire (inférieur à quelques centaines de grammes par mole). La nature et le niveau de leur concentration dans les eaux usées dépendent de la nature de l'effluent. Ils proviennent de l'utilisation domestique de détergents, pesticides, solvants, médicaments...mais aussi des eaux pluviales (eaux de ruissellement sur les terres agricoles, sur le réseau routier, etc). Ils peuvent aussi provenir de rejets industriels quand ceux-ci sont déversés dans les égouts. Les principaux micropolluants organiques sont décrits dans les paragraphes suivants.

Les perturbateurs endocriniens

Les substances perturbatrices du système endocrinien sont définies par l'Union Européenne comme des substances ayant des effets néfastes sur la santé d'un organisme sain ou de sa progéniture en modifiant ses fonctions endocriniennes. Ces substances sont depuis quelques années un sujet de préoccupation majeur de la part de la communauté scientifique nationale et internationale en raison de la corrélation avérée entre l'exposition du milieu à ces substances et des effets notables tels que la féminisation de population de poissons ou de batraciens [International Programme on Chemical Safety, IPCS, 2002]. Les perturbateurs endocriniens appartiennent à des familles chimiques très diverses et possèdent des activités endocriniennes toutes aussi variées ; ils sont souvent divisés en deux classes :

- Les substances endocrines proprement dites : les hormones, synthétiques ou naturelles et leurs proches dérivés.
- Les molécules n'ayant pas ou peu de similitudes structurales avec les cibles naturelles des organes endocriniens. C'est le cas notamment des pesticides (pesticides organochlorés, polychlorobiphényles, dérivés phénoliques) (Ahel et al., 1994, Heemken et al., 2001), des alkylphénols, des plastiques, du bisphénol A...

Les pesticides

Les pesticides, ou composés phytosanitaires, recouvrent un grand nombre de familles chimiques et de nombreuses propriétés insecticides, herbicides ou fongicides. L'annexe X de la DCE (cf partie I.1.2) mentionne particulièrement les triazines ainsi que leurs métabolites. Ce sont des herbicides organo-azotés apparus vers 1950 dans le domaine de l'agriculture. Elles font partie des plus anciennes familles de pesticides et des plus utilisées des molécules encore autorisées. Bien que certaines aient été interdites plus ou moins récemment (en France, les usages de l'atrazine, de la terbutylazine, du diuron sont interdits respectivement depuis 2001, 2003 et 2008), les niveaux de contamination de certaines eaux restent élevés du fait de la rémanence de ces produits, notamment dans les sols. Une baisse des niveaux de contamination par l'atrazine mais une augmentation des

niveaux de contamination par ses principaux métabolites (déséthylatrazine et déisopropylatrazine) est observée.

Les herbicides acides tels que le Propiconazole et le Diflufenicanil sont aussi analysés dans un certain nombre de départements français dans le cadre du contrôle sanitaire, dans les eaux brutes et dans les eaux traitées destinées à la consommation humaine.

Les résidus médicamenteux

Les résidus médicamenteux sont également une source de préoccupation pour la communauté scientifique (Joyeux, 2006). En effet, bien que ces substances soient retrouvées dans les milieux hydriques à des concentrations très faibles inférieures à 1µg/L (Halling-Sørensen et al., 1998, Stumpf et al., 1999) elles apparaissent néanmoins suffisantes pour pouvoir engendrer des effets néfastes du fait de leur forte activité biologique intrinsèque. Certaines molécules requièrent une attention particulière en raison de (i) leur rejet en continu qui confère un caractère persistant même aux molécules les plus rapidement dégradées dans le milieu, (ii) leur faible biodégradabilité ou de leur hydrophobicité élevée qui se traduisent par une persistance prolongée dans les milieux hydriques (iii) du peu d'information disponible sur leur niveau d'émission, leur transformation dans les filières de traitement et leur impact dans les milieux.

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques

La présence d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) dans les eaux usées est en grande partie due à la combustion de bois et de charbon dans les secteurs résidentiel et tertiaire. D'autres rejets importants sont dus au transport automobile (surtout diesel) et à l'industrie (raffineries, dépôts d'hydrocarbures, cokerie et métallurgie, traitement des déchets, industrie du caoutchouc, chimie, etc.). Cette contamination des eaux a lieu par le biais du ruissellement d'eaux en provenance de zones urbaines ou industrielles ou par celui de dépôts atmosphériques. D'autres sources de présence dans les eaux sont les rejets industriels directement dans les eaux (les huiles usagées par exemple).

Dans l'eau, les HAPs sont généralement présents en faible concentration du fait de leur faible solubilité. Le caractère lipophile (Log Kow >3,2, cf partie I.3.3.2), des HAPs se traduit par une tendance à se fixer sur les fractions organiques des matières en suspension (MES) et sédiments. Cela explique que la présence des HAPs est très marquée sur les matières en suspension alors qu'elle est peu visible dans la phase aqueuse (Lesage, 2009).

I.1.1.3 Les micropolluants inorganiques

Les métaux présents dans les eaux usées urbaines sont nombreux ; les plus abondants (concentration de l'ordre de quelques µg/l) sont le fer, le zinc, le cuivre et le plomb. Les autres métaux (aluminium, chrome, arsenic, sélénium, mercure, cadmium, molybdène, nickel, etc.) sont présents à l'état de traces. Leur origine est multiple : ils proviennent essentiellement des eaux de ruissellement

des toitures ou des chaussées dans le cas de réseau unitaire, ainsi que de rejets industriels. Les éléments cités dans la littérature comme étant les plus dangereux sont le plomb (Pb), le mercure (Hg), le cadmium (Cd), le nickel (Ni) et l'arsenic (As) (Lavison et Moulin, 2007).

I.1.1.4 Les contaminants pathogènes

La majorité des pathogènes présents dans l'eau sont d'origine entérique. Ils sont issus des excréments d'individus infectés. Les différentes sources de pathogènes provenant de l'eau sont les virus, les bactéries, les protozoaires et les helminthes. Rechercher l'ensemble des germes pathogènes est impossible et trop coûteux car les espèces sont nombreuses. Certaines analyses ne sont réalisables que par des laboratoires hautement spécialisés. Seuls certains groupes de pathogènes ont été retenus comme indicateurs et servent de signal d'alarme en laissant présager la possibilité d'une présence d'autres pathogènes.

Les virus

Les virus sont les plus petits pathogènes présents dans l'eau (taille entre 1 et 300 nm). Un virus isolé est incapable de métabolisme ou de multiplication, il ne peut que se répliquer aux dépens d'une cellule vivante infectée : c'est un parasite absolu. Pour cette raison, ils sont fréquemment associés à des matières organiques et à des particules. Ce sont des pathogènes très virulents qui nécessitent l'ingestion de seulement quelques particules pour causer une infection. Les entérovirus, les virus de l'hépatite A, les calicivirus, les adénovirus, les réovirus, les rotavirus, le coronavirus du SRAS, l'influenza et le papillomavirus sont les représentants principaux des virus dans l'eau.

Les bactéries

Les bactéries sont les plus communs et les plus nombreux micro-organismes pathogènes dans l'eau. La plupart sont entériques, cependant certaines telles que Legionella, Mycobacterium et Leptospira, ne causent pas de gastroentérites. Les bactéries telles que Salmonella peuvent infecter aussi bien les humains que les animaux. Il est donc important d'évaluer le risque de la REUSE sur la faune à proximité. Les indicateurs les plus souvent utilisés sont le dénombrement des bactéries E.Coli et des coliformes totaux.

I.1.2 Contexte et législation de la REUSE

I.1.2.1 Contexte

L'objectif principal de la réutilisation des eaux usées est non seulement de valoriser les eaux usées mais aussi de caractériser comme une nouvelle ressources pour certains usages de l'eau mais également d'assurer l'équilibre du cycle de l'eau et la protection du milieu environnant. Par définition, la réutilisation est une action volontaire et planifiée qui vise la production de quantités complémentaires en eau pour différents usages afin de combler des déficits hydriques.

Les différents objectifs de REUSE sont répertoriés dans le tableau suivant.

Domaine de réutilisation des eaux usées	Exemples d'applications
Irrigation pour l'agriculture	Irrigation de cultures Irrigation de pépinières
Irrigation d'espaces verts	Parcs Cours de golf Zones résidentielles
Réutilisation et recyclage industriel	Refroidissement Alimentation des bouilleurs Eau de procédés
Réalimentation des eaux souterraines	Contrôle de la contamination en sel des nappes souterraines Réapprovisionnement en eau
Réutilisation bénéfiques pour l'environnement	Etangs et lacs Débit des cours d'eau Aquaculture
Utilisation urbaine de non-potabilisation	Protection incendie Air conditionnée Eau de toilettes
Utilisation pour potabilisation	Mélange dans des réservoirs existants Injection dans le réseau d'eau potable

Tableau I-1 : Les différents domaines d'application des eaux usées (Wintgens et al., 2005)

La réutilisation des eaux usées est très répandue dans les régions du monde affectées par des pénuries d'eau. Elle est, par exemple, très développée aux Etats-Unis, mais aussi en Asie et dans les pays du Golfe Persique. Le bassin méditerranéen est aussi l'une des régions du Monde où la réutilisation agricole des eaux usées urbaines est la plus pratiquée (Israël, Tunisie, Chypre, Espagne et Italie pour citer les plus actifs).

La France a généralement un climat humide et tempéré et est donc riche en ressources en eaux douces (eaux souterraines, rivières, lacs, fleuves). Ce n'est que récemment que des projets de réutilisation des eaux se développent suite à une détérioration des ressources en eau. En effet, il faut recourir à des ressources de plus en plus lointaines pour satisfaire les besoins croissants de la population. Les premiers projets datent des années 1940 avec l'irrigation de certaines cultures autour de Paris avec des eaux usées traitées par de simples étapes de dégrillage et décantation. Le

développement de l'agriculture intensive utilisant de grosses quantités d'engrais et d'eau, les périodes de sécheresse et les périodes pluvieuses insuffisantes pour assurer le renouvellement des nappes phréatiques dans les régions de l'ouest de la France notamment, forcent le gouvernement à commencer à imposer des restrictions de consommation d'eau d'où l'importance croissante accordée à sa réutilisation même si pour l'instant elle ne se limite qu'à l'irrigation (Angelakis et al., 1999).

I.1.2.2 Législation française

Législation actuelle

Dans les années 1990, malgré le développement insuffisant des techniques de réutilisation des eaux, le ministère de la santé, suite à des recommandations de l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé) en 1989, a élaboré une première réglementation concernant l'irrigation à partir du recyclage d'eaux usées. Cela a abouti à l'avis du conseil supérieur d'hygiène publique de France (CSHPF) et au décret de 1994 qui définissent le cadre de la réutilisation des eaux usées pour l'irrigation des cultures et des espaces verts.

Ces articles ont été ensuite complétés et enrichis par les textes juridiques suivants :

- L'article R211-23 du code de l'environnement : les eaux usées peuvent, après épuration, être utilisées à des fins agronomiques ou agricoles, par arrosage ou par irrigation, sous réserve que leurs caractéristiques et leurs modalités d'emploi soient compatibles avec les exigences de protection de la santé publique et de l'environnement.
- L'arrêté du 22 juin 2007 (article 10) : dans le cas où le rejet des effluents traités dans les eaux superficielles n'est pas possible, les effluents traités peuvent être soit éliminés par infiltration dans le sol, si le sol est apte à ce mode d'élimination, soit réutilisés pour l'arrosage des espaces verts ou l'irrigation des cultures, conformément aux dispositions définies par l'arrêté.
- L'article 24 du décret n° 94-469 du 3 juin 1994 puis celui plus récent du 2 août 2010 ont fondé le statut réglementaire de la réutilisation des eaux usées urbaines. Les eaux usées peuvent, après épuration, être utilisées à des fins d'arrosage ou d'irrigation, sous réserve que leurs caractéristiques soient compatibles avec les exigences de protection de la santé publique et de l'environnement. Seules les réutilisations pour l'irrigation et l'arrosage sont prises en compte. Les recommandations du CSHPF visent à protéger la santé du personnel placé au contact des eaux usées, du consommateur des produits cultivés et de la population vivant au voisinage des zones d'irrigation. Toutes requêtes d'installation de procédés de réutilisation des eaux usées doivent contenir des informations sur la nature et la quantité des composés présents dans l'eau usée à traiter, une analyse des matières en suspensions, de la DBO5, de la DCO, de l'azote total, des métaux lourds et de

certains composés organiques et enfin une analyse de la boue en sortie de traitement.

Tous ces articles et décrets ont pour objectifs de réglementer les applications liées à l'irrigation et à l'agriculture mais ne permettent pas de définir un cadre réglementaire pour la réutilisation des eaux usées pour des usages domestiques.

Néanmoins, les progrès technologiques du métier de l'eau permettent de produire une eau de très bonne qualité, même à partir des eaux usées. De nombreuses études ont conclu à l'absence d'objection pertinente à la réutilisation des eaux résiduaires correctement traitées à des fins de consommation humaine (Lazarova, 1998). Toutefois, les principales contraintes pour ce type d'usage sont psychologiques et culturelles associées à la perception de l'eau usée comme dangereuse et malsaine. De ce fait, la tendance principale dans le monde est l'usage indirect, après un séjour temporaire de l'eau usée traitée dans le milieu naturel. En fonction de la destination de l'eau réutilisée, ce type de réutilisation peut être classée soit dans la catégorie de réutilisation potable, soit pour des usages non potables. Dans le premier cas, il faut souligner l'impact psychologique très positif de ce détour par le milieu naturel qui permet à l'eau destinée à la réutilisation de perdre son identité d'eau usée.

Législation future de la REUSE

Deux textes réglementaires relatifs au code de la santé publique, ne mentionnant pas spécifiquement la REUSE, imposent des critères de qualité des eaux de consommation humaine et sélectionnent des indicateurs inorganiques et organiques qui seront probablement repris dans une future réglementation de la REUSE pour des usages domestiques.

Le premier texte de référence est la directive cadre européenne (DCE, décision n° 2455/2001/CE du 20 novembre 2001, annexe 1.1). Elle donne la priorité à la protection de l'environnement, en demandant de veiller à la non-dégradation de la qualité des eaux et d'atteindre d'ici 2015 un bon état général tant pour les eaux souterraines que pour les eaux superficielles, y compris les eaux côtières. Elle impose d'améliorer la qualité chimique des eaux, notamment en réduisant progressivement les rejets de substances "prioritaires" ; les rejets devant être supprimés dans 20 ans pour les substances « prioritaires dangereuses ». En application de la directive cadre, une première liste de 33 substances a été adoptée. Elle comprend notamment des métaux, des pesticides, des hydrocarbures, qui sont énumérés dans le Tableau I-2. Suit un extrait de ce texte mettant en évidence les enjeux futurs du traitement des eaux usées :

« La directive 2000/60/CE prévoit l'adoption de mesures spécifiques au niveau communautaire contre la pollution des eaux par certains polluants ou groupes de polluants présentant un risque significatif pour ou via l'environnement aquatique, notamment des risques auxquels sont exposées les eaux utilisées pour le captage d'eau potable. Ces mesures visent à réduire progressivement, et, pour les substances dangereuses prioritaires définies à l'article 2, point 30, deuxième phrase, de la

directive 2000/60/CE, à arrêter ou supprimer progressivement les rejets, émissions et pertes dans un délai de 20 ans à compter de l'adoption de ces mesures au niveau communautaire dans le but ultime, tel que défini dans le contexte de la réalisation des objectifs des accords internationaux pertinents, de parvenir à des concentrations dans l'environnement marin proches des valeurs de fond pour les substances présentes dans la nature et proches de zéro pour les substances synthétiques produites par l'homme. En vue de l'adoption de ces mesures, il est nécessaire d'établir une liste des substances prioritaires, incluant les substances prioritaires dangereuses, qui deviendra l'annexe X de la directive 2000/60/CE. La liste a été préparée en prenant en compte les recommandations contenues dans l'article 16, paragraphe 5, de la directive 2000/60/CE. »

Référence substance	Numéro CAS	Numéro UE	Nom de la substance prioritaire
(1)	15972-60-8	240-110-8	Alachlore
(2)	120-12-7	204-371-1	Anthracène
(3)	1912-24-9	217-617-8	Atrazine
(4)	71-43-2	200-753-7	Benzène
(5)	-	-	Diphényléthers bromés
(6)	7440-43-9	231-152-8	Cadmium et ses composés
(7)	85535-84-8	287-476-5	C ₁₀₋₁₃ -chloroalcanes
(8)	470-90-6	207-432-0	Chlorfenviphos
(9)	2921-88-2	220-864-4	Chlorpyrifos
(10)	107-06-2	203-458-1	1,2-Dichloroéthane
(11)	75-09-2	200-838-9	Dichlorométhane
(12)	117-81-7	204-211-0	Di(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP)
(13)	330-54-1	206-354-4	Diuron
(14)	115-29-7	204-079-4	Endosulfan
	959-98-8	-	(alpha-endosulfan)
(15)	206-44-0	205-912-4	Fluoranthène
(16)	118-74-1	204-273-9	Hexachlorobenzène
(17)	87-68-3	201-765-5	Hexachlorobutadiène
(18)	608-73-1	210-158-9	Hexachlorocyclohexane
	58-89-9	200-401-2	(gamma-isomère, Lindane)
(19)	34123-59-6	251-835-4	Isoproturon
(20)	7439-92-1	231-100-4	Plomb et ses composés
(21)	7439-97-6	231-106-7	Mercure et ses composés
(22)	91-20-3	202-049-5	Naphtalène
(23)	7440-02-0	231-111-4	Nickel et ses composés
(24)	25154-52-3	246-672-0	Nonylphénols
	104-40-5	203-199-4	(4-(para)-nonylphénol)
(25)	1806-26-4	217-302-5	Octylphénols
	140-66-9	-	(para-tert-octylphénol)
(26)	608-93-5	210-172-5	Pentachlorobenzène
(27)	87-86-5	201-778-6	Pentachlorophénol

	-	-	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
	50-32-8	200-028-5	(Benzo(a)pyrène)
(28)	205-99-2	205-911-9	(Benzo(b)fluoranthène)
	191-24-2	205-883-8	(Benzo(g,h,i)perylène)
	207-08-9	205-916-6	(Benzo(k)fluoranthène)
	193-39-5	205-893-2	(Indenol(1,2,3-cd)pyrène)
(29)	122-34-9	204-535-2	Simazine
(30)	688-73-3	211-704-4	Composés du tributylétain
	36643-28-4	-	(Tributylétain-cation)
(31)	12002-48-1	234-413-4	Trichlorobenzène
	120-82-1	204-428-0	(1,2,4-Trichlorobenzène)
(32)	67-66-3	200-663-8	Trichlorométhane (Chloroforme)
(33)	1582-09-8	216-428-8	Trifluraline

Lorsqu'un groupe de substances est retenu, un représentant typique de ce groupe est mentionné à titre de paramètre indicatif (entre parenthèses et sans numéro). Les contrôles sont ciblés sur ces substances types, sans exclure la possibilité de rajouter d'autres représentants, si nécessaire.

Tableau I-2 : Liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau (cf 'annexe X de la directive 2000/60/CE)

Le second texte de référence émane du ministère de la santé et des solidarités. Il s'agit de l'arrêté du 11 janvier 2007 (cf Annexe 1.2) qui fixe la nature des paramètres ainsi que les limites et références de qualité associées pour des eaux brutes et des eaux douces superficielles destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du code de la santé publique. Ce second texte de référence propose un nombre d'indicateurs chimiques plus élevé que dans le cas de l'annexe X de la DCE. Il met en évidence qu'à ce jour, la réutilisation d'eau usée urbaine à des usages domestiques n'est pas légale puisque cet article impose non seulement des limites sur l'eau produite (Annexe 1.2) (limites qui peuvent être atteinte avec le procédé adéquat) mais aussi des limites sur la qualité des eaux brutes à traiter (Annexe 1.2). Dans l'annexe 1.2, les indicateurs tels que l'ammonium, le carbone organique total et Escherichia Coli doivent être de concentrations inférieures respectivement à 4 mg.L^{-1} , 10 mg.L^{-1} et $20000 \text{ cfu.100mL}^{-1}$ ce qui ne peut vraisemblablement pas être garanti dans une eau usée urbaine.

Un des objectifs de ce manuscrit sera donc de mettre en évidence qu'à partir d'un procédé adéquat, toutes les limites fixées sur la qualité des eaux de consommation domestiques peuvent être atteintes quelle que soit la qualité de l'eau usée urbaine ce qui aidera à une future législation française sur la réutilisation d'eau usée urbaine à usage domestique.

I.1.3 Les procédés de traitement conventionnels

Comme présenté dans la partie I.1.1, les eaux usées domestiques sont composées de molécules, de colloïdes, de particules, biodégradables ou non, de taille et de poids moléculaires très variés. De plus, la composition de l'effluent peut varier de manière très importante d'un site à l'autre. Les procédés de REUSE doivent donc être robustes, fiables et rentables pour que leur utilisation se démocratise et devienne complémentaire des traitements de dessalement de l'eau de mer et des eaux de surface.

I.1.3.1 Les polluants à éliminer suivant l'application

En fonction des besoins spécifiques de la réutilisation, plusieurs niveaux de traitement peuvent être exigés. La Figure I-2 présente les composés à éliminer suivant l'objectif de réutilisation.

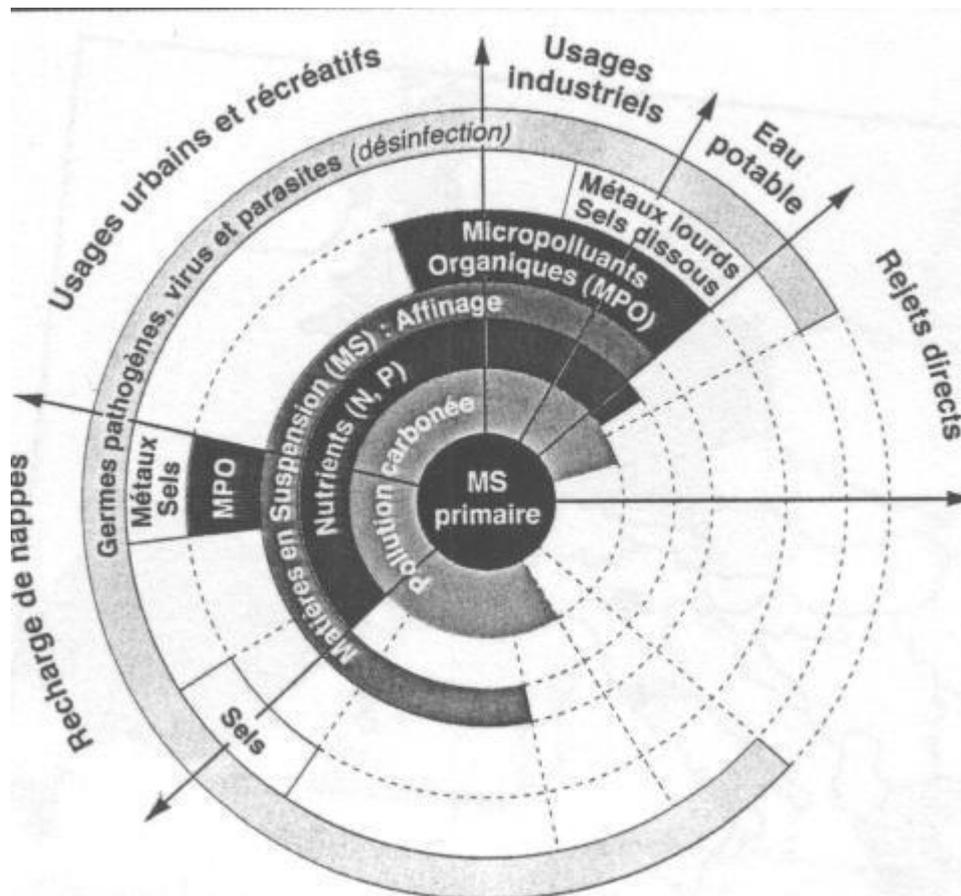


Figure I-2: Niveaux de traitement recommandés pour les différents types de réutilisation des eaux résiduaires urbaines (Lazarova, 1998)

I.1.3.2 Sélection des procédés suivant l'application

Le choix des méthodes de traitement dépend de plusieurs facteurs dont les plus importants sont la qualité de l'effluent, le type de réutilisation, les exigences de qualité. En fonction des conditions locales et des critères technico-économiques, différentes technologies peuvent être envisagées (Tableau I-3).

Mode de réutilisation	Traitement extensif	Traitement intensif
1. Irrigation de cultures bien définies (arbres fruitiers, forêts, prairies)	E.1. Bassins de stabilisation en série ou lagunes aérées, marais ; infiltration-percolation	I.1. Traitement secondaire par boues activées ou filtre biologique avec ou sans désinfection
2. Irrigation de cultures sans restrictions, légumes consommés crus	E.2 Même chose que E.1, avec étapes de désinfection finale réservoirs de stockage	I.2. Même chose que I.1 avec filtration et désinfection
3. Utilisation urbaine pour l'irrigation de parcs, terrains de sport, de terrains de golf	E.3 Même chose que E.2	I.3. Même chose que I.2, l'étape de filtration est recommandée en cas d'accès libre pour le public
4. Restauration de nappes phréatiques	E.4. Même chose que E.2, et filtration dans le sol vers l'aquifère	I.4. Même chose que I.2 avec élimination des nutriments (si nécessaire)
5. Réseaux doubles pour recyclage des eaux grises en immeubles	E.5. Non applicable	I.5. Même chose que I.3 avec filtration sur charbon actif ou filtration sur membrane et désinfection
6. Utilisation directe ou indirecte dans le réseau d'eau potable	E.6. Non applicable	I.6. Traitement secondaire, tertiaire et quaternaire avec charbon actif, filtration sur membrane et désinfection poussée

Tableau I-3 : Modes de traitement recommandés en fonction du type de réutilisation des eaux usées (Lazarova, 1999)

Les techniques extensives telles que le lagunage, l'infiltration-percolation, l'infiltration dans les sols et les aquifères, les zones humides sont bien adaptées aux conditions climatiques des régions tropicales et subtropicales. D'autre part, leur faible coût et l'exploitation relativement facile, leur confèrent des avantages non négligeables pour les pays en voie de développement (Lazarova, 1998).

Les méthodes conventionnelles de traitement des eaux usées sont les plus appropriées pour la production d'une eau de qualité. Elles sont composées de trois étapes principales : les traitements primaires, secondaires et tertiaires. Elles combinent des procédés physiques, chimiques et biologiques. L'objectif du traitement primaire est de retenir les grosses particules présentes dans l'eau usée brute. Celui du traitement secondaire est de séparer les solides en suspension et de biodégrader les composés organiques biodégradables ainsi que d'éliminer les nutriments (azote, phosphore) si besoin. Suite à ces procédés, l'eau doit respecter les conditions nécessaires actuelles à son rejet

dans le milieu naturel. Les procédés tertiaires doivent permettre d'obtenir une eau avec des concentrations en molécules réfractaires au traitement secondaire très faibles voire nulles. Les traitements tertiaires sont principalement représentés par les membranes d'osmose inverse (OI) et de nanofiltration (NF), les résines échangeuses d'ions, l'électrolyse, les procédés d'oxydation avancés et l'adsorption sur charbon actif.

I.1.3.3 Exemples de réalisations industrielles suivant l'application et le procédé sélectionné

La figure suivante (Figure I-3) présente le nombre et la répartition des unités industrielles de REUSE dans le monde suivant le type de réutilisation et les procédés utilisés. Elle met en évidence que pour l'Europe, l'Afrique et l'Océanie, plus de 50% des unités requièrent un traitement tertiaire. Dans la plupart des cas, des membranes sont utilisées (microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration ou osmose inverse).

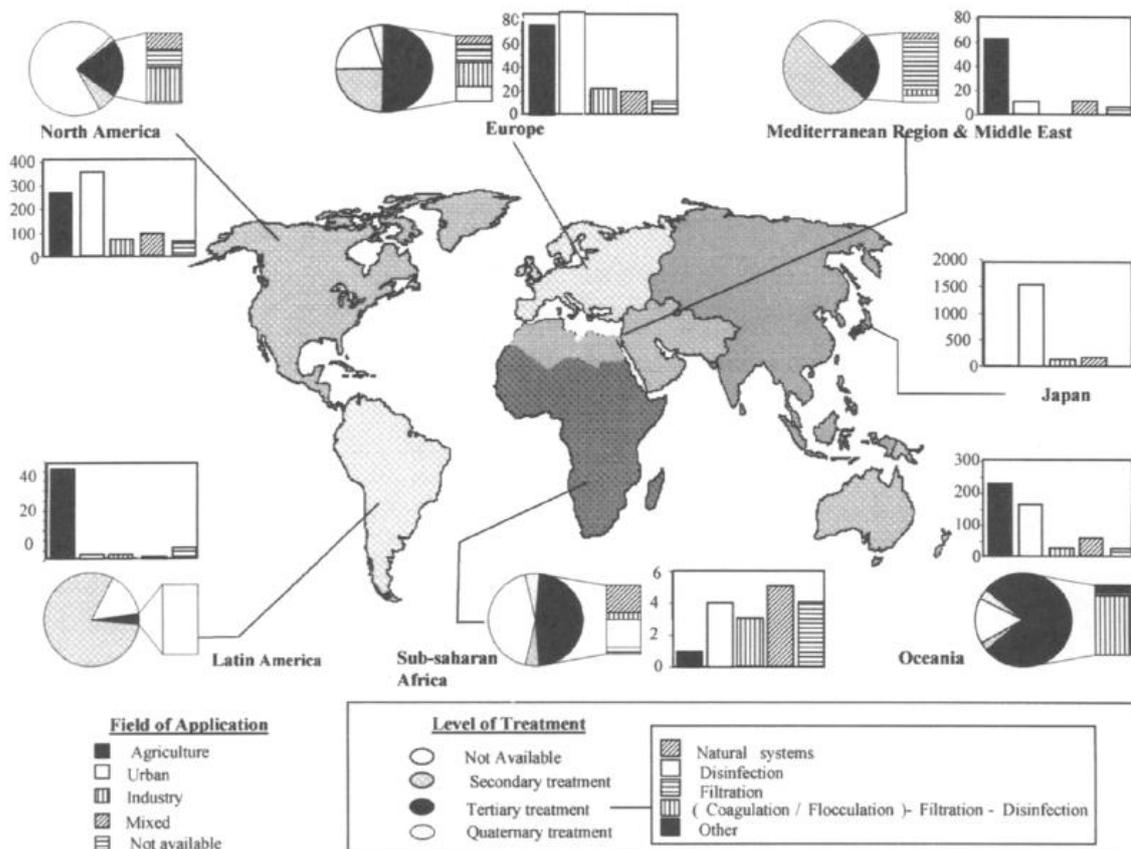


Figure I-3: Nombre de projets de réutilisation des eaux suivant leur objectif et les procédés utilisés (Wintgens et al, 2005)

La Figure I-4 présente les principales réalisations industrielles incluant des procédés membranaires dans le monde. Cette technologie a donc été utilisée aux Etats-Unis, en Espagne, en Belgique, au Royaume-Uni, en France, en Tunisie, à Singapour, en Namibie, en Australie...

Le Tableau I-4 présente une liste non-exhaustive de réalisations d'unités industrielles produisant de l'eau par réutilisation d'eau usée. On notera que certaines installations ont de très grandes capacités de production.

Exemple de réalisation industrielle	Application	Débit	Procédés sélectionnés
Torreele et Wulpen (Belgique)	Restauration des nappes phréatiques	6850 m ³ .j ⁻¹	Effluent secondaire Préfiltration Préchloration Microfiltration Osmose inverse UV
Orange County, Californie, (USA)	Restauration des nappes phréatiques	Objectif 500000 m ³ .j ⁻¹	Effluent secondaire Microfiltration Osmose inverse Oxydation avancée (H ₂ O ₂ + UV)
Sydney, parc Olympique (Australie)	Irrigation Fontaines Usages domestiques	7500 m ³ .j ⁻¹	SBR UV Microfiltration Osmose inverse Chlorination Déchlorination
Illawarra, Wollongong (Australie)	Irrigation Usages domestiques	20000 m ³ .j ⁻¹ .	Effluent secondaire Microfiltration Osmose inverse
Japon	Usages domestiques (eaux grises)	-	Bioréacteur à membranes
Singapour, NEWater Project	Potabilisation indirecte	91000 m ³ .j ⁻¹	Effluent secondaire Microfiltration Osmose inverse
Windhoek (Namibie)	Potabilisation directe	21000 m ³ .j ⁻¹	Coagulation/Floculation Flotation Filtration sur sable Charbon actif +Ozonation + Ultrafiltration Désinfection

Tableau I-4 : Exemples de réalisations industrielles de production d'eau de qualité à partir d'eau usée domestique

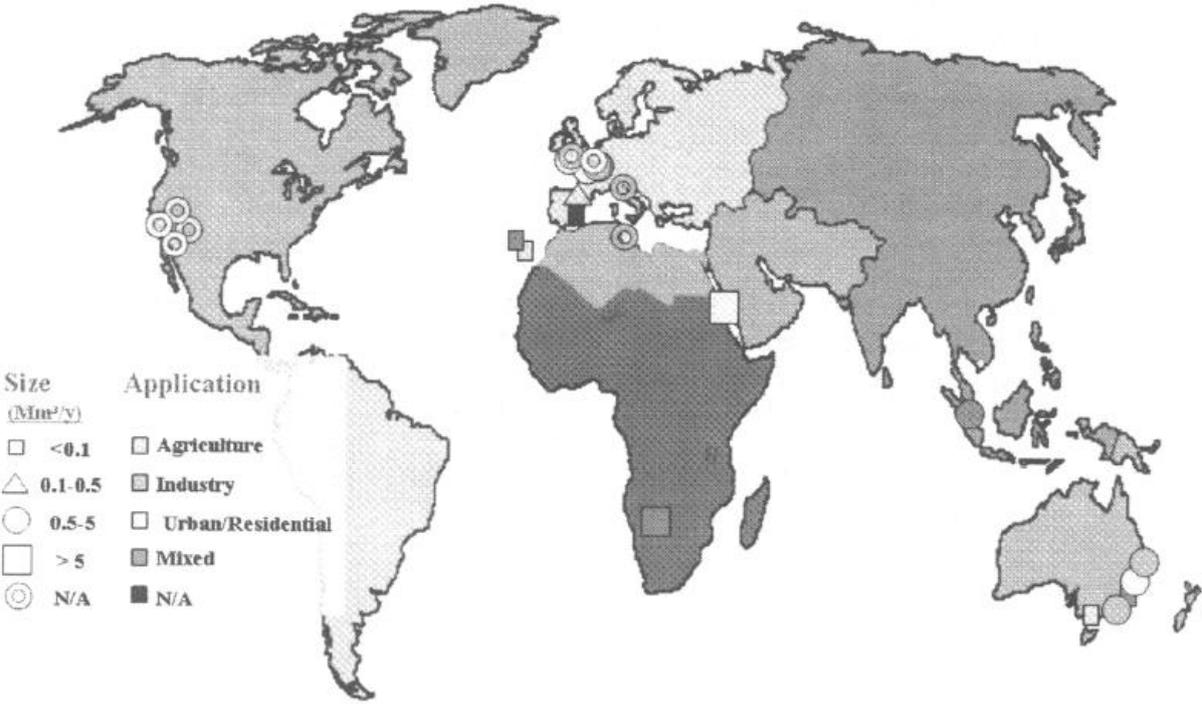


Figure I-4: Unités industrielles de réutilisation des eaux usées utilisant des membranes (Wintgens et al, 2005)

I.2 Performances des traitements secondaires BAM et BAC

La majeure partie des réalisations industrielles à ce jour sont composés d'un bioréacteur à boues activées conventionnelles puis d'un traitement de microfiltration ou ultrafiltration et d'un procédé tertiaire. Les parties suivantes s'intéresseront donc à décrire les procédés secondaires BAM et BAC-UF et leurs performances. Une attention toute particulière sera portée sur leur comportement en présence de micropolluants (rétentions, composition du perméat notamment).

Les mécanismes de rétention et de colmatage des procédés tertiaires de NF et d'OI lors de la filtration d'effluents secondaires seront ensuite développés en présence ou non de micropolluants.

I.2.1 Procédé à boues activées classique (BAC)

Les procédés à boues activées sont actuellement les procédés d'épuration biologique les plus utilisés pour le traitement des eaux usées domestiques. Ils consistent (i) premièrement à mettre en contact les eaux usées avec un mélange riche en micro-organismes pour dégrader la matière organique en présence d'oxygène nécessaire à l'activité biologique aérobie et (ii) deuxièmement à séparer les floccs biologiques de l'eau traitée par décantation (cf Figure I-5). Ce procédé permet ainsi d'éliminer de la phase liquide une partie des pollutions carbonées, azotées et phosphorées. La dégradation éventuelle du nitrate en diazote peut être réalisée en plaçant les boues en conditions anoxiques (présence de nitrate, absence d'oxygène).

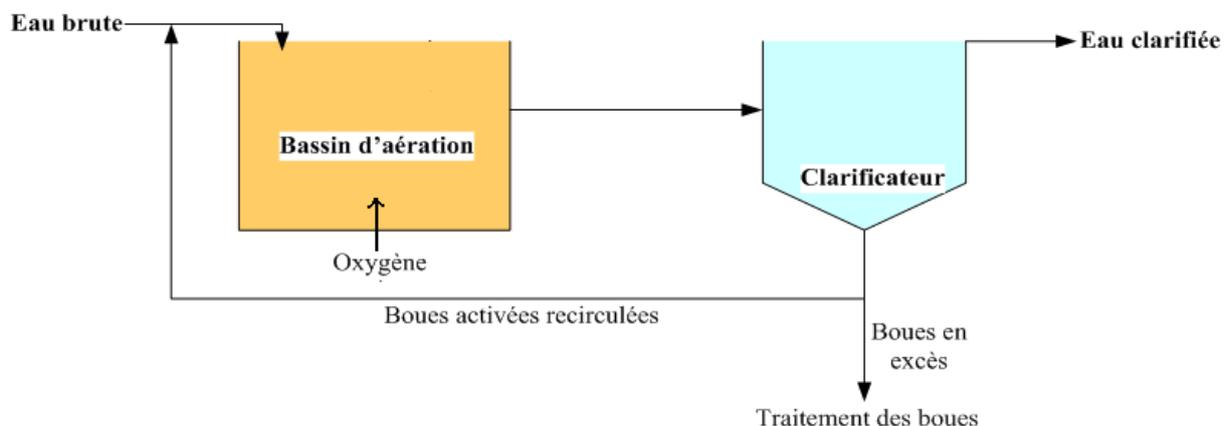


Figure I-5: Schéma explicatif du procédé à boues activées classique

Le procédé de décantation constitue une étape clé et limitante du traitement. En effet, les caractéristiques physiques, chimiques et biologiques de l'effluent conditionnent la capacité des boues activées à décanter. Toutes les matières en suspension ne sont alors pas éliminées puisqu'une clarification ne retient en général que les floccs biologiques supérieurs à environ 50 μm et laisse passer les particules fines et les bactéries libres. C'est pour fiabiliser la séparation solide/liquide qu'il a été envisagé de remplacer l'étape de décantation par une séparation membranaire de type microfiltration ou ultrafiltration.

I.2.2 Procédés membranaires

I.2.2.1 Principe

Les procédés de filtration membranaires (microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration, osmose inverse, dialyse, électrodialyse) permettent de séparer des particules, et/ou des molécules de la phase continue liquide. Le rôle de la membrane est d'agir comme une barrière sélective qui permet le passage de certains composés et qui retient certains autres (cf. Figure I-6). Ses performances dépendent du type de matériau membranaire et de ses propriétés structurales et de charge, de la nature de la force motrice (gradient de pression, de concentration, de température, de potentiel électrique, de pression partielle) et de la configuration du module. Elles sont commercialisées sous forme tubulaire, plane ou de fibre creuse. La phase retenue constitue alors le rétentat (ou concentrât), alors que la phase ayant traversé la membrane s'appelle le perméat (ou filtrat).

Lors de cette étude, nous nous intéresserons spécifiquement aux procédés à gradient de pression tels que la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI).

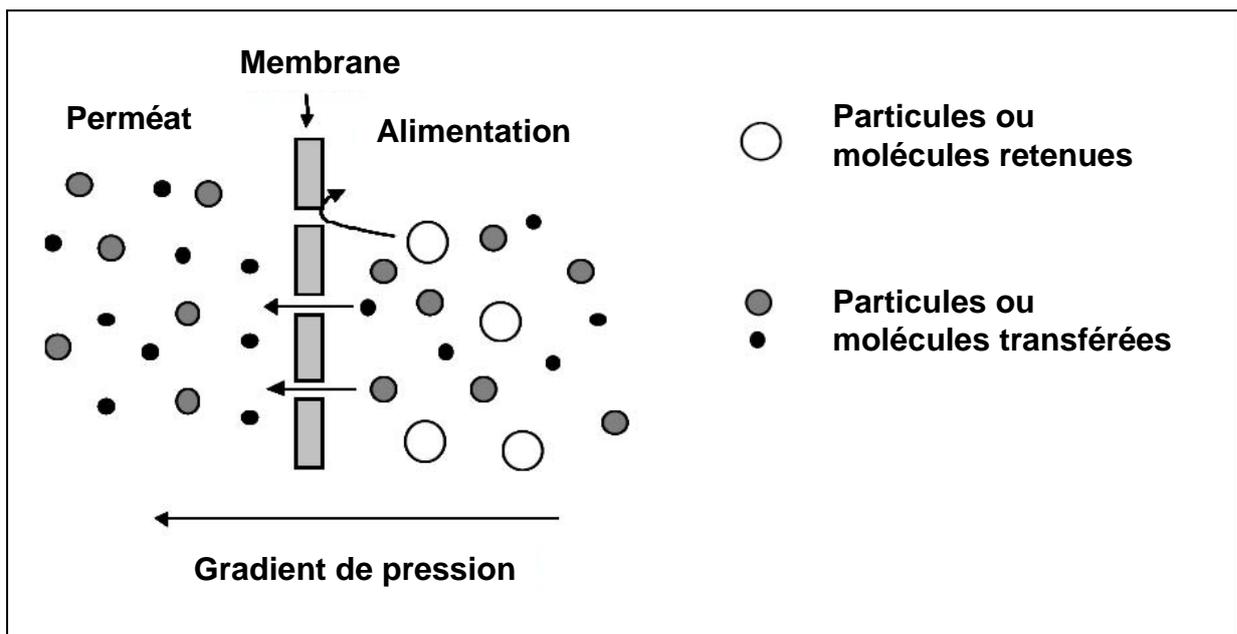


Figure I-6: Schéma du mécanisme de filtration sur membrane poreuse

Les membranes de NF et d'OI sont utilisées pour séparer des molécules de faible poids moléculaire (diamètres de coupure de ces membranes inférieur à 4 kDa). Elles sont, pour la grande majorité, composées de trois couches. Les deux premières couches, servant de support, sont poreuses alors que la couche en contact direct avec la solution à filtrer est une couche semi-perméable. Cette dernière est la couche active de la membrane. Pour les membranes d'OI, les molécules traversent la membrane par diffusion. Pour les membranes de NF, les molécules à séparer sont transférées à travers la couche active par deux mécanismes : diffusion et convection par les pores. Les procédés d'OI et de NF seront décrits en détails dans la partie I.3.

Les procédés de MF (diamètre de coupure > 200 kDa) et d'UF (4 kDa < diamètre de coupure < 200 kDa) sont des membranes poreuses qui retiennent les matières en suspension, les bactéries ainsi que certaines protéines. En revanche, les plus petits composés organiques et minéraux ne sont pas retenus. Le paragraphe suivant (§I.2.3) décrit les éléments clés de suivi de ces types de membrane.

Ces opérations de filtration sont conduites en imposant soit le gradient de pression, soit le flux de perméat et fonctionnent en mode tangentiel ou frontal. Lors de filtrations menées en mode tangentiel, le fluide circule parallèlement à la membrane causant ainsi un cisaillement qui permet de limiter l'accumulation de matière à la surface de la membrane et la polarisation de concentration. Ce mode opératoire permet de produire du perméat de façon continue. En mode frontal, la filtration s'effectue perpendiculairement à la surface de la membrane. Ainsi, toute la matière entrant dans le module de filtration et retenue par la membrane s'accumule à sa surface. Ce mode de fonctionnement nécessite une mise en œuvre séquentielle (succession de filtrations et d'actions de nettoyage).

I.2.2.2 Evaluation des performances de filtration de la MF et de l'UF

Filtration d'une eau propre : résistance de la membrane

La loi de Darcy permet de relier le flux de perméat au gradient de pression appliqué à la membrane aussi appelé pression transmembranaire (PTM) et à la résistance à l'écoulement de perméat.

Dans le cas d'une membrane neuve et d'un liquide non colmatant, la loi de Darcy s'écrit de la façon suivante (équation I-1) :

$$J = \frac{PTM}{\mu \cdot R_m} = Lp_0 \cdot PTM \quad \text{équation I-1}$$

Avec	J_0	le flux à l'eau pure de perméat ($m \cdot s^{-1}$)
	PTM	la pression transmembranaire (Pa)
	μ	la viscosité de l'effluent (Pa.s)
	R_m	la résistance de la membrane (m^{-1})
	Lp_0	la perméabilité de la membrane ($m^3 \cdot s^{-1} \cdot m^{-2} \cdot Pa^{-1}$)

Filtration en cours d'opération : résistances de colmatage

Lors de la filtration d'effluents pollués, l'évolution du flux (filtration à pression constante) ou du gradient de pression appliqué à la membrane (filtration à flux constant) est suivi au cours du temps. La chute de flux ou l'augmentation de PTM observée sont dues à des phénomènes de polarisation de concentration et/ou de colmatage. Ce sont des processus provoquant la perte de performance d'une membrane. Ils représentent une limitation du procédé en termes de compétitivité à cause du coût engendré par une demande croissante en énergie (à flux constant), une augmentation des fréquences de lavages et le remplacement prématuré des membranes.

La polarisation de concentration est liée à l'établissement, au voisinage immédiat de la membrane, d'un gradient de concentration en composés solubles ou colloïdaux retenus par la membrane. L'existence de ce gradient de concentration crée un flux de rétrodiffusion de ces composés de la membrane vers le cœur de la solution qui influence le transfert de matière dans la membrane. Ce phénomène est dit réversible car un simple arrêt de la filtration et une baisse de la PTM élimine instantanément la couche de polarisation.

Le colmatage peut être causé par des phénomènes de dépôt en surface, de blocage des pores et/ou d'adsorption.

Le phénomène de dépôt est dû à l'accumulation à la surface de la membrane de particules, colloïdes et de molécules de taille supérieure à celle des pores de la membrane. Certaines espèces solubles, plus petites que la taille des pores, peuvent aussi précipiter localement en surface ou dans les pores et donc participer à la formation du dépôt. Le dépôt a une perméabilité et un seuil de coupure propres, qui sont souvent différents de ceux de la membrane. Il est alors possible de retenir des particules de dimensions inférieures au seuil de coupure de la membrane.

Le phénomène de blocage des pores est causé par les espèces particulaires ou colloïdales, de diamètre inférieur à celui des pores, qui s'infiltreront dans la structure de la membrane et qui y restent prisonnière ou y précipitent. Le blocage des pores est fonction de la géométrie (taille et forme) des particules et des pores de la membrane ainsi que des conditions hydrodynamiques au voisinage de la membrane.

Enfin, l'adsorption de molécules à la surface de la membrane est due aux interactions physicochimiques entre le matériau membranaire et certaines espèces présentes dans le milieu. L'adsorption peut se produire à la surface du matériau, à l'intérieur des pores de la membrane ou au niveau du gâteau de filtration. Du fait des fortes énergies des liaisons d'adsorption, seuls des lavages chimiques permettent la régénération des membranes colmatées par ce mécanisme. Le colmatage par adsorption est alors défini comme irréversible.

Une des approches possible est de considérer que chacun des mécanismes conduit à une résistance au transfert s'ajoutant à la résistance de la membrane. C'est le modèle des résistances en série (équation I-2)

$$J = \frac{PTM}{\mu \cdot (R_m + R_c)} \quad \text{équation I-2}$$

Avec	J	le flux de perméat dans des conditions données ($L \cdot h^{-1} \cdot m^2$)
	R_c	la résistance due au colmatage (m^{-1})

La résistance due au colmatage (R_c) est alors égale à la somme des résistances induite par les différents phénomènes de colmatage et par la polarisation de concentration (

$$R_c = R_d + R_b + R_a + R_{cp} \quad \text{équation I-3}$$

Avec	R_c	la résistance totale due au colmatage (m^{-1})
	R_d	la résistance due au dépôt en surface (m^{-1})
	R_b	la résistance due au blocage des pores (m^{-1})
	R_a	la résistance due à l'adsorption (m^{-1})
	R_{cp}	la résistance due à la polarisation de concentration (m^{-1})

Pour limiter ces phénomènes de colmatage, il est donc impératif:

- D'évaluer correctement la composition de l'effluent à traiter et de définir les conditions adéquates de prétraitement.
- De maîtriser les conditions opératoires du système de filtration (aération, conditions hydrodynamiques par exemple).
- D'optimiser les fréquences et les types de lavages.

I.2.3 Les bioréacteurs à membranes (BAM)

I.2.3.1 Généralités

Le bioréacteur à membrane (BAM) est le couplage d'un procédé de traitement d'épuration biologique avec une séparation membranaire de microfiltration ou d'ultrafiltration. Le diamètre de coupure de ces membranes conduit à produire un effluent épuré exempt de toutes matières en suspension et en pollutions qui y sont rattachées (bactéries et virus par exemples). C'est donc un avantage majeur à la filière BAC présenté au §I.2.1. Les BAM permettent de retenir les matières en suspension quelles que soient la structure des particules et des floccs biologiques. La qualité de l'effluent est garantie et ne dépend plus de l'étape de séparation comme dans un BAC ce qui permet

d'envisager d'autres modes de fonctionnement de l'étape biologique. Les autres différences entre BAC et BAM seront développées dans la suite de ce chapitre. Deux grandes familles de bioréacteurs à membranes existent : les bioréacteurs à membranes à boucle externe et les bioréacteurs à membranes immergées.

Bioréacteur à membranes à boucle externe (BAME)

Les membranes des BAME (cf Figure I-7) sont situées à l'extérieur du réacteur à boues activées. Les modules sont composés de membranes tubulaires ou planes, organiques ou minérales. Les premiers de ces BAM faisaient appel à une filtration tangentielle interne-externe. C'est-à-dire que la filtration s'effectue de l'intérieur de la membrane vers l'extérieur. La filtration est assurée par une différence de pression entre l'intérieur (côté rétentat) et l'extérieur de la membrane (côté perméat). Le concentrat est recirculé dans le bioréacteur. Une vitesse tangentielle élevée de 1 à 4 m.s⁻¹ et une pression de 2 à 5 bars sont nécessaires pour à la fois produire un flux de perméat de 80 à 130 L.h⁻¹.m² et limiter l'accumulation de matières en surface. Plus récemment, ce sont développés des BAME utilisant des membranes en filtration externe-interne disposées à l'extérieur du bassin d'aération ce qui permet de mieux contrôler les conditions d'aération et facilite les opérations de maintenance des membranes.

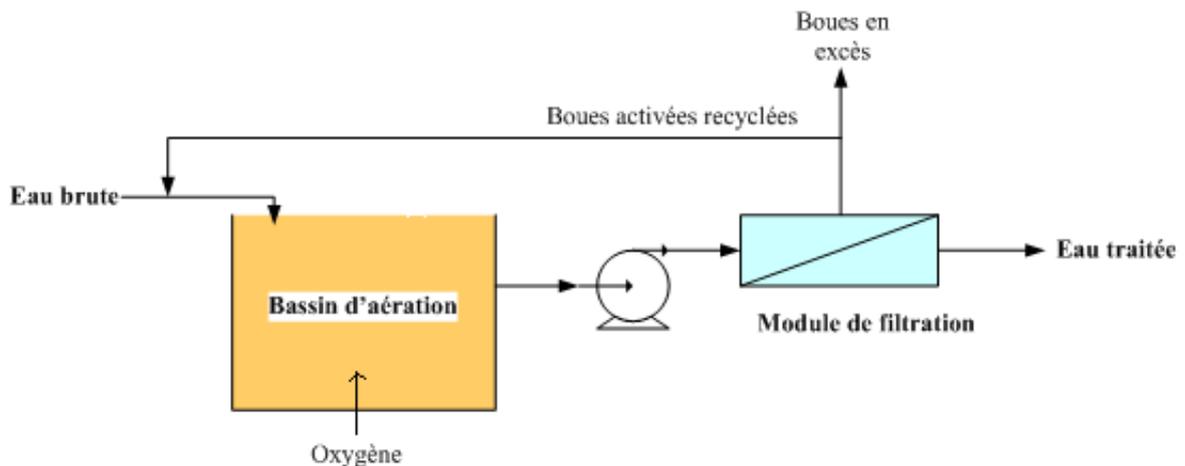


Figure I-7: Schéma explicatif du procédé BAM externe

Bioréacteur à membranes immergées (BAMI)

Les membranes des BAMI (cf Figure I-8) (Yamamoto et al., 1989) sont placées directement au sein de la boue activée. Il s'agit de membranes à fibres creuses ou planes, organiques dites à filtration externe-interne. C'est-à-dire que la filtration s'effectue de l'extérieur de la membrane vers l'intérieur. La pression transmembranaire nécessaire à la filtration est créée soit par l'utilisation d'une pompe de succion, soit par le poids de la colonne d'eau situé au dessus des membranes immergées, soit par la mise sous pression du bioréacteur. Les modules utilisés sont généralement constitués de fibres creuses (par exemple Zenon®) ou de membranes planes (par exemple Kubota®).

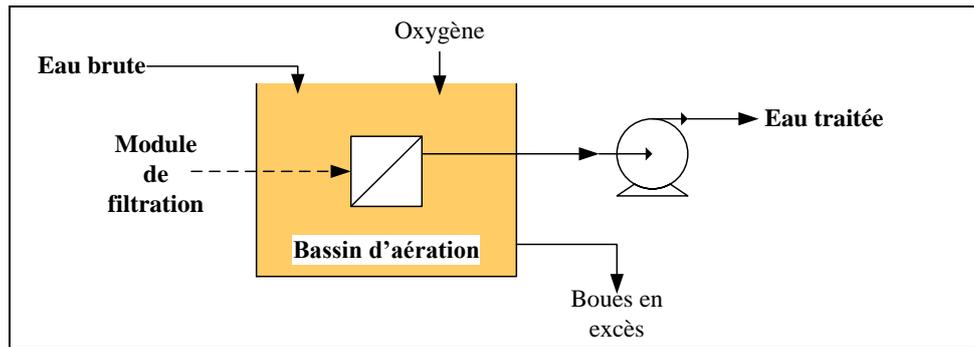


Figure I-8: Schéma explicatif du procédé BAM interne

L'accumulation de matière à la surface des membranes est contrôlée par le cisaillement causé par une aération à grosses bulles et par des phases automatiques de nettoyage. Une aération complémentaire à fines bulles permet d'amener l'oxygène nécessaire à la biomasse. La conception modulaire de ce procédé permet d'envisager la réhabilitation d'installations existantes en immergeant peu à peu des membranes directement dans un bassin d'aération existant. Les flux de filtration sont de l'ordre de 15 à 30 L.h⁻¹.m⁻². La pression de fonctionnement est faible, de l'ordre de 0,2 à 0,5 bars.

I.2.3.2 Spécificités et dynamiques du colmatage des membranes liées au milieu biologique

Composition du milieu biologique

La boue activée est un fluide complexe composé d'éléments variés en taille et en nature dépendant de la composition de l'eau usée domestique à traiter (cf partie I.1.1) :

- des populations diverses de bactéries,
- des macromolécules,
- des ions formant parfois des complexes avec les molécules organiques,
- des petites molécules organiques ou minérales,
- des exopolymères (EPS) et des produits microbiens solubles (PMS)

Le terme de PMS correspond à tous les polymères ayant une origine microbienne et issus d'une dégradation de substrats organiques. Les EPS font référence à tous les polymères présents au sein de la phase liquide quelle que soit leur origine. Par abus de langage, ils sont souvent dits solubles à partir du moment où ils sont présents dans le surnageant des boues.

Les polymères solubles qui sont communément présents dans la plupart des cellules (acides nucléiques, peptidoglycanes et phospholipides) sont dégradables par beaucoup de microorganismes, contrairement aux polymères synthétiques (Hejzlar and Chudoba, 1986). Les EPS constituent pour

certaines traitements la majorité de la matière organique des effluents des procédés de traitement biologique (Chudoba et al., 1986).

Les éléments qui composent les exopolymères des boues peuvent provenir (Dignac, 1998, Urbain, 1992) :

- des composés apportés par les eaux résiduaires : cellulose, acides humiques,
- des métabolites excrétés par les cellules bactériennes au cours de leur croissance (protéines, polysaccharides et lipides),
- des composés intracellulaires libérés lors de la lyse cellulaire.

La composition et la concentration en EPS sont fonctions de plusieurs paramètres tels que les conditions environnementales, les substrats, les populations bactériennes... et sont donc variables dans le temps et d'une station à l'autre.

La masse molaire des EPS est comprise entre 10^3 et 10^8 Daltons (Dignac, 1998). Dans un bioréacteur à membranes, la barrière membranaire sera ainsi susceptible de retenir certains composés solubles d'autant plus facilement que leur masse moléculaire sera élevée.

La présence de ces éléments dans les boues activées peut provoquer le colmatage des membranes de microfiltration ou d'ultrafiltration suivant les mécanismes cités au paragraphe 1.2.2.2. C'est l'objet du paragraphe suivant.

Lien entre colmatage et EPS

Dans les BAM, la résistance membranaire augmente dès le début de la filtration et le flux se stabilise au bout de quelques minutes ou quelques heures. Cette rapide décroissance initiale des performances membranaires coïncide avec la formation sur la surface filtrante d'un dépôt de particules dû à l'accumulation de floccs retenus par la membrane. Ce gâteau contrôle la filtration et constitue une véritable barrière filtrante. La composition de ce gâteau est mal connue. Ohmori et Glatz (Ohmori and Glatz, 2000) estiment que les PMS en constituent la majeure partie.

Lors de fonctionnement à long terme, une dérive brutale de la pression transmembranaire est observée après une période durant laquelle la dérive est lente (Le-Clech et al., 2003, Massé, 2004, Ognier et al., 2002). Certains résultats suggèrent que la concentration en EPS dans le surnageant pourrait être responsable du colmatage à long terme (Drews et al., 2006, Le-Clech et al., 2003, Lee et al., 2007, Massé, 2004, Rosenberg et al., 2006). En effet, leur précipitation, leur dépôt et/ou leur adsorption sur ou dans le matériau membranaire pourraient contribuer à l'augmentation de la vitesse de colmatage. Dans le cas d'un BAM immergé, Massé (2004) montrent que la résistance spécifique du dépôt dépend de la concentration en protéines et propose d'expliquer que la montée brutale de la pression transmembranaire par la restructuration et/ou la compression du dépôt en relation avec la présence de protéines. Ceci peut être expliqué par deux facteurs :

- quand la concentration locale en protéines au voisinage de la membrane ou du dépôt augmente du fait de la rétention par la membrane, les protéines peuvent former un gel uniforme.
- □ les protéines pourraient modifier la structuration du dépôt en formant des liens entre les floccs.

Les travaux de Lesage (Lesage, 2005) confirment tout particulièrement le rôle des protéines sur cette baisse de perméabilité. Il observe, par exemple, lors du relargage de protéines sous l'effet d'un stress chimique de la boue activée, un colmatage à long terme nettement plus important dans le cas de concentrations en protéines importantes (dérive de PTM de l'ordre de 40 mbar.j-1 pour des concentrations en protéines de 300 mg.L-1).

Les travaux de Stricot (2009) ont permis de comparer les EPS (dont les protéines) dans un BAMl et dans un BAME pour des effluents identiques. Ils ont permis de montrer que l'aptitude au colmatage d'une boue de BAME est plus importante. Ceci est dû au fort cisaillement résultant des vitesses tangentielles plus forte en BAME qu'en BAMl ce qui cause un fractionnement des floccs. Néanmoins, l'hydrodynamique dans ces modules BAME permet une meilleure maîtrise du colmatage à long terme

Lien entre colmatage et conditions opératoires

- La pression de filtration

Le flux de perméat augmente avec la pression transmembranaire jusqu'à une valeur critique (nommé flux critique) à partir de laquelle il reste constant ou décroît. Cette valeur critique dépend de la membrane, du type de suspension ou de solution et des conditions hydrodynamiques. Dans certaines configurations, il est possible de diminuer le colmatage, en travaillant en dessous du flux critique. Howell (Howell, 1995) et Defrance et al (Defrance and Jaffrin, 1999) montrent qu'il est possible de réduire le colmatage des membranes en maintenant volontairement un flux transmembranaire inférieur au flux critique. A pression transmembranaire élevée, le flux initial élevé de filtration est favorable à une accumulation de matière à la surface de la membrane et à la formation d'un dépôt.

- La vitesse d'écoulement du liquide aux abords de la membrane

L'augmentation de la vitesse d'écoulement a pour effet de réduire l'épaisseur de la couche limite hydraulique et, proportionnellement, l'épaisseur de la couche de polarisation ce qui est bénéfique pour le flux de filtrat (Lübbecke et al., 1995). Néanmoins, de fortes vitesses tangentielles ont pour conséquence une plus grande consommation d'énergie et un cisaillement des floccs pouvant causer un relargage d'EPS.

- L'aération

Dans les BAM, une insufflation d'air est générée à l'aide de diffuseurs situés à la base de la membrane. Les bulles d'air montent entre les plaques de la membrane (ou les faisceaux de fibres) et permettent selon les conditions d'aération de limiter la formation du dépôt ou d'éliminer un dépôt déposé à la surface des fibres. Dans le cadre du projet européen EUROMBRA, deux paramètres clés ont été définis afin de caractériser l'aération dans les bioréacteurs à membranes : les demandes spécifiques en aération SADm et SADp respectivement ramenées à la surface membranaire et au débit de perméat.

L'influence du débit d'air sur le colmatage des membranes fibres creuses immergées a été étudiée par de nombreux auteurs (Ueda et al (1997), Bouhabila (1999), Guibert (2000), Pollet (2009)...). Ils observent qu'une augmentation du débit de gaz injecté améliore le flux. Il y a donc une influence des vitesses superficielles de liquide et d'air sur le colmatage particulaire du BAM. Toutefois, ils constatent aussi une valeur asymptotique, c'est à dire, qu'à partir d'une certaine valeur du débit d'air, il n'y a plus d'amélioration du flux. Pollet (2009) a aussi mis en évidence le rôle de la conception du module et notamment la compacité du faisceau. A noter que lors de toutes ces études, l'arrêt de l'aération provoque un colmatage sévère des membranes. Hong et al. (2002) ont observé que l'efficacité de l'aération sur le décolmatage est plus importante en période de relaxation (sans filtration).

Un important travail de modélisation a été aussi entrepris par Martinelli (2006) et Bessière (2010) qui ont modélisés l'impact de l'aération sur le colmatage des BAM.

- La concentration en biomasse

Les flux de filtrat se stabilisent à des valeurs d'autant plus basses que la concentration en biomasse est élevée du fait du comportement rhéologique de la biomasse. Ces effets ont été mis en évidence très tôt (Cabassud, 1986). Pour Lübbecke et al (Lübbecke et al., 1995), l'augmentation de la concentration en biomasse dans le réacteur augmente la viscosité cinématique, affectant l'épaisseur de la couche limite laminaire et donc la concentration de polarisation. On passe alors d'un régime turbulent à un régime laminaire. Pour un régime laminaire, le flux diminue avec une augmentation de la concentration en biomasse. De plus, Massé (2004) a montré que lorsque la concentration en microorganismes augmente dans le réacteur, les propriétés du surnageant, et en particulier la composition en EPS, sont modifiées, et les performances de filtration en conséquence.

- L'âge de boues

L'âge des boues joue un rôle important dans le colmatage. Le colmatage des membranes a tendance à augmenter quand l'âge des boues diminue (Massé, 2004, Trussell et al., 2006) avec un optimum de 50 jours (Massé, 2004). Pourtant, Han et al. (Han et al., 2005) observent lors de la filtration d'un milieu biologique dans un bioréacteur à membrane, une diminution du flux critique avec l'augmentation de l'âge de boue (entre 30 et 100 jours). Toutefois, une augmentation de l'âge de boue

induit aussi souvent une augmentation de la concentration en microorganismes, donc une modification des propriétés rhéologiques du fluide à filtrer.

I.2.3.3 Les moyens pour remédier au colmatage

Méthode hydraulique : le rétrolavage

Le rétrolavage consiste à injecter du perméat à contre-courant au travers de la membrane pendant un temps très court mais sous pression supérieure à la pression transmembranaire de filtration. Réalisé périodiquement, il permet de décoller le dépôt de la surface de la membrane et de l'entraîner. L'efficacité du décolmatage par rétrolavage est variable en fonction du type de colmatage de la membrane et de la structure de la membrane. Si la limitation est due à la formation d'un dépôt, le rétrolavage est efficace. Par contre, si un biofilm s'est formé à la surface de la membrane, ce biofilm aura tendance à recouvrir complètement les pores membranaires, et le décolmatage par inversion du flux de filtrat peut être insuffisant pour le détacher complètement. Le rétrolavage permet par contre de travailler à des flux de perméat plus importants, avec des résistances beaucoup plus faibles (Bouhabila, 1999). Le rétrolavage couplé à une séquence de relaxation / aération / rétrolavage permet de récupérer plus efficacement le flux (Pollet, 2009)

Le nettoyage chimique

Les techniques de décolmatage physique ou de limitation du colmatage ne permettent pas d'éliminer le colmatage des membranes par adsorption. Pour retrouver une meilleure perméabilité il est nécessaire de faire périodiquement un nettoyage chimique. Il peut s'effectuer de diverses façons avec une efficacité plus ou moins grande.

Des agents détergents, basiques ou acides, sont principalement utilisés. Les réactifs sont :

- la soude qui permet d'éliminer les matières organiques ($T > 60^{\circ}\text{C}$; 100 g.L^{-1}),
- les acides (HNO_3 , H_2SO_4 , HCl) qui éliminent les dépôts minéraux,
- l'hypochlorite de sodium (NaClO) qui élimine le biofilm.
- □les tensioactifs et les détergents.

I.2.4 Comparaison des performances d'élimination des traitements

BAC et BAM

Dans le cadre de la REUSE, l'objectif du traitement secondaire est de produire un effluent le moins chargé possible en matières organiques, en particules, en pathogènes et en micropolluants pour l'utiliser directement après ce traitement ou l'affiner au préalable par un traitement tertiaire. La qualité de l'effluent secondaire jouera aussi un rôle prépondérant sur le colmatage des membranes du traitement tertiaire (cf partie I.3.2). Cette partie traite donc des capacités d'élimination des deux traitements secondaires (BAC et BAM), notamment en micropolluants et pathogènes.

I.2.4.1 Rétention des matières en suspension et des pathogènes

Comme introduit succinctement dans la partie I.2.1, les procédés à boues activées classiques sont limités par l'efficacité des bassins de sédimentation notamment lorsque la concentration en biomasse dépasse 5 g.L^{-1} . De plus, les particules avec des diamètres inférieurs à $50 \mu\text{m}$ ont tendance à ne pas décanter et donc à se retrouver dans le surnageant. Ce procédé présente donc de faibles rétentions en pathogènes (concentration supérieures à 10^5 cfu.mL^{-1} pour les coliformes et 10^3 pfu.mL^{-1} pour les phages). Au contraire, les BAM montrent des abattements en coliformes supérieurs à 6 log mais seulement 2 à 3 log pour les virus (coliphages) que ce soit avec des membranes de microfiltration ou d'ultrafiltration (Agency, 2001, Arévalo et al., 2009, Côté et al., 1997, Farahbakhsh and Smith, 2004, Hirani et al., Urase et al., 1996, Zanetti et al., Zhang and Farahbakhsh, 2007). Toutefois, il faut noter que ces tests ont été effectués avec des membranes neuves (non colmatées) et des suspensions de virus en solution dans de l'eau qui ne sont pas des conditions favorables à leur rétention. La taille des parasites et des bactéries est supérieure à la taille des pores des membranes de MF et UF contrairement au virus. Par contre ces derniers sont souvent agrégés sur les solides en suspension et sont ainsi mieux retenus que lorsqu'ils sont isolés.

I.2.4.2 Biodégradation des composés organiques

Les BAM permettent de retenir la phase particulaire et la majeure partie de la phase colloïdale. Le temps de séjour de ces composés devient alors égal à celui de la biomasse. L'efficacité de biodégradation est alors accrue (Massé, 2004, Praderie, 1996). Côté et al. (Côté, 1998) constatent que, pour des concentrations en boue de 15 à 25 g MES.L⁻¹, les bioréacteurs à membrane permettent d'obtenir une élimination de la DCO et de la DBO supérieures à 95 %. Les performances épuratoires de ce type de procédé permettent une élimination totale des matières en suspension et l'obtention de rendements supérieurs à 90 % en termes de DCO et N-NH_4^+ (Lee et al., 2003). Par conséquent, dans certains cas, le taux de rejet moyen de la membrane par rapport à la DCO du surnageant est supérieur à 47 % à celui d'un décanteur (Cicek et al., 2001, Massé, 2004).

I.2.4.3 Comparaison d'élimination des micropolluants et pathogènes par les traitements secondaires BAM et BAC

Les projets français ANR AMPERES et européen POSEIDON ont permis une évaluation des concentrations en micropolluants et de leurs flux en entrée et en sortie de nombreuses stations d'épuration ainsi que leurs mécanismes et leurs capacités d'élimination.

Pour les procédés à boues activées, les résultats montrent qu'environ 50% des substances quantifiées en entrée de station d'épuration sont éliminées à plus de 70%. Certaines substances sont principalement éliminées des eaux usées par biodégradation (ex. triclosan, hormones estrogéniques, analgésiques) (Joss et al., 2006). D'autres le sont majoritairement par adsorption sur la boue (en particulier certains HAPs et les métaux comme Hg, Ni, Fe, Cu, Cr, Zn, Cd, Pb) (Göbel et al., 2005). Enfin, de nombreuses substances ont un comportement intermédiaire, c'est-à-dire qu'elles sont partiellement biodégradées et transférées dans les boues (ex. PBDE, trichlorobenzène, des HAPs, certains alkylphénols et médicaments).

Un certain nombre de substances sont éliminées à moins de 30%, c'est-à-dire sont quasiment non affectées par les procédés biologiques. Il s'agit de pesticides polaires (glyphosate, AMPA, diuron) et de quelques produits pharmaceutiques (carbamazépine, diclofénac, propranolol, sotalol) (Miège et al., 2009, Miège et al., 2008).

En définitive, environ 30% des molécules organiques et 90% des substances pharmaceutiques quantifiées dans les eaux brutes se retrouvent dans les rejets des procédés biologiques à des concentrations supérieures à 100 ng.L⁻¹ en raison de leurs propriétés physico-chimiques et/ou de leur concentration élevée en entrée de stations d'épuration. Ces résultats sont en accord avec de nombreuses autres études réalisées jusqu'à présent (Fatone et al., 2005, Kloepfer et al., 2004, Lyko et al., 2005, Nghiem et al., 2009, Putschew et al., 2000, Urase et al., 2005).

Les résultats obtenus lors de ces projets ont également montré une efficacité légèrement supérieure du procédé BAM par rapport au BAC ((Joss et al., 2005, Joss et al., 2006). L'âge de boue paraît aussi être un facteur important. Plus l'âge de boue est élevé, plus l'élimination est grande (Göbel et al., 2007) même si cela dépend tout de même des propriétés des composés (Joss et al., 2005). D'autres études sont arrivées aux mêmes conclusions que ce soit pour la performance du BAM (Weiss and Reemtsma, 2008) ou l'impact de l'âge de boue (Chen et al., 2008).

I.2.5 Impact de l'ajout de micropolluants sur les performances de filtration du BAM

I.2.5.1 Définition d'un inhibiteur

Certains micropolluants présentent des propriétés inhibitrices pour la biomasse. Un inhibiteur est une espèce qui diminue partiellement ou en totalité l'activité biologique. Une substance toxique pour les bactéries l'est également pour l'homme, mais à des concentrations ou des taux d'exposition différents. Ces substances sont difficilement ou pas du tout biodégradables et diminuent l'activité respiratoire des microorganismes contenus dans les bioréacteurs, réduisant alors les capacités d'épuration des bactéries.

Le mode d'action des agents chimiques sur les microorganismes est très différent selon la nature du composé. Bien que les modes d'action des agents toxiques ou inhibiteurs ne soient pas tous connus, il est possible d'établir certains schémas généraux en différenciant les phénomènes au niveau des cellules. Les différentes cibles possibles sont la paroi cellulaire, la membrane cytoplasmique et les enzymes qui lui sont associées ainsi que le cytoplasme des cellules bactériennes.

Il est important de faire la différence entre la notion d'inhibition qui correspond à une baisse de l'activité spécifique ou globale des cellules bactériennes et la notion de toxicité qui évoque une inhibition complète et irréversible de cette activité induisant une lyse cellulaire.

I.2.5.2 Acclimatation

Les phénomènes d'acclimatation ont fait l'objet de nombreuses études (Rezouga, 2002 ; Buitron Mendez, 1993). L'acclimatation d'une population de microorganismes à des composés inhibiteurs est d'autant plus facile que la population est variée. Cette notion d'acclimatation est relative non seulement aux composés potentiellement métabolisables mais également aux composés réfractaires et/ou totalement étrangers au métabolisme microbien. On appelle phase d'acclimatation l'intervalle de temps pendant lequel la biodégradation d'une molécule n'est pas détectée avec les méthodes de mesures disponibles. Pendant cette période, il va se produire chez les microorganismes des ajustements physiologiques, morphologiques et/ou génétiques aux nouvelles conditions environnementales. Ceci favorise l'aptitude des microorganismes à se développer dans le nouvel environnement. La durée de cette phase peut varier de quelques heures à plusieurs semaines, voire quelques mois et va dépendre de la nature et de la concentration en polluant (Hickman et al., 1984, Aelion et al., 1986).

Les métaux lourds par exemple, même à faibles concentrations, sont toxiques pour les boues biologiques (Juliastuti et al., 2003). Toutefois, l'acclimatation des boues aux métaux va augmenter

considérablement le seuil de toxicité. Lorsqu'un procédé biologique acclimaté tolère une certaine concentration en métaux lourds, le métal se concentre dans les boues en se complexant dans la paroi cellulaire. D'importantes concentrations en sels inorganiques (généralement pas toxiques) induisent une inhibition progressive et une baisse de la vitesse de la réaction. Cependant, les boues biologiques peuvent s'acclimater à de grandes concentrations en sels.

I.2.5.3 Impact de l'ajout de micropolluants sur les performances d'un BAM

L'ajout de composé toxique dans un réacteur biologique peut constituer un stress pour la population bactérienne. En réponse, les bactéries relarguent de façon plus importante des PMS. La lyse cellulaire engendrant un relargage d'ADN et de protéines en est la principale cause.

Lesage (2005) a observé, après ajout de 2,4-diméthylphénol dans un BAM, une augmentation très importante des concentrations en EPS dans le surnageant, en particulier celle des protéines. L'injection du composé toxique entraîne le relargage de polymères en très forte concentration (900 à 1000 mg.L⁻¹) dans le surnageant (Figure I-9). Parallèlement, il observe une augmentation brutale de la pression transmembranaire, et donc du colmatage. Cette augmentation semble être directement liée à l'augmentation de la concentration en EPS dans le surnageant. L'hypothèse avancée est qu'une surconcentration d'EPS au voisinage de la membrane favorise la formation d'un gel de protéines. Celui-ci augmente la résistance à la filtration et modifie les propriétés de rétention de la membrane.

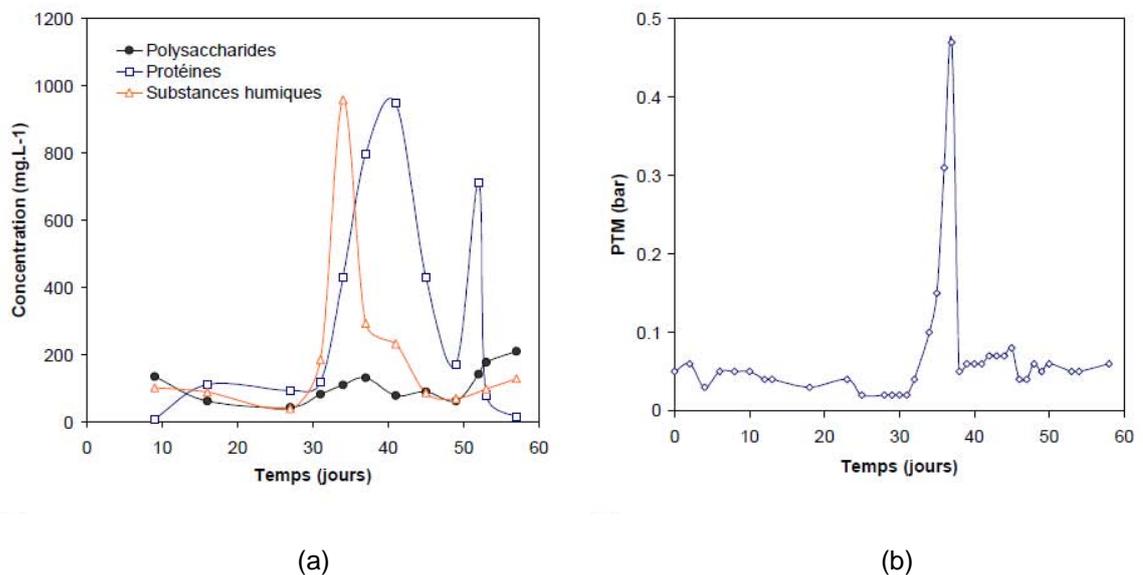


Figure I-9: Evolution des concentrations en EPS dans le BAM (a) et de la PTM (b) (Lesage, 2005)

La concentration du polluant au sein du bioréacteur joue elle aussi un rôle comme le montre Lesage (2005) sur la Figure I-10. La consommation d'oxygène chute à partir d'une concentration de dopage supérieure à 300 mg.L⁻¹.

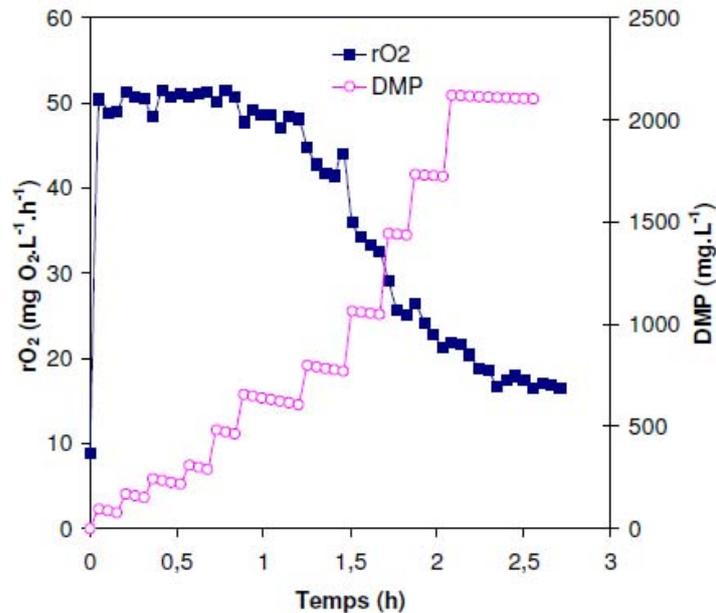


Figure I-10: Variation de l'activité respiratoire des microorganismes et de la concentration en 2,4-diméthylphénol en fonction du temps (Lesage, 2005)

Avella (2010) et Delgado (2009) ont aussi mis en évidence qu'après quinze jours d'injection de médicaments anticancéreux à des concentrations de quelques $\mu\text{g.L}^{-1}$, une forte augmentation de la PTM a lieu sur le BAM dopé alors qu'elle reste stable sur le BAM témoin. Les concentrations en polysaccharides et protéines augmentent tout au long du dopage ce qui est, d'après ces auteurs, la cause du colmatage observé.

La bibliographie ne mentionne donc que des effets d'inhibition et de toxicité aigus à court terme. Il est donc important d'évaluer les impacts de la présence de molécules toxiques dans de faibles concentrations à long terme et de suivre l'évolution de la qualité du perméat tant en produit toxique qu'en PMS.

I.2.6 Conclusions

Cette partie a permis de mettre en évidence :

- la différence de performance d'élimination entre les procédés BAM, BAC et BAC-UF
- le rôle des conditions opératoires sur les performances du BAM
- l'influence d'un ajout de micropolluants sur les performances du BAM

La composition de l'effluent secondaire peut donc varier selon le procédé amont utilisé (BAM et BAC-UF) et suivant les conditions opératoires de ce procédé (présence de micropolluants, aération,

âge de boue...). Toute variation de composition peut avoir une influence sur le pouvoir colmatant de l'effluent et engendrer des dysfonctionnements du procédé membranaire tertiaire (colmatage).

La partie suivante décrit le fonctionnement des procédés tertiaires d'OI et de NF ainsi que leurs mécanismes de colmatage et de rétentions.

I.3 Traitement tertiaire : Performances des membranes d'osmose inverse et de nanofiltration en Reuse

Parmi les procédés membranaires, l'osmose inverse (OI) et la nanofiltration (NF) sont les procédés qui permettent les plus forts taux de rétentions en sels et en molécules organiques. Les membranes de NF sont dites poreuses (pores de quelques nanomètres) alors que les membranes d'OI sont dites denses. Pour les membranes poreuses, une partie des solutés traverse la membrane par convection à travers les pores alors que pour une membrane dense, seule la diffusion à travers le matériau membranaire a lieu. Deux familles de membranes de NF existent : les membranes de NF dites à mailles larges (NF_{loose}) et celles à mailles serrée (NF_{tight}). Les premières tendent plus vers l'ultrafiltration alors que les secondes se rapprochent des membranes d'OI.

Elles permettent de réduire à l'état de trace bon nombre de micropolluants, pathogènes et minéraux. Néanmoins, le phénomène limitant qu'est le colmatage freine leur expansion notamment dans le domaine de la réutilisation des eaux usées domestiques où l'effluent secondaire contient une charge élevée en molécules organiques notamment.

Cette partie est focalisée sur le fonctionnement des procédés d'OI et de NF. Dans un premier temps, les principes de base seront décrits puis une attention particulière sera portée sur les mécanismes de colmatage et de rétention orientés sur le domaine de la filtration d'effluents secondaire domestiques.

I.3.1 Principe de l'osmose inverse et de la nanofiltration

I.3.1.1 Rendement du procédé (Rdt)

La Figure I-11 représente de façon simplifiée un procédé d'osmose inverse ou de nanofiltration.

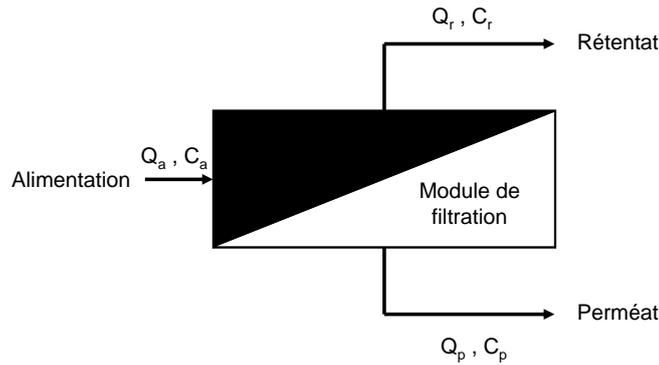


Figure I-11: Schéma du procédé d'OI et de NF

Le rendement du procédé (r_{eau}) est alors défini par le quotient du débit de perméat sur le débit d'alimentation (équation I-4)

$$r_{eau} = \frac{Q_p}{Q_a} \quad \text{équation I-4}$$

Les modules de filtration peuvent être positionnés en série ce qui augmente le rendement et/ou en parallèle pour accroître le débit traité à un même rendement.

I.3.1.2 Flux à l'eau pure

Le flux de perméat à l'eau pure tient compte du gradient de pression exercé sur la membrane, du gradient de pression osmotique, de la viscosité du solvant et de la résistance de la membrane suivant l'équation I-5 :

$$J = \frac{\Delta P - \sigma \Delta \pi}{\mu \cdot R_m} \quad \text{équation I-5}$$

Avec	J	le flux d'eau à travers la membrane ($m \cdot s^{-1}$)
	ΔP	le gradient de pression appliqué de part et d'autre de la membrane (Pa)
	$\Delta \pi$	le gradient de pression osmotique (Pa)
	M	la viscosité dynamique de l'eau (Pa.s)
	R_m	la résistance de la membrane (m^{-1})
	σ	Coefficient de réflexion (-)

I.3.1.3 Gradient de pression osmotique

Le concept d'osmose est défini par le transfert de solvant (de l'eau dans la plupart des cas) à travers une membrane sous l'action d'un gradient de concentration. Lorsque deux compartiments

contenant deux solutions de concentrations différentes sont mis en contact par l'intermédiaire d'une membrane semi-perméable, le phénomène d'osmose se produit. Il se traduit par un flux d'eau dirigé de la solution diluée vers la solution concentrée.

Si une pression est appliquée sur la solution concentrée, le flux d'eau transféré par osmose diminue. Le gradient de pression d'équilibre qui permet d'annuler le flux d'eau est alors appelé « gradient de pression osmotique ».

Lorsque la pression appliquée sur la solution concentrée devient supérieure au gradient de pression osmotique, de l'eau est transférée de la solution concentrée vers la solution diluée. C'est le principe de l'osmose inverse.

Le gradient de pression osmotique ($\Delta\pi$) est égal à la différence de pression osmotique à la surface de la membrane côté rétentat (π_m) et côté perméat (π_p). Par conséquent, plus la membrane de NF ou d'OI laisse passer les ions, plus π_p est élevé et donc plus le gradient de pression osmotique est faible.

$$\Delta\pi = \pi_m - \pi_p \quad \text{équation I-6}$$

La pression osmotique de part et d'autre de la membrane peut-être calculée à partir de la loi de Van't Hoff qui exprime que la pression osmotique exercée par un soluté est égale à la pression que ce corps aurait exercé dans l'état gazeux parfait dans le même volume (V) et la même température (T). Dans le cas de solutions diluées et considérant que le soluté peut être dissocié en i ions de concentrations C_i , l'équation suivante est appliquée.

$$\pi = \sum_i C_i \cdot R \cdot T \quad \text{équation I-7}$$

Avec	π	la pression osmotique (Pa)
	i	le nombre d'ions dissociés en solution
	C_i	la concentration de l'ion i ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)
	R	la constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
	T	la température absolue (K)

I.3.1.4 Polarisation de concentration

Pour des procédés membranaires à gradient de pression, les solutés et les colloïdes sont entraînés vers la surface de la membrane. L'accumulation de ces composés retenus à la surface de la membrane se traduit par la « polarisation de concentration » (cf. Figure I-12). Elle résulte en une concentration plus élevée à la surface de la membrane (C_m) qu'au sein du rétentat (C_r) ce qui a pour conséquences, entre autres, une augmentation de la pression osmotique près de la membrane et

donc une diminution de la pression efficace ($\Delta P - \Delta \pi$). Comme le flux de perméat est directement proportionnel à la pression efficace (équation I-5), le flux de solvant va alors diminuer.

Le phénomène de polarisation de concentration n'est pas considéré comme un mécanisme de colmatage car il disparaît lorsque le procédé est arrêté. C'est un mécanisme totalement réversible. Néanmoins, la hausse de C_m peut causer la précipitation de composés inorganiques ou la formation de gel et engendrer ainsi de fortes chutes de flux (cf partie I.3.2)

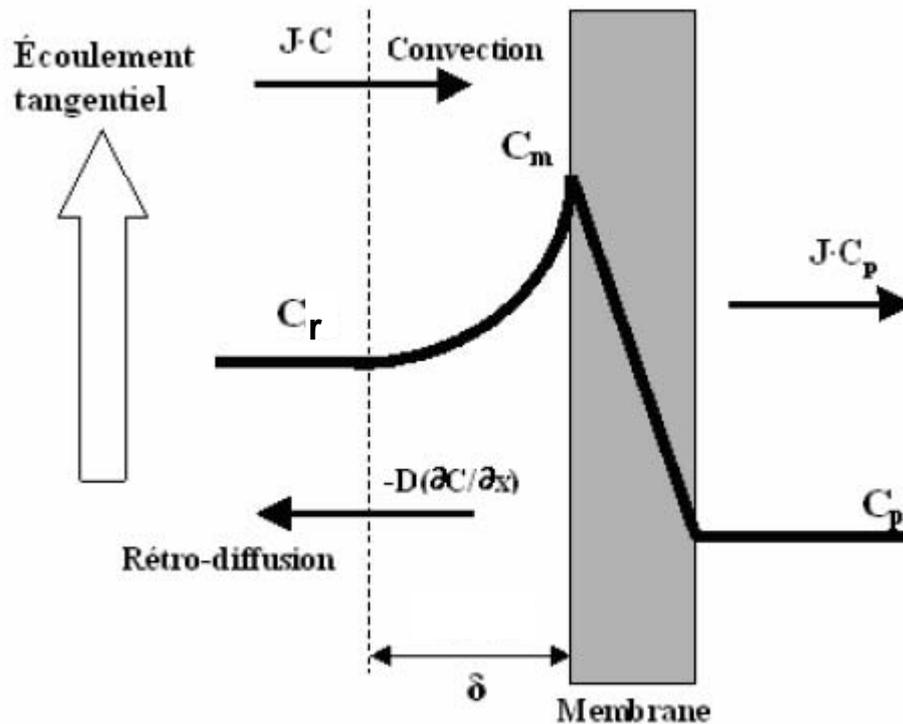


Figure I-12: Schéma représentatif des phénomènes de polarisation de concentration

La concentration à la membrane (C_m) est déterminée par l'équilibre entre le flux de convection ($J \cdot C$) vers la membrane, le flux de rétrodiffusion de la membrane vers la solution (concentrat) ($D \cdot dC/dx$) et le flux de soluté dans le perméat ($J \cdot C_p$). Cet équilibre peut être modélisé par le modèle du film suivant.

$$J \cdot C + D \frac{dC}{dx} = J \cdot C_p \quad \text{équation I-8}$$

En intégrant l'équation I-8 avec les conditions $x=0 \rightarrow C=C_m$ et $x=\delta \rightarrow C=C_r$, on obtient alors :

$$\ln \frac{C_m - C_p}{C_r - C_p} = \frac{J \cdot \delta}{D} = \frac{J}{k_m} \quad \text{équation I-9}$$

Avec k_m le coefficient de transfert de matière du composé considéré dans l'eau au voisinage de la membrane.

Le taux de polarisation de concentration CP est défini par la relation suivante :

$$CP = \frac{C_m}{C_r} \quad \text{équation I-10}$$

Le taux de polarisation CP est alors égal à $\exp(J/k)$ si on considère que la membrane retient 100% des solutés. La valeur de CP dépend donc de la diffusivité du soluté. Pour les membranes considérées (cf matériel et méthodes), Schäfer (Schäfer et al., 2005) rapporte que le CP d'ions inorganiques est inférieur à 2 mais que celui de molécules organiques à poids moléculaire élevé peut être supérieur à 5 pour les acides humiques et à 10 pour les protéines. Ces CP peuvent être accentués lorsque la membrane est colmatée. En effet, la couche colmatante peut être considérée comme une couche non agitée proche de la membrane qui cause une diminution du coefficient de transfert k_m . Ce coefficient de transfert dans les modules spiralés peut être évalué à partir des études de Schock (Schock and A.Miguel, 1987) et de Koyuncu (Koyuncu and Topacik, 2002).

L'effet de la polarisation de concentration introduit aussi un risque de confusion lors du calcul des capacités de rétention. Deux types de rétention doivent être distingués : la rétention observée (Ret_{obs}) calculée à partir de la concentration loin de la membrane (équation I-11) et la rétention réelle (Ret_m) qui prend en compte la concentration à la membrane.

$$Ret_{obs} = 1 - \frac{C_p}{C_r} \quad \text{équation I-11}$$

$$Ret_m = 1 - \frac{C_p}{C_m} \quad \text{équation I-12}$$

La rétention observée est un indicateur de performance global du procédé membranaire et tient donc seulement compte des concentrations dans le rétentat et le perméat. Elle peut être directement calculée à partir d'analyses sur les deux effluents. Par contre, la rétention vraie est calculée à partir

des concentrations à la membrane et dans le perméat. La concentration à la membrane ne peut être obtenue par analyse mais seulement par le biais de modèles permettant de calculer la concentration à la membrane (modèle du film). Elle reflète cependant mieux la performance intrinsèque de la membrane.

I.3.2 Mécanismes de colmatage des membranes d'OI et de NF

I.3.2.1 Modèle des résistances en série

Comme décrit dans la partie I.2.2.2, le modèle des résistances en série relie le flux à la pression efficace, aux résistances de colmatage et à la viscosité de l'effluent à filtrer selon l'équation suivante.

$$J = \frac{\Delta P - \sigma \Delta \pi}{\mu \cdot (R_m + R_a + R_d + R_b)} \quad \text{équation I-13}$$

Avec	R_m	la résistance de la membrane (m^{-1})
	R_a	la résistance due à l'adsorption (m^{-1})
	R_d	la résistance due au dépôt en surface (m^{-1})
	R_b	la résistance due au blocage des pores (m^{-1})
	σ	coefficient de réflexion (-)

Les colmatages par dépôt et blocage des pores peuvent être dus à la fois à la précipitation de sels inorganiques, à la formation d'un gel de molécules organiques, à la présence d'un biofilm ou au dépôt de colloïdes et de particules. Ces différents mécanismes de colmatage sont décrits dans les paragraphes suivants.

I.3.2.2 Colmatage organique des membranes d'OI et de NF

Les composés organiques interagissent avec la membrane de multiples façons. Il est difficile de faire ressortir un mécanisme en particulier. En effet le mécanisme est fortement dépendant du type de composés organiques, de ses caractéristiques chimiques et de son affinité envers la membrane.

Le colmatage organique est communément défini comme responsable d'une chute de flux irréversible causée par l'adsorption ou la déposition de composés organiques sous forme dissoute ou colloïdale. Ces colmatages peuvent être rapides et persistants. Par exemple, Roudman et DiGiano (Roudman and DiGiano, 2000) ont observé que les lavages chimiques ne sont parfois pas suffisants pour récupérer la chute de flux causée par la filtration de matière organique naturelle par NF.

Les mécanismes de colmatage par les composés organiques sont décrits par la suite.

L'adsorption

L'adsorption peut être considérée comme la première étape du colmatage organique. Elle est due principalement aux interactions acides-bases et aux liaisons (ou ponts) hydrogènes entre les matières organiques et la membrane. Elle forme un film organique à la surface ou à l'intérieur des pores de la membrane qui permet par exemple aux bactéries de s'y attacher et de former par la suite un biofilm. Elle peut aussi être la cause de la diminution de la taille des pores et par conséquent intensifier le mécanisme de blocage de pores. Suivant les caractéristiques de la molécule adsorbée, ce phénomène peut résulter en une augmentation ou une diminution du flux de perméat. Van der Bruggen (2002)(Van der Bruggen et al., 2002) ont observé jusqu'à 59% de chute de flux due à l'adsorption lors de la filtration de solutions synthétiques de molécules organiques par nanofiltration. Inversement, une hausse du flux peut être causée par l'augmentation du volume libre à l'intérieur de la membrane par répulsion entre les molécules chargées adsorbées et le matériau membranaire (Nyström et al., 1995).

La formation d'un gel de molécules organiques

La formation d'un gel peut être assimilée à la précipitation de molécules organiques à la surface de la membrane. Ce phénomène apparaît lorsque la concentration à la surface de la membrane atteint la limite de solubilité du soluté organique (Jarusutthirak et al., 2002). Les études de Li (Li et al., 2007) et de Mo (Mo et al., 2008) ont ainsi montré que la présence de protéines dans l'effluent à filtrer cause un colmatage important des membranes d'OI et de NF notamment lorsqu'elles sont en présence de cations bivalents tels que le calcium et le magnésium. Les protéines mais aussi les polysaccharides (Mänttari et al., 2000, Wiesner et al., 1992) pourraient ainsi former un gel plus ou moins dense causant un colmatage important.

Bio-colmatage

Le bio-colmatage ou "biofouling" est le terme utilisé pour décrire tous les phénomènes de colmatage qui impliquent des microorganismes. Il est causé principalement par des bactéries qui s'accumulent sur la surface de la membrane puis se développent (phase de croissance) et forment un biofilm. La croissance nécessite la présence de matières organiques et de nutriments. Elle résulte en une hausse de la masse des cellules mais aussi de la quantité de composés extracellulaires produits. Ceci forme une fine couche colmatante dont l'épaisseur dépend des conditions hydrodynamiques. Elle peut se développer à la fois sur la surface de la membrane et sur la structure de l'espaceur (grille qui permet le bon écoulement des effluents dans les modules spiralés) entraînant alors une forte chute de flux mais aussi une hausse de la perte de charge longitudinale (colmatage du canal d'écoulement du concentrat) (Flemming, 1997). Il est donc important de limiter la présence de carbone organique assimilable dans l'effluent d'alimentation.

Le biofilm peut aussi causer une augmentation de la pression osmotique à la surface de la membrane en limitant le flux de rétrodiffusion des sels par les bactéries. Ceci a pour conséquence une diminution de la rétention observée du procédé membranaire (Chong et al., 2007, Herzberg and Elimelech, 2007).

I.3.2.3 Colmatage inorganique : l'entartrage

Un des problèmes majeurs des procédés d'OI et de NF est le colmatage par entartrage (ou précipitation de sels) qui est dû à l'augmentation des concentrations d'une ou plusieurs espèces en solution au-delà de leurs limites de solubilité. Ce problème a essentiellement été identifié et étudié lors de la mise en œuvre de ces procédés pour le dessalement de l'eau de mer et l'adoucissement d'eau. Les résultats présentés dans ce paragraphe concernent ce type de solution. Ce phénomène réduit le flux de perméat et la durée de vie des membranes. La détermination du potentiel de colmatage inorganique d'un effluent est donc essentielle pour pouvoir prédire le rendement en eau adéquat et éventuellement les additifs chimiques à utiliser. Les paramètres principaux agissant sur le colmatage inorganique sont les concentrations en sel au sein du rétentat (rendement en eau du procédé, (Hasson et al., 2001),) mais aussi à la surface de la membrane (polarisation de concentration), les conditions hydrodynamiques, les caractéristiques chimiques du milieu (pH, présence de molécules inhibitrices) (Gloede and Melin, 2008), la température et le temps de séjour de l'effluent.

Notion de solubilité

La solubilité représente à une température donnée la quantité de matière maximale qui peut être dissoute dans un volume donné de solvant quelle que soit la forme du soluté. La constante thermodynamique de solubilité $K_S(T)$ s'exprime avec les activités des composés et ne dépend, dans un solvant donné que de la température. En considérant les ions X^{a+} et Y^{b-} , la constante d'équilibre sera donc de la forme :

$$K_S(T) = (X)^b \cdot (Y)^a = \gamma_X [X]_{eq}^b \cdot \gamma_Y [Y]_{eq}^a \quad \text{équation I-14}$$

Dans des solutions diluées, le coefficient d'activité γ est égal à 1.

Le produit de solubilité (PS) est calculé comme suit :

$$PS = [X]^b \cdot [Y]^a \quad \text{équation I-15}$$

Lorsque le PS est supérieur à $K_S(T)$, la précipitation peut avoir lieu. L'indice de saturation (IS) est alors égal au rapport entre PS et $K_S(T)$.

$$IS = \frac{PS}{K_S} \quad \text{équation I-16}$$

Mécanisme de précipitation dans le cas de solutions salines

La précipitation ou la cristallisation d'un sel à la surface de la membrane, à partir d'une solution sursaturée ($IS > 1$) implique des étapes de nucléation et de croissance. Un indice de saturation supérieur à 1 ne cause cependant pas toujours une cristallisation. Il a en effet été montré que certains sels pouvaient présenter des IS très supérieurs à 1 avant de précipiter ((van de Lisdonk et al., 2001).

Lors de l'étape de nucléation, des nucléis peuvent se former en solution (nucléation homogène), à la surface ou à l'intérieur des pores de la membrane (nucléation hétérogène). La nucléation hétérogène nécessite des IS inférieurs à ceux de la nucléation homogène. Par la suite, le nuclei se développe au cours du temps (phase de croissance) pour former un cristal plus gros en solution ou une fine couche à la surface de la membrane. Le colmatage peut avoir donc lieu soit par cristallisation directement à la surface de la membrane, soit par accumulation des cristaux formés en solution et transportés par convection à la membrane. Ces deux mécanismes sont alors responsables de la formation de dépôts qui ont des caractéristiques différentes. Le dépôt de cristaux formés en solution est souvent une couche poreuse, discontinue et peu adhérente. La chute de flux est alors due à l'augmentation de l'épaisseur du dépôt. Inversement, lorsque la cristallisation a lieu à la surface de la membrane, le flux chute suivant le ratio de la surface de la membrane recouverte par rapport à la surface vierge. Ce dépôt est alors souvent de faible porosité (voir porosité nulle), continu et très adhérent (Gilron and Hasson, 1987, Lee and Lee, 2000).

Principaux sels présents dans les effluents domestiques

Le Tableau I-5 présente les constantes de solubilité de divers sels potentiellement présents dans les effluents secondaires et donc susceptibles de précipiter lors du traitement par NF ou OI. Du fait de la faible solubilité de l'hydroxyapatite, du tricalcium phosphate et de l'octacalcium phosphate, les effluents secondaires provenant d'eaux usées domestiques, chargés en phosphates, peuvent alors causer un fort colmatage inorganique (Chesters, 2009).

La plupart des études réalisées à ce jour se sont néanmoins intéressées au sulfate de calcium et au carbonate de calcium du fait de leur présence en grande quantité dans les eaux de mer.

Dénomination chimique	Formule	Constante de solubilité
Dicalcium phosphate dihydrate	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$2,32 \cdot 10^{-7}$
Dicalcium phosphate	CaHPO_4	$1,00 \cdot 10^{-7}$
Tricalcium phosphate	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2,07 \cdot 10^{-33}$
Hydroxyapatite	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	$2,34 \cdot 10^{-59}$
Octacalcium phosphate	$\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4$	$2,00 \cdot 10^{-49}$
Carbonate de calcium	CaCO_3	$2,80 \cdot 10^{-9}$
Sulfate de calcium	CaSO_4	$4,93 \cdot 10^{-5}$
Carbonate de magnésium	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$2,38 \cdot 10^{-6}$
Trimagnesium phosphate	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	$1,04 \cdot 10^{-24}$

Tableau I-5 : Constante de solubilité de sels de molécules présentes dans les effluents secondaires.

Influence du pH

La concentration des ions en solution est un facteur primordial à contrôler. Ainsi, plus un procédé d'OI ou de NF fonctionne à un rendement en eau élevé, plus le facteur de concentration des composés retenus est grand. L'ion retenu peut alors atteindre sa limite de solubilité et précipiter. Il faut aussi prendre en compte le phénomène de polarisation de concentration qui a pour conséquence une augmentation de la concentration à la surface de la membrane et donc un risque accru de sursaturation et de précipitation.

Pour les polyacides comme les phosphates (tri-acide) ou les carbonates (di-acide), le pH joue un rôle déterminant sur les concentrations des espèces en solution. Les pKa de l'acide phosphorique, de l'acide carbonique et de l'acide sulfurique sont présentés dans le Tableau I-6. Pour les phosphates par exemple, suivant le pH, les quatre formes que sont H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} seront donc présentes en solution dans des proportions relatives au pH (cf Figure I-13). Pour éviter la formation de précipités tels que l'hydroxyapatite, il est donc nécessaire d'abaisser le pH pour que la concentration en ions PO_4^{3-} soit suffisamment faible (indice de saturation inférieur à 1).

Polyacides	pKa ₁	pKa ₂	pKa ₃
Acide phosphorique	2,12	7,21	12,67
Acide carbonique	6,37	10,32	
Acide sulfurique	-7	1,99	

Tableau I-6 : pKa de polyacides pouvant précipiter

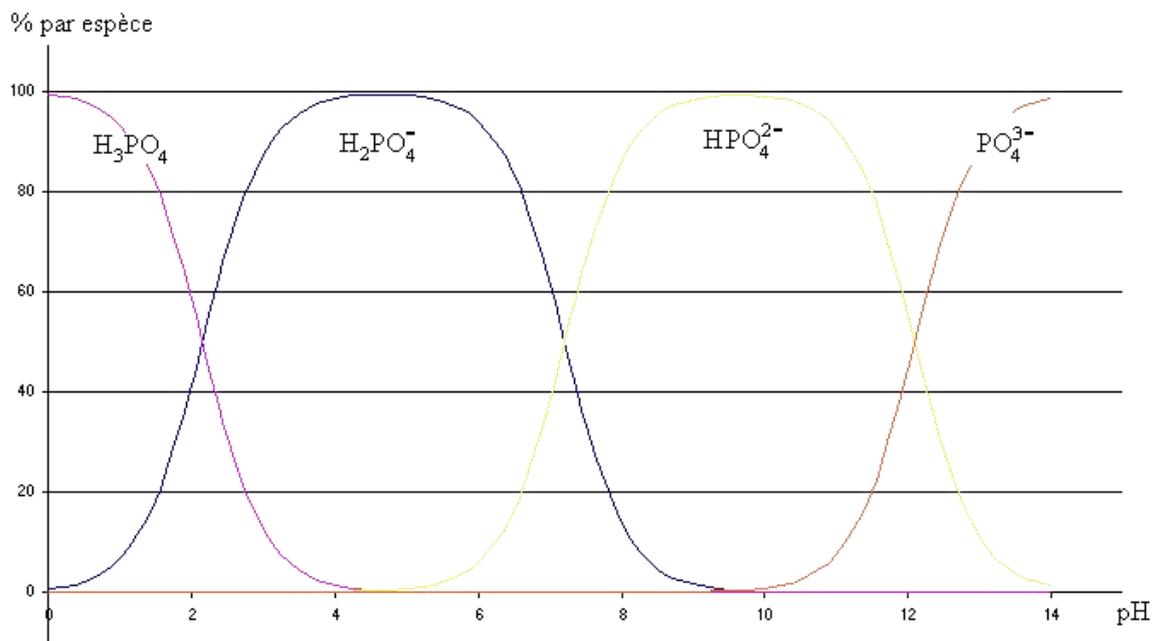


Figure I-13: Diagramme d'équilibre de l'acide phosphorique

Le pH est donc un facteur important à contrôler pour éviter la précipitation de certains sels

Influence des agents antitartres

Des agents antitartres peuvent être ajoutés à l'effluent pour limiter son pouvoir colmatant. Ils agissent de différentes façons suivant la molécule utilisée :

- Les antitartres tels que le sodiumhexametaphosphate (calgon) empêchent la formation de nucléis stables. Ces nucléis empoisonnés « consomment » les ions nécessaires au développement des nucléis sains ce qui évite les phénomènes de cristallisation dans des milieux sursaturés (Gloede and Melin, 2006).
- Les antitartres (type polyacrylate) peuvent aussi s'adsorber sur les nucléis déjà formés grâce à certains groupes fonctionnels chargés négativement. Ils empêchent ou ralentissent alors la phase de croissance (Gloede and Melin, 2006).

Cependant, Vrouwenvelder et al ((Vrouwenvelder et al., 2010, Vrouwenvelder et al., 2008, Vrouwenvelder et al., 2000) ont montré que l'ajout d'additifs tels que les agents antitartre peut favoriser le bio-colmatage. Ceci serait dû à la grande quantité de carbone assimilable de ces additifs mais aussi à la présence de phosphore qui servent à la croissance des bactéries. La tendance actuelle serait donc à limiter fortement leur utilisation en optimisant le choix des paramètres opératoires, des types de lavage et de leur fréquence.

Conclusions

La figure suivante résume les étapes principales de la formation de précipités décrites précédemment.

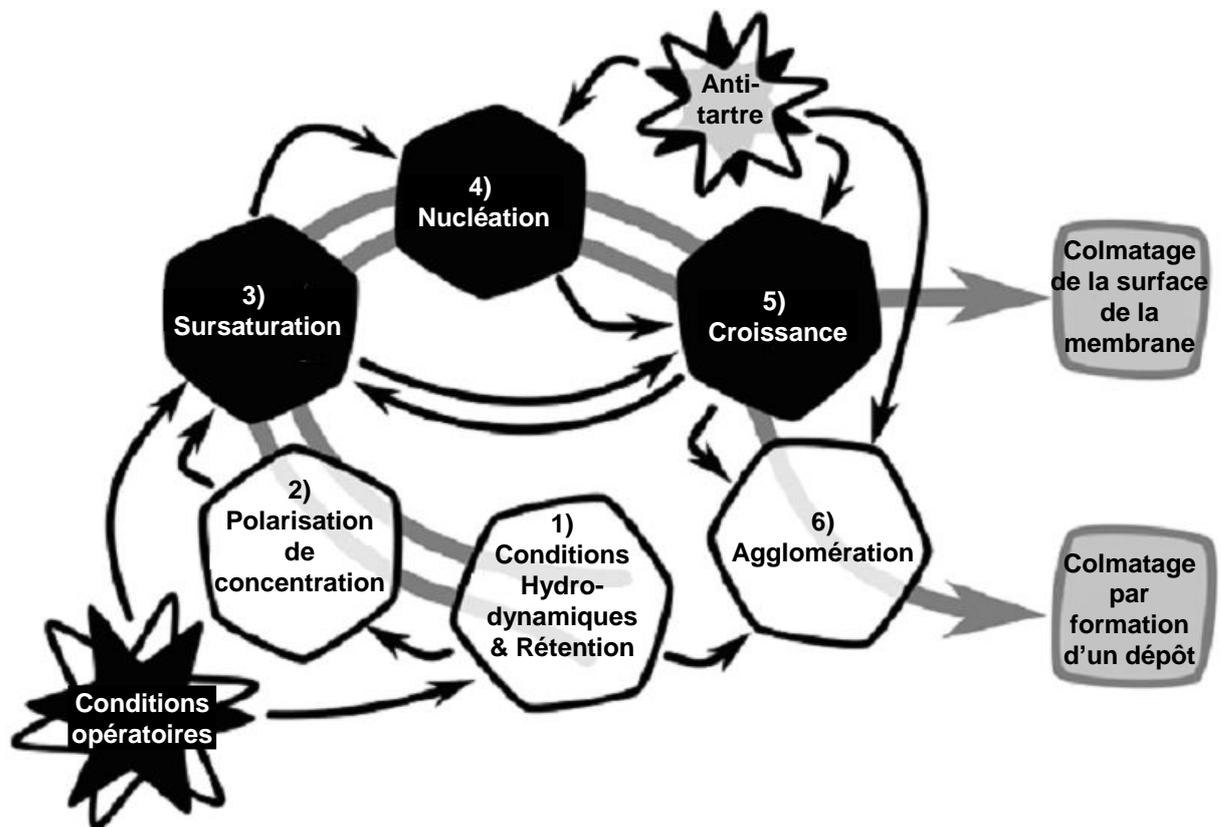


Figure I-14: Schéma global du mécanisme de colmatage par précipitation (entartrage), source (Gloede and Melin, 2008)

I.3.3 Mécanismes de rétention des membranes d'OI et NF

La compréhension des mécanismes de rétention de solutés par OI ou NF fait appel à diverses propriétés de la membrane telles que son seuil de coupure, sa porosité, ses caractéristiques

morphologiques, son hydrophobicité et sa charge (potentiel zêta) ainsi que la masse molaire, la taille des molécules, la charge et l'hydrophobicité du soluté.

I.3.3.1 Mécanisme d'exclusion par gênes stériques

Le mécanisme d'exclusion par gênes stériques (ou par taille de molécule) est basé sur les caractéristiques géométriques d'un contaminant. Ainsi, un soluté plus large que la taille des pores de la membrane est retenu. Ce mécanisme s'apparente donc à un tamisage. Un des indicateurs principaux représentant ce mécanisme est le seuil de coupure des membranes (MWCO) exprimé en Dalton. Il est calculé de telle sorte qu'une molécule présentant une masse molaire supérieure à ce seuil aura plus de 90% de chance d'être retenue par la membrane. Ainsi, une molécule de plus haut poids moléculaire est rejetée plus facilement par la membrane qu'une molécule de plus faible poids moléculaire à cause de ce phénomène d'exclusion stérique (Bellona et al., 2004, Comerton et al., 2008, Nghiem et al., 2004, Van der Bruggen et al., 2001). Par conséquent, la répartition de tailles des pores de la membrane est un élément fondamental à prendre en considération.

A noter que les membranes denses d'OI n'ont apparemment pas de pores, seul le MWCO peut alors être déterminé. Dans le cas de la NF, le pore représente l'espace libre (sans matière) à travers duquel le transport d'un fluide peut s'opérer par l'intermédiaire d'un gradient de pression. Ce sont les espaces libres formés naturellement à l'intérieur du polymère solide. Ils sont dus à l'entassement irrégulier et aléatoire des différentes chaînes composant le polymère. Il peut prendre toutes sortes de formes circulaires ou non-circulaires (à la surface de la membrane). La porosité est souvent exprimée en densité de pores, en distribution de la taille des pores ou en nombre de pores réellement efficaces (N) contenu dans la couche supérieure de la membrane (Bellona et al., 2004). D'après Kosutic et al (Kosutic et al., 2000), la porosité est un des facteurs prépondérants pour évaluer la performance d'une membrane. Suivant ses études, N augmente suivant la pression et la distribution de la taille des pores peut être altérée à haute pression. La pression jouerait donc un rôle prépondérant quant à la disponibilité des pores lors de la filtration. Pour les membranes poreuses, l'évaluation de la taille et de la géométrie des molécules d'un soluté couplé à la détermination de la taille des pores de la membrane semble être un meilleur indicateur que le MWCO. Divers auteurs (Ozaki and Li, 2002, Van der Bruggen et al., 1999) ont ainsi démontré le lien entre le taux de rétention de composés organiques et leurs caractéristiques géométriques telles que le rayon de Stokes. Cet indicateur nécessite néanmoins de connaître la composition exacte de la matrice de l'effluent analysé et les caractéristiques physico-chimiques de toutes les molécules présentes ce qui est rarement possible dans le cas d'un effluent réel.

En termes de rétention de micropolluants, Kosutic et al (Kosutic et al., 2005) a ainsi étudié les rétentions de 4 pesticides (dichlorvos, atrazine, triadimefon et diazinon). Ses résultats ont montré que plus la masse molaire de la molécule étudiée est grande, plus la molécule est rejetée par les membranes de NF et d'OI. Les membranes d'OI permettraient alors d'obtenir de plus forts taux de

réretention grâce à leurs plus faibles MWCO. Kimura et al (Kimura et al., 2004) sont arrivés aux mêmes conclusions lors de la filtration de produits pharmaceutiques non-chargés. Le mécanisme d'exclusion stérique ne peut cependant pas à lui seul expliquer ces rétentions car la taille des molécules reste la plupart du temps inférieure au MWCO de membranes étudiées.

Une relation existe donc entre le taux de rétention de composés organiques et leur masse molaire ou leur dimension à condition que ces composés soient non-chargés. Par contre pour les composés chargés, leur rétention est fonction d'autres paramètres (Ozaki and Li, 2002). Les molécules chargées, hydrophobes, hydrophiles ou fortement polaires peuvent s'écarter de la tendance affichée par le mécanisme d'exclusion stérique. D'autres mécanismes rentrent alors en jeu et sont décrits dans les paragraphes suivants.

I.3.3.2 Mécanisme d'exclusion par adsorption

L'hydrophobicité ou l'hydrophilicité d'un soluté et de la surface de la membrane peuvent être responsables ou non de l'adsorption d'un soluté sur une surface donnée.

L'hydrophobicité d'une membrane est mesurée par l'angle de contact d'une bulle d'eau sur cette membrane. Les composés organiques qui peuvent s'adsorber sur une membrane hydrophobe ont, en général, un fort coefficient de partage Octanol-Eau ou « log K_{ow} » et sont peu solubles dans l'eau.

$$\log(K_{ow}) = \log\left(\frac{C_{oc}}{C_w}\right) \quad \text{équation I-17}$$

Avec $\log(K_{ow})$ = indicateur de l'hydrophobicité du composé

C_{oc} = concentration en soluté dans de l'octanol à l'équilibre

C_w = concentration en soluté dans l'eau à l'équilibre

L'adsorption de composés hydrophobes sur des membranes de NF et d'OI a fait l'objet de nombreuses recherches. L'adsorption est due à des interactions hydrophobes ou des liaisons hydrogènes entre le matériau polymère de la membrane et les solutés organiques. Une large étude a ainsi été menée par Kiso et al (Kiso et al., 2001) sur plus de 10 pesticides aromatiques présentant des hydrophobicités différentes filtrés par des membranes de NF de couche active en polyamide. Plus le pesticide présente un caractère hydrophobe, plus il est retenu par la membrane. Ces rétentions sont d'autant plus fortes que la membrane de NF présente de fortes rétentions en sels. Ces résultats ont été confirmés par Ahmad et al (2008) pour des pesticides et Kimura (2004) et al sur des produits pharmaceutiques sur le même type de membrane. Ils ont observés des variations de capacité de rétention de 50 à 90% selon l'hydrophobicité de la molécule étudiée.

Bien que l'adsorption contribue à de fortes rétentions initiales (Kiso et al., 2001, Ozaki et al., 2008, Yoon et al., 2006, Yoon et al., 2007), de plus faibles rétentions sont néanmoins fréquemment observées lorsque la membrane devient saturée (Bellona et al., 2004, Kimura et al., 2003, Nghiem et al., 2004, Schäfer et al., 2005). Bellona et Drewes (2005) ont ainsi démontré que, au début de la filtration, la hausse de rétention de résidus pharmaceutiques tels que l'ibuprofène est due à son adsorption par la membrane. Par la suite, la rétention diminue ce qui est dû au relargage de ces composés lorsque la membrane est saturée. Après saturation, la rétention par adsorption devient négligeable par rapport aux autres mécanismes.

I.3.3.3 Mécanisme d'exclusion par répulsions électrostatiques

Les interactions électrostatiques ont souvent été reportées comme des facteurs importants influençant les capacités de rétention (Verliefde et al., 2008). La peau de la membrane, pour la plupart des membranes d'OI et de NF, est chargée négativement dans le but de minimiser l'adsorption de composés chargés négativement qui pourraient colmater la membrane. Cette charge négative est habituellement causée par la présence de groupes d'acides sulfoniques ($-SO_3H$) et d'acides carboxyliques ($-COOH$) qui sont déprotonés à un pH supérieur à leur pKa. La charge de surface de la membrane est mesurée par l'intermédiaire du potentiel zêta et des potentiels d'écoulement.

D'après Ozaki et Li (Ozaki and Li, 2002), la rétention de deux composés de masse molaire identique mais présentant une répartition de charge différente, tels que l'acide acétique et l'urée par exemple, ne réagissent pas de la même façon à une variation du pH. L'urée, non-chargée sur une gamme de pH de 3 à 9 voit son taux de rétention légèrement diminuer de 35% à 28% lorsque le pH augmente alors que celui de l'acide acétique varie de 32% à 100%. Le pKa des solutés joue donc un rôle important sur l'efficacité des membranes. Bellona et Drewes (Bellona and Drewes, 2005) ont montré que deux membranes avec des MWCO différents ont des taux de rétention équivalents dans les zones de pH favorisant une surface de membrane négative (pH élevé). En effet dans une zone de pH de 7 à 9, ces deux membranes présentent des potentiels zêta identiques. L'influence des interactions électrostatiques devient alors prépondérante sur l'effet stérique.

Verliefde et al (Verliefde et al., 2008) a étudié l'impact de la charge du soluté et de la membrane sur les rétentions de produits pharmaceutiques. Pour une membrane chargée négativement, les interactions électrostatiques permettent de fortement augmenter les rétentions de solutés chargés négativement. Les composés neutres ou chargés positivement peuvent cependant aussi s'adsorber sur les membranes hydrophobes et présenter de forts taux de rétention. Nghiem et al (Nghiem et al., 2006) ont eux aussi étudié l'influence des interactions électrostatiques sur la rétention de produits pharmaceutiques. La carbamazépine, composé peu ionisable présente des rétentions indépendantes du pH et de la force ionique de la solution. Par contre, les rétentions de composés tels que l'ibuprofène (chargé négativement) sont fortement influencées par ces paramètres.

La charge de la membrane peut cependant évoluer au cours de la filtration à cause de l'adsorption de certains composés à la surface de la membrane. Childress et Desmukh (1998) ont ainsi proposé l'hypothèse que les acides humiques (chargé négativement) ont tendance à s'adsorber sur la membrane à pH faible et à être rejeté par interactions électrostatiques à pH élevé (supérieur au point isoélectrique de la membrane). Leur adsorption diminuerait alors le potentiel zêta de la membrane, la rendant négative sur toute la gamme de pH.

En ce qui concerne la rétention des sels, les groupes fonctionnels chargés attirent les ions de charge opposée, les empêchant de traverser la membrane. Les contre-ions sont eux-aussi retenus pour préserver l'électroneutralité (Ozaki and Li, 2002). Néanmoins, les ions chargés positivement tels que les ions magnésium, sodium, calcium et les tensioactifs positifs peuvent se lier aux surfaces de la membrane chargées négativement. Par conséquent, la surface de la membrane sera moins négative (Bellona and Drewes, 2005, Deshmukh and Childress, 2001).

La polarité des composés est aussi un paramètre important à prendre en compte. Il apparaît que les molécules ayant le moment dipolaire le plus grand à géométrie équivalente sont moins retenues par la membrane. Soumis à une attraction électrostatique, le dipôle s'oriente vers la membrane d'une telle façon que la partie de la molécule possédant une charge opposée à celle de la membrane se retrouve proche de celle-ci. La géométrie à ce moment là est propice à la traversée des pores de la membrane (Bellona et al., 2004). Cet effet a lieu quelle que soit la charge de la membrane.

Enfin, des répulsions électrostatiques peuvent se produire entre la surface de la membrane et les solutés mais aussi entre molécules de la surface de la membrane entre elles. En effet, il a été remarqué qu'à pH 8-10, le flux de perméat peut dans certains cas augmenter et la rétention des composés non-chargés diminuer. Ceci pourrait s'expliquer par l'interaction des groupes chargés négativement à la surface de la membrane (acide carboxylique et sulfonique) qui en se repoussant, élargiraient les pores (Bellona et al., 2004).

I.3.3.4 Bilan des mécanismes de rétention

La figure suivante (Figure I-15) illustre les principaux mécanismes permettant de retenir les solutés par les procédés de NF et d'OI.

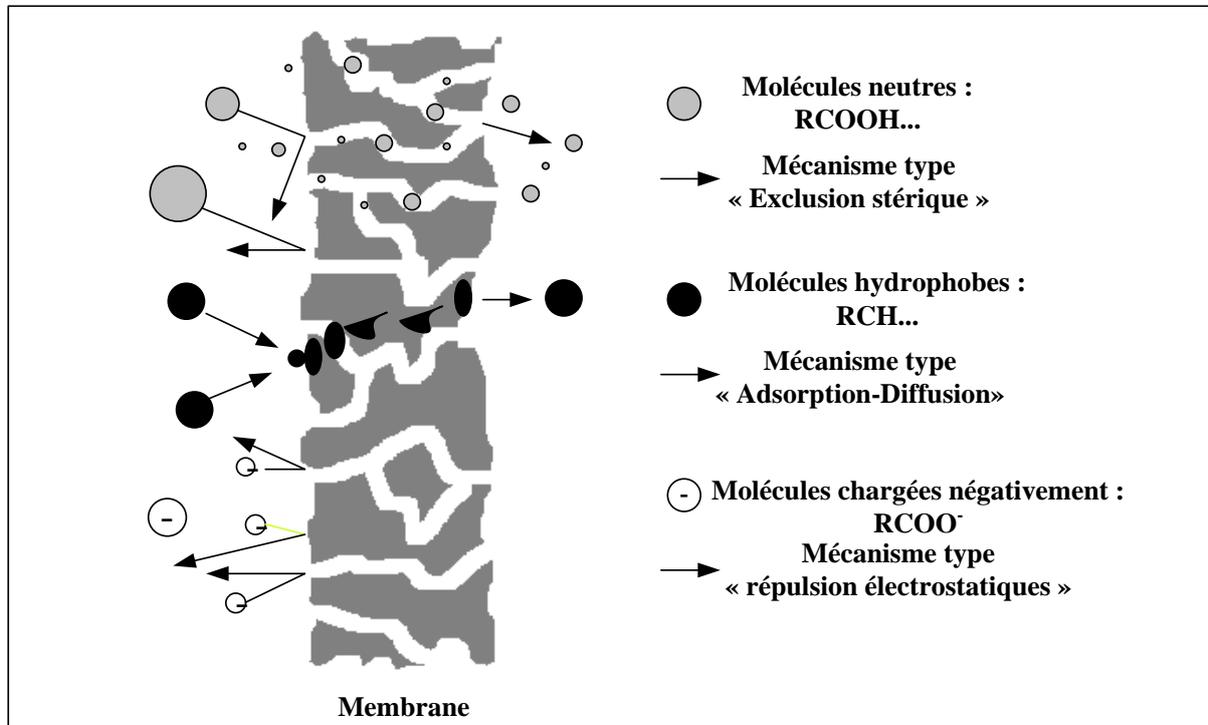


Figure I-15: Description des différents mécanismes d'interaction Membrane-Soluté pour une membrane hydrophobe chargée négativement

Après avoir étudié les mécanismes de rétention des molécules organiques et inorganiques par des membranes de NF et d'OI, la partie suivante traite des micropolluants et de leur rétention qui sont donc fonctions des mécanismes précédemment étudiés.

I.3.3.5 Influence de la composition de l'alimentation et du colmatage sur les rétentions de micropolluants

Les premières études se sont intéressées à la filtration par NF et OI de solutions synthétiques contenant un seul type de micropolluant à des concentrations bien plus élevées que celles des effluents réels (à plusieurs centaines de $\mu\text{g/L}$). Plus récemment, des études ont été réalisées avec des solutions synthétiques à des concentrations de l'ordre de la centaine de nanogrammes couplées ou non avec d'autres composés organiques et inorganiques. D'après Ahmad (2008), la concentration en micropolluants de l'alimentation a peu d'influence sur les taux de rétention en pesticides des membranes de NF. Des résultats différents ont été cependant trouvés par Kimura et al (2003).

De plus, lorsque plusieurs micropolluants sont filtrés en mélange, des rétentions plus fortes de chacun d'eux sont observées (Plakas and Karabelas, 2008). Ceci serait dû à des interactions entre les molécules et à la restriction de la taille des pores causée par l'adsorption des plus gros micropolluants à la surface de la membrane. La présence de cations bivalents engendrerait aussi des capacités de rétention plus fortes probablement causées par la formation de ponts entre les herbicides adsorbés et le calcium réduisant ainsi la taille apparente des pores de la membrane (Plakas and Karabelas, 2008) ce qui n'a par contre pas été mis en évidence dans l'étude de Comerton et al (2008).

Les interactions avec des composés organiques (pesticides, produits pharmaceutiques) présents dans l'alimentation peuvent aussi influencer les capacités de rétention des membranes de NF et d'OI avec une couche active en polyamide. Kimura et al (2009) a ainsi noté que les rétentions en produits pharmaceutiques sont plus importantes lorsqu'ils sont filtrés en présence d'effluent réel que dans de l'eau déminéralisée. Il explique que ceci est dû à la modification des propriétés de surface de la membrane et à l'association des micropolluants avec les molécules organiques présentes en solution. Il conclut aussi que le contenu en molécules organiques d'un effluent varie selon le prétraitement utilisé ce qui pourrait donc influencer sur les rétentions des micropolluants.

Nghiem et al (2007) a étudié l'influence du colmatage (par des molécules modèles) sur la rétention de produits pharmaceutiques. Le colmatage des membranes cause une modification de la charge de surface, une réduction de la taille des pores et une augmentation de la polarisation de concentration. Ces modifications peuvent donc avoir des effets antagonistes sur les rétentions. Néanmoins, ceci n'a pas eu d'effets significatifs sur les rétentions des produits pharmaceutiques. De la même manière, Yangali-Qunintanilla et al (2009) ont étudié les capacités de rétention de produits pharmaceutiques par des membranes de NF propres et colmatées. La membrane de NF propre présentant de faibles rétentions (NF_{loose}) en sel permet d'obtenir des capacités de rétention de ces produits comprises entre 35 et 70 % contre 62 à 96% pour une membrane de NF propre présentant de fortes rétentions en sel (NF_{tight}). Après colmatage par de l'alginate de sodium, les performances de la membrane NF_{loose} chutent de 5 à 38 % du fait de la limitation du flux de rétro-diffusion par la couche colmatante et de l'augmentation de la concentration à la surface de la membrane. Les composés hydrophobes non chargés se sont par contre adsorbés sur le dépôt d'alginate de sodium et ont montré par conséquent être plus retenus. En ce qui concerne la membrane NF_{tight} , les capacités de rétention augmentent faiblement notamment à cause du gêne stérique occasionné par la couche colmatante. Ces résultats sont confirmés par les études de Comerton et al (Comerton et al., 2008), Verliefe et al (Verliefe et al., 2009) et Agenson et Urase (Agenson and Urase, 2007).

De plus, certains composés tels que le chlore actif sont connus pour détériorer la surface de certaines membranes. Urase et al (Urase and Sato, 2007) a ainsi étudié l'impact de la présence de chlore actif sur les rétentions de produits pharmaceutiques d'une membrane de NF_{loose} et d'une membrane de NF_{tight} (respectivement ES-20 et CT10 de Nittodenko). Les capacités de rétention chutent pour la membrane NF_{loose} alors qu'aucune modification de rétention n'est notée avec la membrane NF_{tight} malgré une augmentation significative de la taille des pores.

Enfin, parmi les différentes membranes étudiées, les membranes de NF_{loose} sont les moins performantes pour retenir les micropolluants que ce soient les pesticides ou les produits pharmaceutiques. La membrane NF90 (Dow) est souvent citée comme étant une des membranes de NF la plus performante en termes de rétention (Ahmad et al., 2008). La composition de la couche active de la membrane a aussi une influence puisque Kimura et al (Kimura et al., 2004) a montré que les membranes en polyamide présentent des rétentions plus fortes que celles en acétate de cellulose. Néanmoins peu d'études ont été réalisées à ce jour sur la rétention en micropolluants des membranes d'osmose inverse comparé à la nanofiltration.

Des études supplémentaires sont donc nécessaires pour analyser les performances de rétention des membranes de NF et d'OI à de faibles concentrations en micropolluants et en présence d'une matrice d'effluent secondaire réel. De plus, les études sur membranes colmatées n'ont été réalisées qu'en présence de molécules organiques (polysaccharides ou protéines) synthétiques. A ce jour, seuls Comerton et al (Comerton et al., 2008) ont étudié les retentions de produits pharmaceutiques après traitement combiné par bioréacteur à membranes et NF/RO. De plus amples informations sont donc nécessaires pour valider l'efficacité de rétention des procédés de NF et d'OI lors de la filtration d'effluent réel. En effet des propriétés de dépôt différentes peuvent être occasionnées lors la filtration d'un effluent réel ce qui pourrait avoir un impact, sur les capacités de rétention des micropolluants.

I.3.4 Ouverture sur la filtration d'effluents secondaires réel par OI et NF : couplage BAM-OI/NF et BAC-UF-OI/NF

La plupart des études se sont focalisées sur la filtration d'effluents synthétiques (par NF et OI), d'eaux de surface (principalement par NF), et d'eau de mer (principalement par OI). Très peu d'études ont été réalisées à ce jour avec des eaux usées domestiques réelles dans le contexte de réutilisation des eaux. Cependant, deux façons de procéder ont pu être relevées lors de la filtration d'effluents secondaires réels : utiliser l'effluent secondaire réel brut ou le fractionner avant filtration.

Le fractionnement permet de séparer différentes familles de molécules suivant leurs propriétés physico-chimiques : hydrophobes, transphiliques et hydrophiles. Ainsi, Jarusutthirak et al (2002) ont fractionné des effluents secondaires qu'ils ont ensuite filtrés par NF. La fraction colloïdale à caractère hydrophile est principalement composée de protéines et de polysaccharides. Elle cause un colmatage sévère des membranes, principalement par blocage des pores. Les fractions hydrophobes et transphiliques ont été analysées par spectroscopie infrarouge ce qui révèle la présence d'acide carboxylique et d'acides humiques. La faible taille de certaines de ces molécules combinée à de fortes répulsions électrostatiques ont conduit à un colmatage plus faible de cette fraction. Néanmoins, plus la membrane présente des propriétés de surface hydrophobe, plus cette fraction s'y adsorbe et colmate les membranes de NF.

Qin et al (2005) ont travaillé sur des effluents réels à l'aide d'une filière microfiltration/osmose inverse. Ils ont observé de forts taux de rétention (>90%) en termes de conductivité, de carbone organique total, d'azote total et de nitrate. Des taux de conversion de l'ordre de 50% ont été utilisés sans évaluer leurs impacts sur le colmatage des membranes d'OI. La comparaison des filières BAM et BAC+MF/UF suivi d'un traitement tertiaire (OI) a été aussi étudiée (Qin et al., 2006). Le BAM utilisé (aucune information quant aux paramètres de fonctionnement du BAM) présentait de meilleures performances en termes de rejet de composés biodégradables et de dénitrification. Sur une longue période l'effluent BAM a permis de travailler à des flux de perméat d'OI 30% plus important que pour l'effluent provenant du BAC. Les facteurs de concentration n'ont pas été étudiés et seul un effluent BAM et un effluent BAC permettent de faire la comparaison. Il est donc nécessaire d'élargir cette base de données pour vérifier cette tendance.

Tam et al (2007) a étudié deux filières : BAM + OI et MF + OI. Les deux pilotes ont permis de retenir totalement les microorganismes et très fortement le COT et l'azote total avec des niveaux de performances très proches. La limite d'une telle étude vient du taux de conversion de travail puisqu'une seule passe à été réalisée ce qui correspond à un taux de conversion n'excédant pas 15%. Est-ce que la même qualité d'eau peut être garantie à des facteurs de concentration plus élevés ?

Ces études ont été réalisées à l'échelle industrielle, dans des conditions peu flexibles. Très peu d'informations sont d'ailleurs données concernant les conditions opératoires, les mécanismes de colmatage et les rétentions en micropolluants et pathogènes.

Des études plus récentes de Kimura, Comerton et Hoek, ont commencés à s'intéresser respectivement à comparer les performances des membranes de NF et d'OI lors de la filtration d'effluents secondaires, à évaluer les capacités de rétentions en micropolluants du couplage BAM-OI/NF et à modéliser le colmatage de membranes d'OI à long terme. Néanmoins ces études restent isolées. De plus amples informations sont donc nécessaires sur la filtration d'effluent réel secondaire par les procédés d'OI et de NF.

I.4 Conclusions

Pour répondre au challenge d'approvisionner en eau de qualité les populations de toutes zones géographiques, de nombreux projets ont été menés sur le traitement des eaux de surfaces (rivières, lacs, mers). L'eau usée présente l'avantage d'être une ressource pérenne, disponible mais inexploitée. Les procédés de réutilisation des eaux nécessitent la mise en place de procédés secondaires (boues activées et séparation membranaires) et tertiaires (procédé de filtration d'affinage : NF et OI).

Les procédés secondaires permettent d'éliminer les composés biodégradables et retenir les particules et microorganismes. La forte teneur en matières en suspension de l'effluent secondaire provenant du procédé à boues activées contraint de le coupler à un procédé de filtration (MF ou UF). La membrane permettra d'éliminer les matières en suspension et certaines macromolécules suivant le diamètre de coupure de la membrane. Néanmoins, la majorité des études a montré que les effluents de procédés BAC et BAM ne pouvaient pas atteindre à eux seuls les critères fixés par la directive cadre européenne (annexe 1.1).

Les procédés tertiaires permettent alors d'éliminer les molécules dissoutes résiduelles (composés organiques et inorganiques).

Ces procédés sont bien maîtrisés lorsqu'ils sont utilisés séparément pour d'autres applications (traitement des eaux usées conventionnel, dessalement...). Néanmoins, leur couplage dans le cadre de la réutilisation des eaux usées a été très peu étudié dans des conditions réelles. En effet, les mécanismes de colmatage et de rétention des procédés tertiaires ont été principalement étudiés à partir de solutions synthétiques à des concentrations en composés inorganiques et organiques ne reflétant pas ou très peu la composition des effluents secondaires réels. De plus, très peu d'études se sont intéressées à l'impact des paramètres du procédé secondaire sur le procédé tertiaire et au suivi du devenir de micropolluants tout au long de la chaîne de traitement.

Les performances des couplages BAC-UF+NF/OI et BAM+NF/OI en termes de productivité mais aussi de qualité (indicateurs usuels, élimination des micropolluants, des microorganismes) sont donc peu optimisées. Il en résulte l'utilisation excessive d'additifs notamment (dispersant, coagulants,...) qui pourrait être minimisée.

Ce projet propose donc d'étudier les capacités d'élimination des micropolluants, et notamment des molécules insuffisamment dégradées par voie biologique, par les procédés avancés tertiaires et de déterminer les conditions opératoires optimales pour augmenter à la fois la productivité de toute la chaîne de traitement. Une autre partie du projet menée par la société SAUR et le laboratoire Eau de Paris réalisera des mesures en parallèle à échelle industrielle.

Les caractéristiques des divers mécanismes de colmatage de l'OI et de la NF engendré par la filtration d'un effluent secondaire BAM ou BAC-UF réel seront analysées: réversibilité, vitesses de colmatage, etc... Ceci permettra notamment :

- De comparer les performances des membranes d'OI et de NF avec différents effluents secondaires réels à partir d'expérience en discontinu à échelle laboratoire
- D'étudier l'impact des conditions opératoires du procédé tertiaire sur ces performances de filtration : pression transmembranaire, vitesse de circulation, rendement du procédé à échelle laboratoire et pilote
- D'étudier l'impact de la composition du perméat du BAM sur les performances de l'OI en continu.

Le couplage BAM-OI sera ensuite étudié en portant une attention toute particulière à l'impact des paramètres du BAM sur les performances du procédé d'OI.

Enfin, les performances de filtration des procédés tertiaires (colmatage, rétention) suite à un dopage en micropolluants et microorganismes seront analysées à partir de solutions synthétiques puis à l'échelle pilote en prenant en compte toute la chaîne de traitement BAM+OI.

Les études de rétention seront premièrement réalisées

- Sur une solution synthétique de contaminants et d'eau ultrapure pour pouvoir se situer par rapport à ce qui a été réalisé dans la littérature.
- Sur une solution synthétique de contaminants et d'effluents secondaires pour pouvoir évaluer l'impact de la matrice organique et inorganique sur les rétentions de micropolluants et de pathogènes.
- Sur toute la filière BAM-OI/NF pour étudier les abattements en continu et sur le long terme de micropolluants et de pathogènes.

L'ajout de micropolluants induit un relargage d'EPS ce qui pourrait causer un colmatage du BAM. Néanmoins ces résultats ont été la plupart du temps obtenus à des concentrations élevées en dopant et/ou après de longues périodes de dopage. Cette étude envisagera donc le cas où un pic de pollution apparaît en tête de filière de REUSE dans des gammes de concentrations en accord avec les mesures réalisées sur des eaux usées domestiques réelles (quelques $\mu\text{g.L}^{-1}$). L'intérêt sera donc aussi d'étudier l'impact de ce pic sur le relargage d'EPS, sur le colmatage du BAM mais aussi sur les performances du traitement tertiaire. En effet, le relargage d'EPS peut engendrer une concentration en EPS plus élevée dans le perméat du BAM et donc un pouvoir colmatant plus important de cet effluent vis-à-vis de la NF et de l'OI.

Chapitre II : Matériel et Méthodes

Ce chapitre a pour objectif de présenter le dispositif expérimental utilisé lors de cette étude, les conditions opératoires et les techniques analytiques. Une première partie décrit les techniques analytiques mises en œuvre. La seconde est dédiée à la présentation de tous les types de membranes étudiées. La troisième partie décrit le matériel et les méthodes utilisées pour déterminer les performances de filtration en batch des membranes de nanofiltration et d'osmose inverse. Enfin, la quatrième partie présente le pilote couplant un bioréacteur à membranes (BAM) et le procédé d'osmose inverse.

II.1 Techniques analytiques mises en œuvre

II.1.1 Analyse des indicateurs globaux

II.1.1.1 Demande Chimique en Oxygène (DCO) (Micro-méthode)

La DCO correspond à la quantité globale de dioxygène nécessaire pour oxyder les molécules présentes dans l'échantillon. Elle est représentative de la majeure partie des composés organiques ainsi que des sels minéraux oxydables. Pour notre étude, un mélange de réactifs (HACH) est utilisé pour une gamme de DCO de 0 à 150 mg.L⁻¹ ou de 0 à 1500 mg/L suivant la teneur en matière organique de l'échantillon. 2 mL de solution à analyser sont ajoutés aux réactifs puis chauffés à 150°C pendant 2 heures. Le dichromate de potassium est utilisé comme oxydant puis le résultat est ramené en mgO₂/L. La valeur de la DCO est déterminée par spectrophotométrie UV à 420 nm (gamme 0-150 mgO₂/L) ou à 620 nm (gamme 0-1500 mgO₂/L). Les incertitudes sur la gamme 0-150 et 0-1500 mg/L ont été mesurées à respectivement 2 mg/L et 10 mg/L.

II.1.1.2 Carbone organique total (COT) (Standard Method 5310C)

Deux COT-mètres ont été utilisés lors de cette étude : le « 700 TOC » d'O.I.Analytical et le « TOC-V_{CSH/CSN} » de Shimadzu.

Trois types de mesures sont accessibles dont la somme donne le carbone total (TC) : le carbone inorganique, le carbone organique volatil et le carbone organique non-volatil. Le carbone inorganique (IC) est la concentration de carbone qui est dégazée lorsque l'échantillon est acidifié. Le NPOC (Non Purgeable Organic Carbon) ou carbone non-volatil est la concentration de carbone après acidification et dégazage. Le carbone organique total est obtenu en soustrayant le carbone inorganique du carbone total. Lors de cette étude, le NPOC a été choisi comme indicateur de la teneur en carbone de l'échantillon analysé. L'incertitude relative de mesure sur le COT-mètre est de 2% et la limite inférieure de détection est de 0,1 mg.L⁻¹.

II.1.1.3 Conductivité électrique (Normes NF EN 27888)

La conductivité électrique est la mesure de la capacité d'une eau à conduire un courant électrique. Cette capacité dépend des ions présents (de leur concentration, mobilité et valence) et de la température de mesure. Les solutions composées de molécules inorganiques sont souvent très conductrices. Inversement, celles de composés organiques non-dissociés conduisent mal le courant. La gamme de conductivité est de $0,01 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à $400 \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour une précision de 0,2%.

II.1.1.4 Matières en suspension (MES), matières volatiles en suspension (MVS) et matières sèches (MS)

La mesure de la quantité de matières en suspension (MES) a été réalisée par deux méthodes. La première méthode réalisée pour les échantillons de boues activées consiste à centrifuger la solution à 4500 g et à mesurer la masse du culot après séchage à 105°C pendant 24 heures. La seconde méthode réalisée sur les échantillons à faible teneur en MES (inférieure à $1 \text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) consiste à filtrer 50 mL d'échantillon sur un filtre à $0,45 \mu\text{m}$ et à mesurer la masse de matière déposée sur le filtre après séchage au four à 105°C pendant 24 heures (norme NF EN 872). La limite de détection est de l'ordre de $10 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ par filtration.

Les matières volatiles en suspension (MVS) sont mesurées suivant la norme AFNOR 90-029 qui consiste, suite à la mesure des MES, à mettre au four à 500°C l'échantillon pendant 24h. La masse pesée constitue la partie non volatile des MES de l'échantillon. Les MVS sont alors obtenues par soustraction des MES et de cette masse non volatile.

Les matières sèches (MS) sont la masse résultant du séchage de 250 mL d'échantillon non filtré et non centrifugé à 105°C pendant 24 h. Elles correspondent donc aux MES et aux matières dissoutes (sels, composés organiques).

II.1.1.5 Spectrophotométrie UV

Il existe un grand nombre de chromophores absorbants à des longueurs d'ondes diverses et représentatives de groupes fonctionnels portés par une substance.

Lors de cette étude, trois longueurs d'onde ont été choisies : 210 nm, 254 nm et 280 nm. Lorsque les valeurs d'absorbances sont supérieures à 2, les échantillons sont dilués puis analysés à nouveau. Le résultat affiché est le résultat donné par le spectrophotomètre (Appareil UV/VIS Spectrophotometer, JASCO, V-530) après dilution multiplié par le facteur de dilution.

- Fonctions absorbant à 210 nm : (liste non exhaustive)

Aldéhyde (-CHO), Carboxyl (-COOH), Ester (-COOR), $-(\text{C}=\text{C})_2$ - acyclique, $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$, nitrite (-NO₂), sulfoxyde (>S-O)

Un grand nombre de composés organiques absorbent à cette longueur d'onde, ainsi que de nombreuses molécules à faible encombrement stérique. Cet indicateur est donc non seulement représentatif de la teneur d'un échantillon en composés organiques mais aussi en nitrates et nitrites.

- Fonctions absorbant à 254 nm :

C'est un indice caractéristique de la majorité des molécules comportant des cycles aromatiques. Les molécules absorbant à 210 nm mais pas à 254 nm sont des molécules sans cycle aromatique.

- Fonctions absorbant à 280 nm : (liste non exhaustive)

Aldehyde (-CHO), Azo (-N=N-), Cétones (>C=O), Nitrate (-ONO₂), Tryptophane.

Le tryptophane possède des chromophores absorbants à 280 nm. Les protéines sont constituées par un enchaînement d'acides aminés comprenant le tryptophane, la tyrosine, la phénylalanine et la cystine. Cette longueur d'onde est donc souvent utilisée pour caractériser ou non la présence de protéines.

L'incertitude de mesure à toutes ces longueurs d'onde a été évaluée à +/- 0,002.

II.1.2 Méthodes d'analyse des molécules cibles

II.1.2.1 Pesticides et produits pharmaceutiques

Le protocole d'analyse des pesticides et des produits pharmaceutiques comporte une extraction sur phase solide suivie d'une analyse de l'extrait par chromatographie en phase liquide couplée à un spectromètre de masse. Ces méthodes ont été développées par le laboratoire Eau de Paris (France, Paris) qui a aussi réalisé les analyses. La limite de quantification globale de toute la procédure est de 20 ng/L pour l'ensemble des pesticides analysés par cette méthode.

II.1.2.2 Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAPs)

Le protocole d'analyse des HAPs selon la norme NF EN ISO 17993 comporte une extraction liquide-liquide suivie d'une analyse par chromatographie en phase liquide couplée à un détecteur fluorimétrique. Ces analyses ont été réalisées au sein du laboratoire Eau de Paris (France, Paris). La limite de quantification globale de toute la procédure est de 10 ng/L pour l'ensemble des HAPs excepté pour le méthyl[2]naphtalène qui possède une limite de quantification de 50 ng/L.

II.1.2.3 Cadmium, Chrome, Plomb, Nickel

Ces quatre cations sont analysés par spectroscopie d'émission atomique avec une source de type torche à plasma (ICP-AES). Les analyses sont réalisées sur un appareil Vista Pro de chez Varian et la quantification est obtenue après calibration de l'appareil par une solution de sels contenant les

différentes espèces à prendre en compte. Les limites de quantification par cette méthode sont égales à 1µg/L pour le Cadmium et à 10µg/L pour le Chrome, le Plomb et le Nickel. Ces analyses ont été réalisées par le laboratoire Eau de Paris (France, Paris).

II.1.2.4 Magnésium, Calcium, Phosphate, Nitrite, Nitrate, Sulfate, Sodium, Potassium

Lors de la première partie de l'étude réalisée avec une cellule de filtration frontale (cf II.3 et chapitre 3), les ions magnésium et calcium ont été analysés par spectroscopie d'absorption atomique. L'appareil est un AA series spectrometer (Thermo electron corporation). La spectroscopie d'absorption atomique (SAA) est basée sur le fait que les atomes libres peuvent absorber la lumière d'une certaine longueur d'onde, fixée par une lampe à cathode creuse spécifique d'un élément donné. Chaque élément présente un maximum d'absorption à une longueur d'onde caractéristique de cet élément. Aucun autre élément n'absorbe cette longueur d'onde. Les échantillons, le plus souvent en phase liquide, sont pulvérisés sur une flamme. Les atomes absorbant la lumière dans le domaine visible et ultraviolet se retrouvent dans un état électronique excité. La concentration de l'espèce dosée est alors mesurée à partir de l'intensité de lumière absorbée, en utilisant la loi de Beer-Lambert. Une courbe d'étalonnage est réalisée à l'aide d'étalons en Mg^{2+} ou Ca^{2+} . La droite obtenue permet de déterminer la concentration des échantillons.

Durant la seconde partie de l'étude correspondant au suivi du pilote BAM-OI en continu (cf II.4 et chapitre 4), une seconde méthode a été utilisée pour déterminer la concentration des ions magnésium et calcium ainsi que le phosphate, le nitrite, le nitrate, le sulfate, le sodium et le potassium. C'est une méthode de chromatographie en phase liquide (chromatographes LC30 et IC25 de DIONEX) utilisant une colonne à résines échangeuses d'ions (IONPAC® CS12A pour les cations et AS16 pour les anions de analytical column). Les ions ayant la plus grande affinité avec la colonne mettent le plus longtemps à sortir de la colonne. Un détecteur de conductivité permet de détecter en sortie de colonne les pics correspondant à chaque ion cité précédemment. Une courbe d'étalonnage permet de passer de l'aire du pic à la concentration de l'ion dans l'échantillon. Pour les phosphates, nitrates et nitrites, les résultats sont respectivement donnés en $mg.L^{-1}$ de phosphore ($P-PO_4^{3-}$), et d'azote ($N-NO_2^-$, $N-NO_3^-$). Une incertitude de 10% a été évaluée en réalisant un test de répétabilité.

II.1.2.5 Polysaccharides

La méthode colorimétrique utilisée est celle établie par Dreywood en 1946. L'échantillon est chauffé en présence d'acide sulfurique et d'antrone. Les polysaccharides sont hydrolysés, durant le chauffage, par l'acide sulfurique puis les monosaccharides sont déshydratés par l'antrone (coloration verte).

Le protocole opératoire de dosage des polysaccharides est décrit ci-dessous :

Polysaccharides

1 mL d'échantillon + 2 mL de réactif à l'antrone

Homogénéisation au vortex

Bain marie à 100°C pendant 10 minutes

Refroidissement à température ambiante, 30 minutes

Homogénéisation au vortex

Lecture de l'absorbance sur un spectrophotomètre à 620 nm

La concentration en polysaccharides est établie à partir d'une gamme étalon réalisée avec du glucose et s'exprime en mg équivalent de glucose par litre (D-glucose, anhydrique, 99%, Acros organics). L'erreur est globalement de 10% sur une gamme de 0 à 150 mg.L⁻¹ eq glucose.

II.1.2.6 Protéines

La méthode choisie pour le dosage des protéines est celle à l'acide bicinchonique. Il s'agit d'une méthode basée sur la méthode de Lowry mais le réactif Phenol-Folin-Ciocalteau est remplacé par de l'acide bicinchonique (BCA). Ce réactif s'avère être plus stable et plus sensible que le réactif de Lowry et la méthode généralement plus tolérante aux substances interférentes. L'acide bicinchonique (BCA) forme un complexe pourpre (BCA-Cu⁺) de couleur variable selon la concentration en protéines. La concentration en protéines est établie à partir d'une gamme étalon de BSA et des analyses à 562 nm. L'erreur de mesure est estimée à 20% dans une gamme 0 à 100 mg.L⁻¹

Le protocole du dosage est décrit ci-dessous :

Protéines

40 µL d'échantillon + 2 mL de solution de travail

Homogénéisation au vortex

Bain marie à 60°C pendant 30 minutes

Refroidissement à température ambiante, 30 minutes

Homogénéisation au vortex

Lecture de l'absorbance sur un spectrophotomètre à 562 nm

II.1.3 Analyse des microorganismes

Les analyses des microorganismes ont été toutes réalisées par le laboratoire spécialisé Eau de Paris selon les méthodes suivantes.

II.1.3.1 Phages MS2 (ATCC 15597-B1)

Les Phages MS2 sont analysés suivant le protocole standard ISO 10705-1. Les résultats sont exprimés en PFU/mL.

II.1.3.2 Coliformes totaux

Les coliformes sont détectés et comptés suivant la méthode ISO 9308-1. Les résultats sont exprimés en CFU/100 mL.

II.1.4 Analyse de la distribution en poids moléculaire des molécules présentes dans l'effluent

Afin de déterminer la distribution des poids moléculaires des composés organiques présents dans les fluides biologiques, la chromatographie liquide d'exclusion stérique à haute performance a été utilisée (HPLC-SEC). Les échantillons à analyser sont injectés dans une colonne (phase stationnaire) par le biais d'un éluant (phase mobile). La phase stationnaire est constituée d'un gel qui permet de séparer les composés suivant leur taille. Ainsi, plus un composé est de petite taille, plus son chemin

au sein de la colonne est long. Les composés à haut poids moléculaire, ne pouvant pénétrer les pores du gel, ont un volume d'élution égal au volume mort (volume interstitiel occupé par le solvant). La taille de ces composés est alors définie comme la taille d'exclusion limite de la colonne. Inversement les composés à faible poids moléculaire, pouvant totalement pénétrer les pores du gel auront un volume d'élution égal au volume total de la colonne (volume mort + volume des pores du gel). La taille de ces composés est alors définie comme la plus petite taille d'exclusion possible. Entre ces deux limites d'exclusion, il existe pour chaque colonne une relation linéaire entre les tailles moléculaires et les volumes d'élution.

L'appareil HPLC-SEC, couplé à un détecteur UV et à un détecteur de fluorescence en série est de la marque Akta Purifier. La colonne utilisée est la colonne SB802.5 de SHODEX. Elle est constituée d'un gel (Polyhydroxyméthacrylate) permettant de séparer des molécules de poids moléculaire jusqu'à 10^4 Da qui est la limite d'élution. L'éluant utilisé est de l'eau ultrapure. Le débit est fixé à 0,4 mL/min pour un volume d'injection variant de 0,1 à 1 mL. Des mesures telles que les UV210 et UV254 sont enregistrées en continu dans le but d'obtenir des informations sur la composition en molécules organiques des fractions séparées (cf. II.1.1.5). A noter que de nombreuses molécules inorganiques telles que NO_3^- peuvent elles aussi absorber dans l'UV notamment à 210 nm. Il serait donc intéressant dans le futur de coupler les détecteur UV et fluo à un détecteur de carbone dissous (Jarusutthirak et al., 2002).

Ainsi, après étalonnage des colonnes à l'aide de composés de différents poids moléculaires (molécules de Dextran de 1000 à 25000 Da), une relation linéaire permet d'obtenir le poids moléculaire des composés à partir de leur volume d'élution (cf figure II-1).

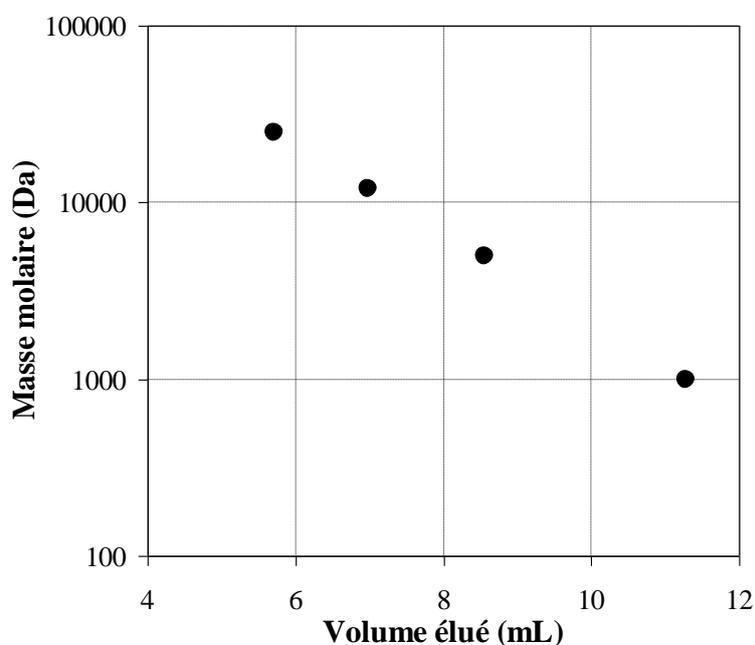


figure II-1 : Etalonnage de la colonne avec des molécules de Dextran de poids moléculaire variant entre 1000 Da et 25000 Da

II.1.5 Analyse par matrice fluorescente d'émission et d'excitation 3 D

Les matrices d'excitation (Exc) et d'émission (Em) fluorescente permettent d'obtenir une empreinte des composés présents en solution. Les énergies des faisceaux lumineux mises en jeu sont du domaine de l'UV et du visible. Lorsqu'une molécule absorbe un faisceau lumineux, elle se retrouve dans un état électronique excité ainsi que dans un nouvel état vibrationnel. L'excédent d'énergie vibrationnelle est rapidement dissipé. Ainsi, la molécule se retrouve rapidement dans son état excité de niveau vibrationnel 0. La transition d'un état électronique ($v=0$) excité vers un état de plus faible énergie ($v \neq 0$) produit l'émission d'un photon de longueur d'onde plus grande que celle du photon incident donnant ainsi lieu à un faisceau d'énergie plus faible que l'énergie d'excitation (cf figure II-2).

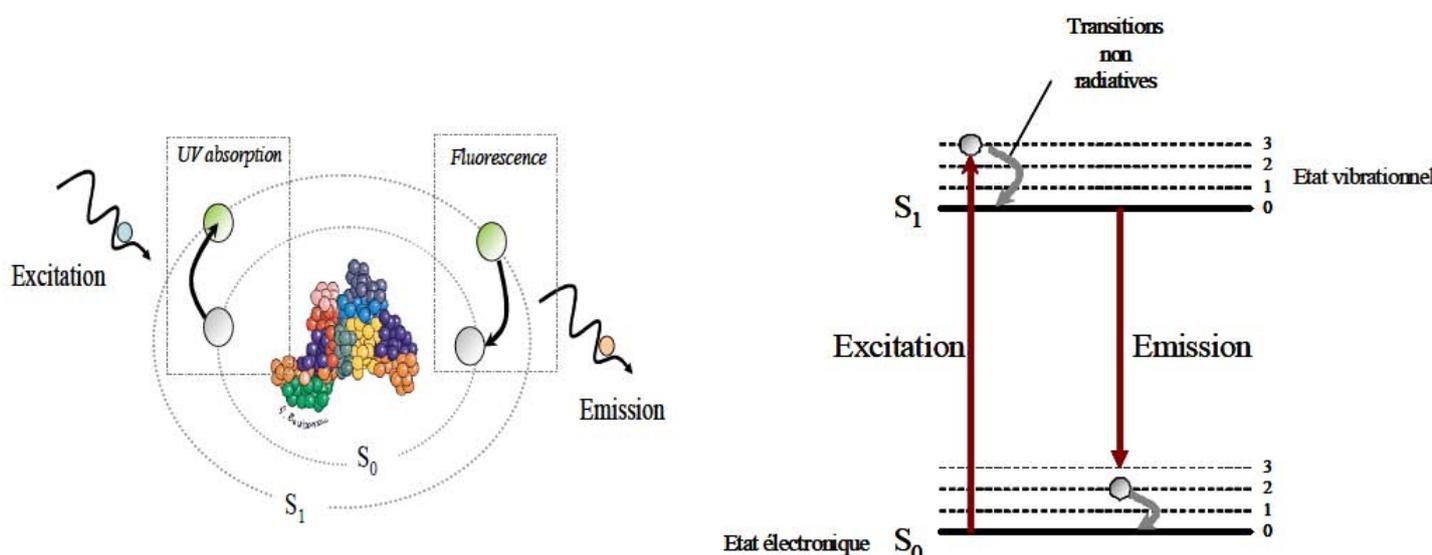


figure II-2 : Représentation schématique d'une molécule absorbant un rayon lumineux (Teychene, 2008)

Les molécules capables de restituer la lumière absorbée sous forme de lumière fluorescente sont appelées fluorophores ou fluorochromes. La spectroscopie fluorescente est largement utilisée dans l'analyse des matières organiques naturelles, notamment pour la détection des protéines et des acides humiques. Pour un environnement polaire tel que l'eau, les maximums de fluorescence des protéines et des acides humiques sont obtenus à des couples Exc/Em respectivement de 280/345 nm et 280/445 nm (Coble, 1996). Un des phénomènes parasites le plus problématique en spectroscopie de fluorescence est l'effet de « quenching ». Ce phénomène est lié à l'environnement du fluorochrome (force ionique, pH, ou la présence d'autres fluorochromes). La conséquence de cet effet est une diminution du rendement quantique et donc de l'énergie d'émission rendant la détection et la

quantification des composés difficiles. Galinha et al (2007) ont montré en effet qu'en présence de substances humiques, le signal fluorescent des protéines est largement diminué.

Le dispositif expérimental et la procédure d'analyse des résultats ont été mis au point par Claudia Portugal de l'Université Nueva de Lisbonne. Cette partie du travail a été réalisé dans le cadre d'une collaboration avec elle et l'équipe du Pr João Crespo. Les analyses de spectre de fluorescence ont été réalisées avec l'appareil LS50B (Perkin Elmer). Chaque analyse a été réalisée in situ en prélevant 300 mL d'échantillon dans un bécher. Une sonde de fluorescence a ensuite été utilisée pour réaliser l'analyse. Le dispositif « sonde + bécher » est placé dans le noir pour éviter toutes interférences lors de l'analyse. Avant chaque série de mesures, l'analyse d'une solution référence de BSA a été réalisée (0,1 g de BSA + Tampon phosphate (1,19 g de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 0,195 g de Na_2HPO_4) pour 1 L d'eau ultrapure)

II.1.6 Analyse de la surface de la membrane par microscopie électronique à balayage (MEB) couplé à un détecteur à rayon X (EDS)

Des photos de membranes propres et colmatées sont réalisées par MEB (Modèle JEOL 5410 LV instrumentation) par l'intermédiaire d'un faisceau d'électrons secondaires projeté contre la surface de la membrane. Cette information permet d'évaluer de façon qualitative la structure et la quantité de dépôt formé. Un détecteur à rayon X (Electron Detection Scan, EDS, EDS-analysys Quantax, Bruker AXS, Allemagne) a été ajouté au microscope afin de pouvoir analyser la composition élémentaire des dépôts de filtration.

Les membranes sont séchées dans un dessiccateur puis recouvertes d'une fine couche de carbone avant observation par MEB. La couche conductrice de carbone (épaisseur de quelque Angström) sert à éviter une accumulation d'énergie apportée par les électrons sur la membrane non conductrice et ainsi une détérioration de celle-ci. Le MEB (JEOL 5410 LV Instrumentation) fonctionne sous un vide primaire (environ $3 \cdot 10^{-3}$ Pa). La surface des membranes côté rétentat est observée avant et après filtration.

L'identification qualitative des éléments présents sur la membrane a également été effectuée par EDS et réalisée avec une sonde SDD Bruker Quantax de 30 mm². Suite à l'envoi d'électrons en un point de la surface de la membrane, un spectre d'émission des éléments présents en ce point est obtenu. Chaque élément présent peut être identifié par sa raie d'émission dont la position est fixe sur le spectre. En cas de présence de l'élément, un pic est alors visible. Il est à souligner que cette mesure est une mesure qualitative. L'intensité des pics peut être comparée sur un même spectre de réponse mais pas entre deux spectres de réponses différentes.

II.2 Description des membranes de l'étude

II.2.1 Membrane de microfiltration et d'ultrafiltration

II.2.1.1 Membrane de Microfiltration (MF)

La membrane de MF est immergée au sein du bioréacteur à membranes. C'est une membrane plane. Ses caractéristiques principales sont répertoriées dans le tableau suivant (tableau II-1). Ce sont les mêmes membranes que celles utilisées pour les bioréacteurs à membranes planes (Aqua-RM ®) installés par SAUR.

Paramètres	
Type de membrane	Plane
Fournisseur	Kubota
Matériau	PET
Seuil de coupure (kDa)	200
Perméabilité à l'eau à 20°C (L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹)	500
Surface (m ²)	0,116
Hauteur (m)	0,29
Largeur (m)	0,20

tableau II-1 : Caractéristiques de la membrane de MF du bioréacteur à membranes

II.2.1.2 Membrane d'ultrafiltration (UF)

La membrane d'UF est utilisée comme prétraitement des procédés d'OI et de NF pour la filière à boues activées classique BAC-UF-NF/RO. Elle est donc utilisée au laboratoire pour filtrer le surnageant du bassin de sédimentation. Son perméat sert ensuite d'alimentation aux membranes de NF et d'OI. C'est une membrane fibre creuse interne-externe asymétrique composée de polyethersulfone hydrophile et de polyvinylpyrrolidone (modèle UFC M5, X-Flow, Norit). Son diamètre de coupure moyen est de 200 kDa (équivalent Dextran).

Ces membranes sont introduites dans un carter permettant la circulation tangentielle de l'alimentation et l'évacuation du perméat (cf.figure II-3). La vanne de sortie du rétentat permet de fixer le débit de circulation et donc la vitesse tangentielle à l'intérieur du module. En position fermée, cette vanne permet de fonctionner en filtration frontale, ce qui a été réalisé lors de cette étude.

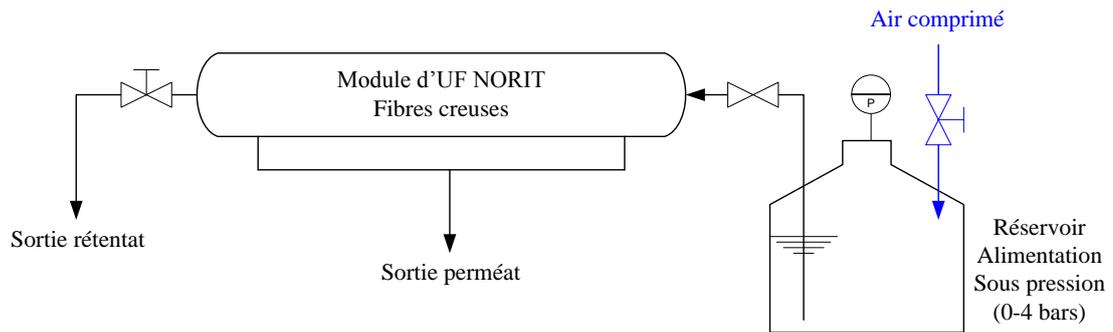


figure II-3 : Schéma du module d'UF (NORIT)

II.2.2 Membranes de nanofiltration (NF) et d'osmose inverse (OI)

Les membranes NF90 (Dow, Filmtec), NF270 (Dow, Filmtec), ESNA1 (Hydranautics) pour la nanofiltration et TW30 (Dow, Filmtec) et ESPA2 (Hydranautics) pour l'osmose inverse sont des membranes spiralées vendues dans le commerce sous forme de modules. Elles seront nommées par la suite respectivement nano-NF90, nano-NF270, nano-ESNA, osm-TW30 et osm-ESPA. Ces modules sont composés d'une trentaine de feuilles (selon le diamètre du module), elles-mêmes constituées de deux couches de membranes collées dos à dos avec un espace entre elles permettant le passage du perméat. Des espaceurs permettent la répartition du fluide sur toute la surface de la membrane et donc un bon écoulement. A noter que les expériences réalisées au LISBP nécessitent l'utilisation de membranes planes. Les modules de membranes spiralées sont donc dépecés et utilisés en tant que membranes planes lorsque le fournisseur ne peut pas nous procurer directement des membranes sous cette forme.

Dans le but de mieux comprendre et analyser les phénomènes observés lors des expériences, il est impératif de connaître les paramètres physico-chimiques et mécaniques de la surface et de l'épaisseur des membranes étudiées.

Ces membranes sont composées de trois couches (figure II-4) : un support en polyester, une couche intermédiaire de polysulfone microporeux et enfin, à la surface de la membrane, une couche ultrafine de polyamide ou ses dérivés dite « couche active ».

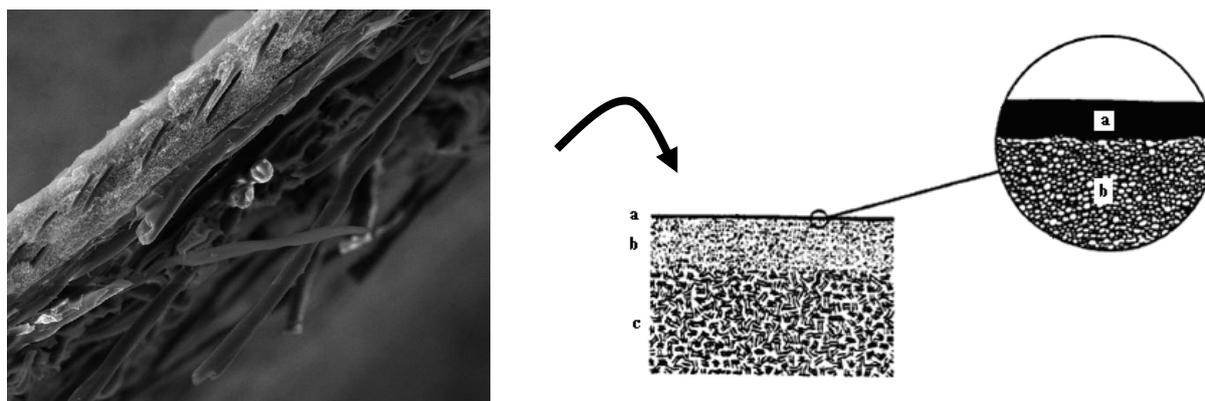


figure II-4 : Aperçu des trois différentes couches qui composent la membrane
 (Photo de gauche : coupe membrane nano-NF90 propre par MEB, grossissement X250)
 (Schéma de droite, Représentation des 3 couches
 (a) Polyamide d'épaisseur $\sim 2\mu\text{m}$,
 (b) Polysulfone $\sim 40\mu\text{m}$
 (c) Polyester $\sim 120\mu\text{m}$)

La couche active des membranes de NF et d'OI est un mélange de polyamides aromatiques et aliphatiques souvent appelée piperazine. La figure suivante (figure II-5) montre les polymères composant la couche active des membranes nano-NF90 et osm-TW30 (Source fournisseur Dow, Filmtec). Les autres membranes (nano-NF270, nano-ESNA, osm-ESPA) sont composées du même type de polymère mais la formulation exacte n'a pu être trouvée dans la littérature. Malgré des différences de saturation au niveau des cycles, les propriétés des couches actives de ces deux types de membrane sont très proches.

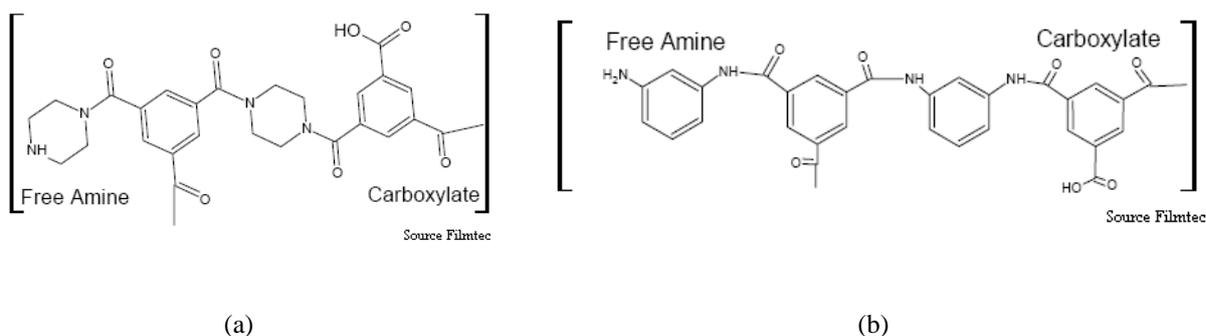


figure II-5 : Composition de la couche active des membranes nano-NF90 (a) et osm-TW30 (b)

Le tableau (tableau II-2) synthétise les principales caractéristiques des membranes étudiées. Ces caractéristiques proviennent de la littérature excepté les perméabilités qui ont été mesurées. Toutes ces membranes ont tendance à être hydrophobes (excepté la nano-NF270) et chargées négativement à un pH de 7 qui est le pH habituel des effluents secondaires à traiter. Par contre, certaines caractéristiques structurelles des membranes sont différentes. Les rétentions en sels sont plus

grandes pour les membranes d'osmose et les perméabilités sont deux à trois fois plus élevées pour les membranes de nanofiltration.

En ce qui concerne la nanofiltration, les membranes nano-NF90 et nano-ESNA font partie des membranes de NF à haute performance. Elles présentent des taux de rétention en sels monovalents élevés. La membrane nano-NF270 ne retient que partiellement les sels monovalents mais elle est tout de même performante pour retenir les sels bivalents.

Type de membrane	nano-NF270 (c),(d),(e),(f)	nano-NF90 (a),(e),(f)	nano-ESNA (b),(e),(f)	osm-ESPA (e),(f)	osmTW30 (f)
Fabricant	Filmtec	Filmtec	Hydranautics	Hydranautics	Filmtec
Classifié comme	NF	NF	NF	OI	OI
Matériau couche externe	Polyamide Polypiperazine	Polyamide	Polyamide	Polyamide m-phenylene diamine	Polyamide
MWCO en g/mol	150-430	200-300	200	<200	<200
Taux de rétention en sels	40-60% CaCl ₂ >97% MgSO ₄	85-95% CaCl ₂ >97% MgSO ₄	90% CaCl ₂	98,7% CaCl ₂	98,5% CaCl ₂
Potentiel zêta à pH7 (mV)	Négative -19,7	Négative -14,2	Négative -11,9	Négative -7,7	Négative -6,1
Perméabilité à l'eau à 25 °C (L/h/m ² /bar) Mesurée expérimentalement	12,1 +/- 1,1	6,2 +/- 0,6	7,5 +/- 0,3	3,6 +/- 0,1	3,9 +/- 0,2
Angle de contact (°)	28	63,2	60,3	69	43,8
Rugosité moyenne (nm)	14,6	108,9	36,9	130,2	65

(a)(Bellona and Drewes, 2005), (b) (Jarusutthirak et al., 2002), (c) (Mänttari et al., 2004), (d) (Comerton et al., 2008), (e) (Kosutic et al., 2006), (f) (Norberg et al., 2007)

tableau II-2 : Caractéristiques des membranes utilisées

La figure suivante (figure II-6) montre l'évolution du potentiel zêta des membranes sélectionnées en fonction du pH. La déprotonation des molécules de la couche active lorsque le pH augmente a pour conséquence une baisse du potentiel zêta. La surface des membranes sélectionnées est chargée négativement pour des pH supérieurs à 4,3.

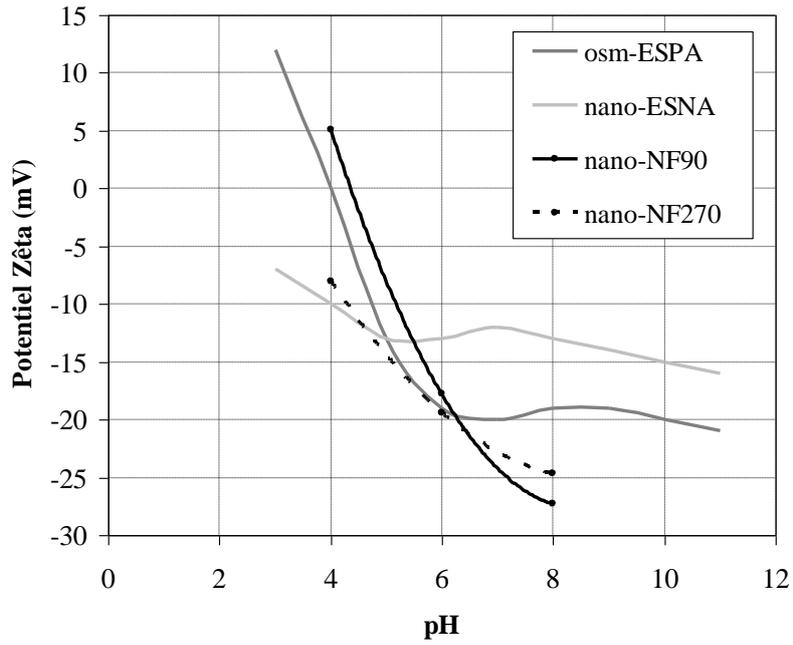


figure II-6 : Evolution du potentiel zêta en fonction du pH pour les membranes osm-ESPA, nano-ESNA (source Hydranautics), nano-NF90 et nano-NF270 (sources DOW Filmtec)

II.3 Expériences de filtration en batch sur cellule cylindrique

Dans le but d'étudier les mécanismes de colmatage et les capacités de rétention des membranes d'osmose inverse et de nanofiltration, une cellule de filtration cylindrique équipée d'une membrane plane de 0,0045 m² fonctionnant à pression constante a été utilisée (cf figure II-7). Elle permet de réaliser des expériences en batch de quelques heures. Les caractéristiques de cette cellule sont présentées dans le tableau suivant : Elle sera nommée par la suite « cellule batch ».

Contenance	0,5 L
Gamme de pression	0 bar < P < 20 bars
Diamètre de la membrane (surface active)	0,076 m
Surface active de la membrane	0,0045 m ²
Matériau	Acier inoxydable

tableau II-3 : Caractéristiques de la cellule de filtration, traitement tertiaire

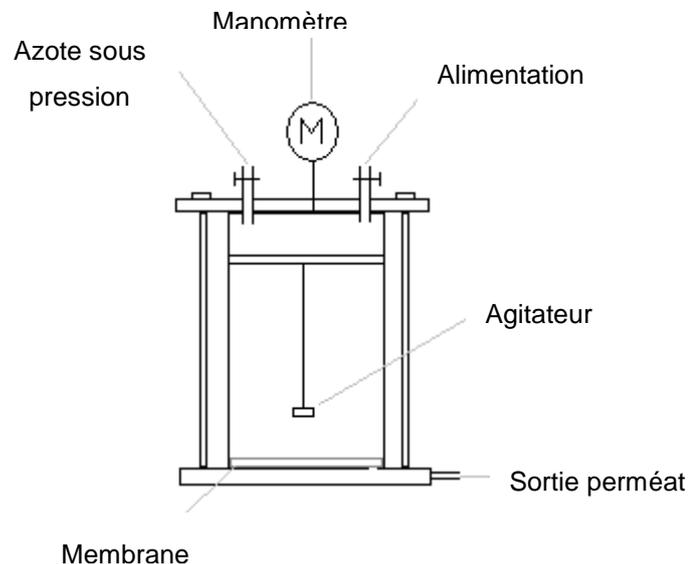


figure II-7 : Schéma de la cellule de filtration

La cellule de filtration permet de fixer les conditions d'agitation entre 0 et 750 tr.min⁻¹. Les choix des conditions d'agitation sera discutées au paragraphe II.3.2.3.

II.3.1 Préparation des membranes avant l'expérience, tests à l'eau ultrapure

II.3.1.1 Stockage des membranes

Les membranes sont stockées à l'abri de la lumière dans de l'eau ultrapure à 4°C.

II.3.1.2 Déconditionnement des membranes

Le but du déconditionnement des membranes est d'obtenir un flux de perméat à l'eau constant à une pression donnée en éliminant le liquide de conditionnement et en précompactant la membrane. Ainsi, la membrane (NF ou OI) est placée dans la cellule de filtration et subit une filtration à l'eau ultrapure pendant 1 heure à une pression supérieure à la pression de travail (12 bars). Dans le but de ne pas créer de modification trop brutale, la pression est augmentée toutes les minutes par paliers de 1 à 2 bars. La membrane est ainsi prête pour la mesure de la perméabilité à l'eau.

II.3.1.3 Perméabilité de la membrane à l'eau ultrapure (Lp_0)

Le but de cette manipulation est de déterminer la valeur du flux de perméation à une pression donnée sans aucun colmatage (membrane neuve ou propre) en utilisant de l'eau ultra-pure. La perméabilité ($Lp_{\text{mesuré}}$), dépendant de la viscosité du liquide à traiter, doit être ramenée à 20°C suivant l'équation I-1 et l'équation II-2 et la loi de Darcy):

$$\mu(\theta) = 1,002 \cdot \exp \left[3,056 \cdot \frac{(20 - \theta)}{(\theta + 105)} \right] \quad \text{équation II-1}$$

Avec μ Viscosité dynamique de l'eau (Pa.s)

θ Température du liquide (°C)

D'où

$$Lp_0 = \frac{\mu(\theta)}{\mu(20^\circ\text{C})} \cdot Lp_{\text{mesuré}} \quad \text{équation II-2}$$

Suite à la mesure de la perméabilité à l'eau, les expériences avec un fluide réel peuvent être réalisées.

II.3.2 Protocoles de filtration et conditions opératoires

II.3.2.1 Filtration à pression constante

Dans le but d'appréhender les performances de la membrane en termes de colmatage et de taux de rétention, un volume de la solution à étudier de 300 à 500 mL est prélevé puis filtré dans la cellule batch, à pression constante. La chute de flux est relevée par acquisition de la masse de perméat au cours du temps. L'évolution du flux normalisé (J/J_0) et de la résistance du colmatage (R_c) sont ensuite analysés en fonction du facteur de réduction volumique (FRV) (équation II-3). Idéalement, il faudrait exprimer ces résultats en fonction du facteur de concentration (FC) d'un composé choisi. Le problème est de connaître réellement la concentration en soluté dans le rétentat et à la surface de la membrane ce qui n'est pas mesurable lors de cette étude. La filtration est arrêtée lorsque le FRV atteint la valeur de 6.

$$\text{FRV} = \frac{V_0}{V_r} = \frac{V_0}{V_0 - V_p} \quad \text{équation II-3}$$

Avec	V_0	Volume de liquide à l'intérieur de la cellule de filtration au temps 0 (L)
	V_r	Volume de liquide (rétentat) à l'intérieur de la cellule de filtration au temps t (L)
	V_p	Volume de perméat cumulé au temps t (L)

II.3.2.2 Filtration par paliers de pression

La méthode de filtration par paliers de pression permet d'obtenir des informations sur les interactions membrane-fluide pour une gamme de pressions transmembranaires en une seule expérience. Le principe consiste à réaliser l'expérience à une pression P_{\min} pendant un temps t puis d'augmenter cette pression par paliers de même durée jusqu'à P_{\max} (cf

figure II-8 : , graph 1) puis de diminuer la pression par paliers descendants. A de faibles pressions, les effets de cisaillements provoqués par les vitesses tangentielles à la surface de la membrane sont supérieurs à ceux de la convection. Les composés ne se déposent donc pas à la surface de la membrane et restent en solution s'il n'y a pas de phénomènes d'adsorption. Par conséquent, le flux est constant. A partir d'une certaine pression, le flux de perméat peut diminuer en fonction du temps. Il est possible de calculer la résistance due au colmatage (R_c) pour chaque palier de pression (cf

figure II-8 : , graph 2) à l'aide de la loi des résistances en série qui conduit à l'expression de R_c (cf équation II-4).

$$R_c = \frac{PTM}{J(20^\circ C) \cdot \mu(20^\circ C)} - R_m \quad \text{équation II-4}$$

Avec	J (20°C)	Flux de perméat à 20°C (L.h ⁻¹ .m ⁻²)
	PTM	Pression transmembranaire (bar)
	μ (20°C)	Viscosité de l'eau ramenée à 20°C (Pa.s)
	R _m	Résistance de la membrane (m ⁻¹)
	R _c	Résistance due au colmatage (m ⁻¹)

La vitesse de colmatage peut être définie comme la variation de résistance au cours du temps de filtration (dR_c/dt) ou du volume de perméat filtré (dR_c/dV). Elle est déterminée par la pente de la portion de droite R_c=f(t) ou f(V) à chaque palier de pression. Le graphique 3 de la figure II-8 représente la vitesse de colmatage (dR_c/dt) en fonction de la PTM. Cette courbe constitue l'empreinte de l'interaction entre une membrane et un fluide pour des conditions opératoires données. Les vitesses de colmatages en paliers descendants et ascendants forment un hysteresis qui renseigne sur le comportement du dépôt colmatant. Dans le cas où les courbes se superposent, l'éventuelle évolution de la structure du dépôt serait donc réversible par baisse de pression.

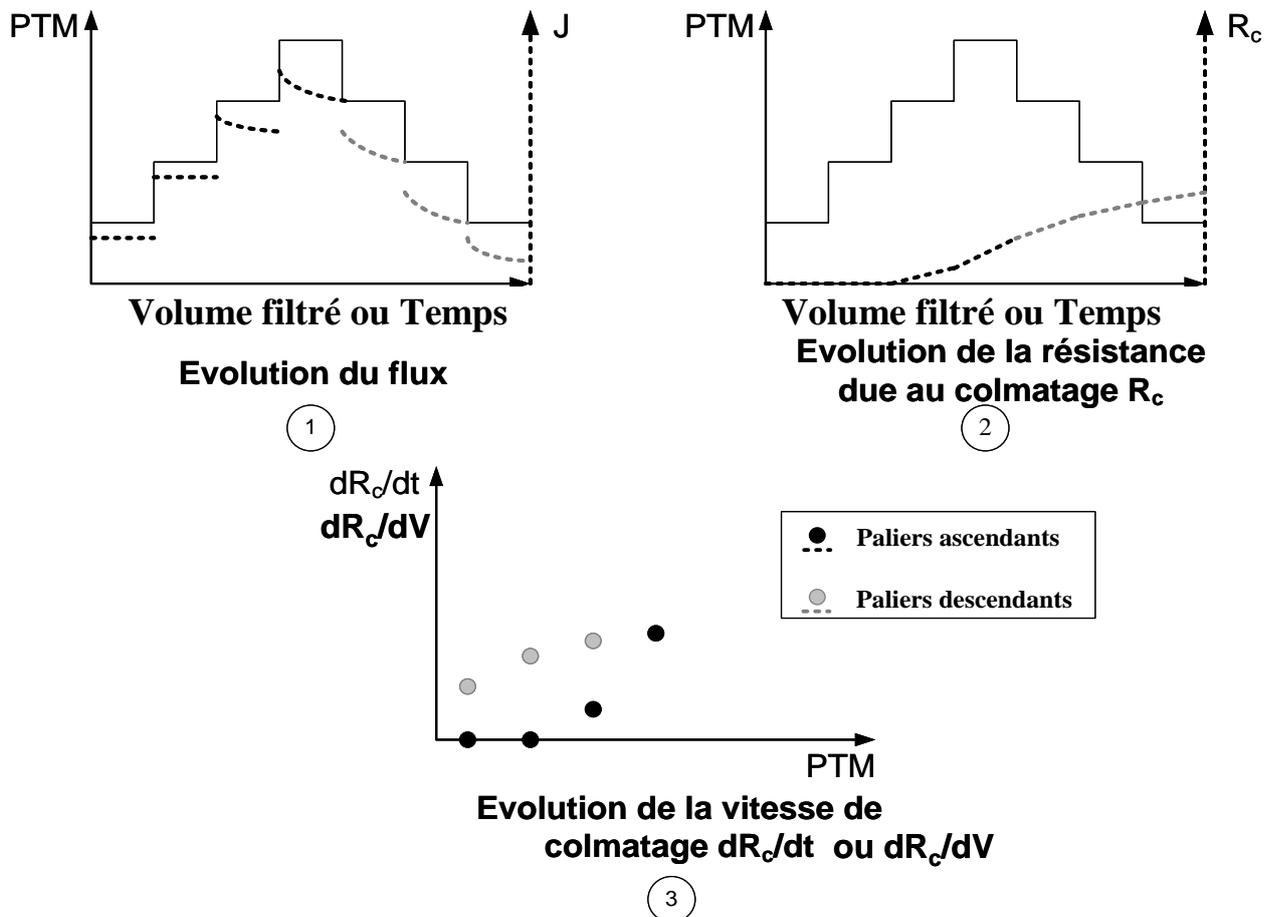


figure II-8 : Description de la méthode d'analyse du colmatage par paliers de pression

II.3.2.3 Influence de l'agitation

Dans le cas d'une filtration en mode frontal sans agitation, le gradient de vitesse tangentiel à la surface de la membrane peut être considéré nul. Pour une filtration tangentielle qui est celle utilisée dans l'industrie pour des modules spirales, la vitesse du rétentat à la surface de la membrane est de l'ordre de 0,1 à 0,5 m.s⁻¹. L'agitation en cellule de filtration, qui plus est près de la membrane, permet de créer un cisaillement à la surface de la membrane qui se rapproche du fonctionnement tangentiel même si les configurations sont différentes ; cellule batch au laboratoire et module spiralé dans l'industrie. Elle permet de réduire la formation de dépôt ainsi que le taux de polarisation (cf chapitre 3).

La figure II-9 présente les résultats des expériences de filtration d'un effluent BAM par la membrane osm-TW30 réalisées à différentes vitesses d'agitation ($N = 0 ; 250 ; 500 \text{ tr.min}^{-1}$ ce qui correspond à des vitesses aux extrémités de l'agitateur de respectivement de 0 ; 0,17 et 0,34 m.s⁻¹). Ces vitesses sont dans la gamme des valeurs citées par les industriels (0,1 à 1 m.s⁻¹)

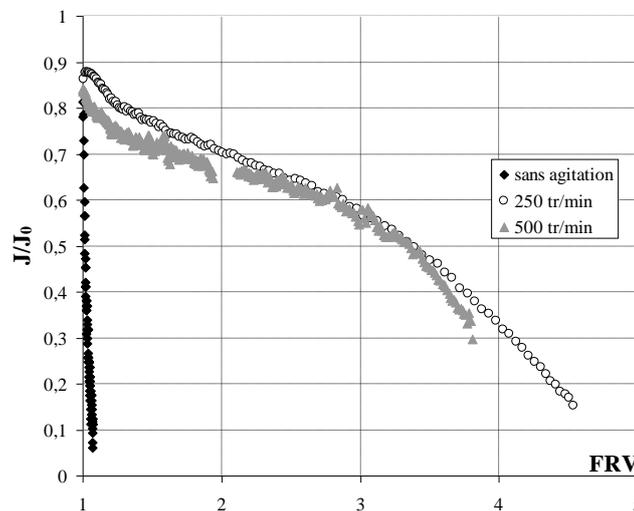


figure II-9 : Influence de l'agitation lors de la filtration d'un effluent BAM par la membrane osm-TW30, PTM = 8bars

Sans agitation, la chute de flux est très importante. Lorsque la vitesse d'agitation passe de 250 à 500 tr/min, les courbes restent superposées. Par conséquent, la présence de l'agitation permet de limiter le dépôt de macromolécules transférées par convection à la surface de la membrane. Vu que les deux vitesses d'agitation étudiées engendrent la même chute de flux, une vitesse d'agitation de 250 tr.min⁻¹ (0,17 m.s⁻¹) a été choisie pour toutes les expériences réalisées avec la cellule labo.

II.3.2.4 Incertitudes sur la mesure de la perméabilité et répétabilité

- Incertitudes

Les calculs d'incertitude sur le flux et sur la perméabilité sont présentés dans l'annexe 2.1. Les incertitudes sont au maximum de 8% pour les mesures de flux et de 12 à 15% pour la perméabilité.

Lorsqu'une expérience est lancée, la comparaison d'un flux ou d'une perméabilité à un temps t et $t+1$ ne dépend plus des incertitudes liées à la pression et à la surface de la membrane puisque ces paramètres sont inchangés. Il en résulte que les termes $\Delta P/P$ et $\Delta S/S$ deviennent nuls. Il a ainsi été décidé d'exprimer les résultats sous la forme normalisée J/J_i ou $L_p/L_{p,i}$ pour les expériences sur cellule batch ce qui permet de suivre plus précisément les chutes de flux et donc l'impact de divers paramètres opératoires sur les vitesses de colmatage.

De plus, quelles que soient la membrane et les conditions opératoires, les résultats obtenus sur cellule batch ont été répétables (pour un jeu de conditions donné) comme illustré sur la figure suivante.

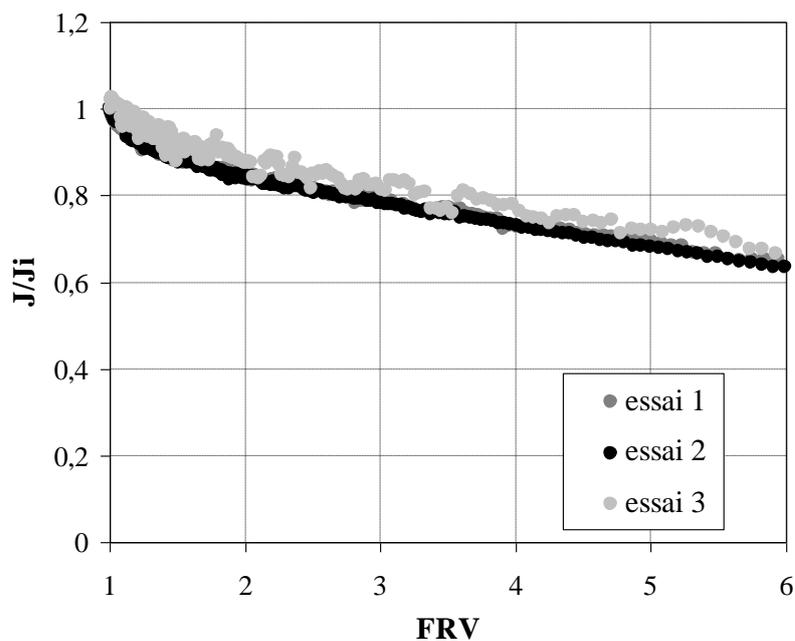


figure II-10 : Test de répétabilité dans les mêmes conditions à PTM 8 bars, osm-ESPA et l'effluent BAM Bono

II.3.3 Evaluation du caractère réversible ou irréversible du colmatage

A la fin d'une expérience, un lavage à l'eau ou chimique peut être réalisé. Le gain de perméabilité suite à chaque lavage permet de déterminer le caractère réversible ou non d'un colmatage. Ainsi il est possible de distinguer des colmatages réversibles hydrauliquement, réversibles chimiquement ou irréversibles. Ils sont caractérisés par leurs résistances comme indiqué ci-dessous :

Résistance à la filtration avant expérience mesurée à l'eau ultrapure :

$$R_{T1} = R_m \quad \text{équation II-5}$$

Résistance à la fin de la filtration :

$$R_{T2} = R_m + R_c = R_m + R_{rev-H} + R_{rev-Ch} + R_{irr} \quad \text{équation II-6}$$

Résistance après filtration et lavage à l'eau (la membrane est frottée précautionneusement à l'aide d'un gant latex):

$$R_{T3} = R_m + R_{rev-Ch} + R_{irr} \quad \text{équation II-7}$$

Résistance après lavage chimique avec HCl (pH2) puis NaOH (pH11) :

$$R_{T4} = R_m + R_{irr} \quad \text{équation II-8}$$

Avec	R_T	Résistance totale (m^{-1})
	R_m	Résistance de la membrane à l'eau (m^{-1})
	R_c	Résistance due au colmatage (m^{-1})
	R_{rev-H}	Résistance de colmatage réversible après lavage à l'eau (m^{-1})
	R_{rev-Ch}	Résistance de colmatage réversible après lavage chimique (m^{-1})
	R_{irr}	Résistance de colmatage irréversible (m^{-1})

Il est ainsi possible de déterminer les résistances R_{rev-H} , R_{rev-Ch} , et R_{irr} .

D'autres types de lavages chimiques pourraient être évalués tels que ceux réalisés avec des détergents et d'autres acides (acide citrique, acide nitrique). Un lavage chimique efficace serait celui qui permet d'obtenir une résistance R_{irr} très proche de 0.

II.3.4 Prélèvements, analyses et calcul des taux de rétention

De part la conception de la cellule, aucun échantillon de rétentat ne peut être prélevé au cours de la filtration. Seules les concentrations de l'alimentation au temps initial, du rétentat au temps final et des perméats tout au long de la filtration peuvent être analysées.

Les rétentions au temps initial et final sont directement déductibles des analyses. Les rétentions en cours de manipulations sont calculées à partir d'un bilan matière en considérant que la quantité de matière déposée à la surface de la membrane est négligeable. Tous les composés retenus sont donc considéré comme faisant partie du rétentat.

A noter que lors de la filtration d'un effluent réel complexe, la concentration à la surface de la membrane (C_m) n'est pas mesurable. La rétention observée d'un composé j (équation II-10) peut être calculée à partir des concentrations de chaque échantillon i dans le rétentat et le perméat.

$$C_{j;r,n} = \frac{C_{j;0} \cdot V_0 - \sum_{i=1}^{i=n} C_{j;p,i} \cdot V_{p,i}}{\left(V_0 - \sum_{i=1}^{i=n} V_{p,i} \right)} \quad \text{équation II-9}$$

Avec les indices 1 à n correspondant au numéro des échantillons prélevés respectivement du début de l'expérience jusqu'au temps t = n de l'expérience

$C_{j;0}$ Concentration initiale en j dans l'alimentation étudiée

$C_{j;p,i}$ Concentrations en j du perméat au prélèvement i

$C_{j;r,n}$ Concentration en j du rétentat au temps t correspondant à l'échantillon

n

V_0 Volume d'alimentation introduit dans la cellule à t=0

$V_{p,i}$ Volume de perméat collecté entre i-1 et i

Puis,

$$(R_{obs})_n = 1 - \frac{C_{j;p,n}}{C_{j;r,n}} = 1 - \frac{C_{j;p,n}}{\frac{C_{j;0} \cdot V_0 - \sum_{i=1}^{i=n} C_{j;p,i} \cdot V_{p,i}}{\left(V_0 - \sum_{i=1}^{i=n} V_{p,i} \right)}} = 1 - \frac{C_{j;p,n} \cdot \left(V_0 - \sum_{i=1}^{i=n} V_{p,i} \right)}{C_{j;0} \cdot V_0 - \sum_{i=1}^{i=n} C_{j;p,i} \cdot V_{p,i}} \quad \text{équation II-10}$$

Il est ainsi possible de calculer la rétention en j observée de la membrane étudiée à tout moment de l'expérience.

La rétention en composé j observée moyenne est la moyenne des rétentions en j observées de l'ensemble des échantillons d'une expérience soit :

$$(R_{obs})_{moy} = \frac{\sum_{n=1}^{n=N} (R_{obs})_n}{N} \quad \text{équation II-11}$$

Avec les indices i correspondent aux numéros des échantillons prélevés tout au long de l'expérience. Un maximum de 5 échantillons de perméat est prélevé par expérience.

$(R_{obs})_{moy}$ Rétention observée moyenne

$(R_{obs})_n$ Rétention observée pour l'échantillon n

II.3.5 Les paramètres opératoires étudiés avec la cellule batch

Des effluents réels provenant de divers sites de traitement des eaux usées urbaines ont été utilisés lors de cette étude. Pour évaluer l'influence des certains micropolluants et/ou microorganismes sur les flux des procédés secondaires et tertiaires ainsi que leur rétention, des dopages supplémentaires ont été aussi réalisés. L'influence du type de membrane (cf partie II.2), du type d'effluent brut ou dopé avec des micropolluants ou des microorganismes ainsi que de la pression sont ainsi étudiés dans le but de caractériser les performances des membranes en terme de capacités de rétention et de colmatage. La figure II-11 synthétise toutes les conditions opératoires considérées lors des filtrations sur cellule labo. La description des effluents d'alimentation et des micropolluants est rapportée dans la partie II.4.3 et dans les chapitre 3, 4 et 5.

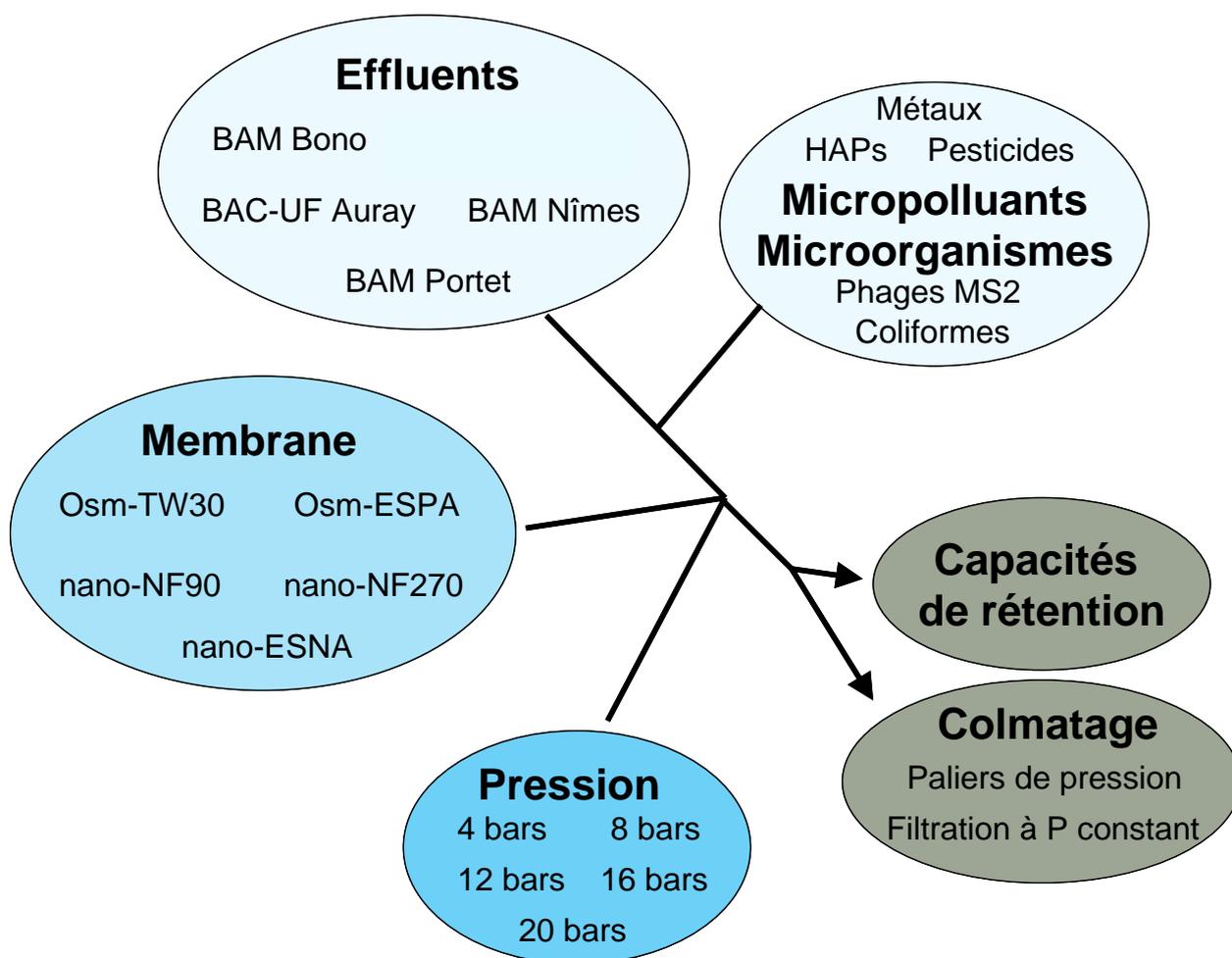


figure II-11 : Paramètres opératoires des expériences sur cellule batch

Lors des filtrations sans dopage, 300 mL de solution sont filtrées dans le cas des essais à pression constante et 500 mL dans le cas des expériences par paliers de pression à une vitesse d'agitation constante de 250 tr.min^{-1} ($0,17 \text{ m.s}^{-1}$ à l'extrémité du barreau aimanté).

Lors des filtrations de solutions contenant des micropolluants et des microorganismes, 500 mL de solutions sont filtrés à une pression de 8 bars et une vitesse d'agitation de 250 tr.min^{-1} . Une attention toute particulière est portée sur la préparation de la cellule pour éviter toute présence de pollution non désirée. La cellule est donc préalablement lavée à l'eau de javel puis rincée abondamment à l'eau. Le tuyau de sortie de la cellule (en inox) est chauffé au bec bunsen. Chaque expérience est réalisée 3 fois dans les mêmes conditions.

II.4 Le pilote bioréacteur à membrane couplé à l'osmose inverse (pilote BAM-OI)

Les objectifs de l'étude relative au pilote BAM-OI sont d'analyser l'influence des paramètres de fonctionnement d'un bioréacteur à membrane sur les performances de l'osmose inverse et d'analyser l'influence d'un pic de micropolluants sur les performances de toute la filière BAM-OI. Pour réaliser cette étude, le pilote combine les deux unités de traitement d'intérêt que sont le BAM (procédé secondaire) et le procédé tertiaire de filtration par OI. La figure II-12 montre le schéma global du pilote BAM-OI. Des schémas plus détaillés de chaque unité sont présentés dans les parties suivantes (cf. II.4.1.1 et II.4.2.1).

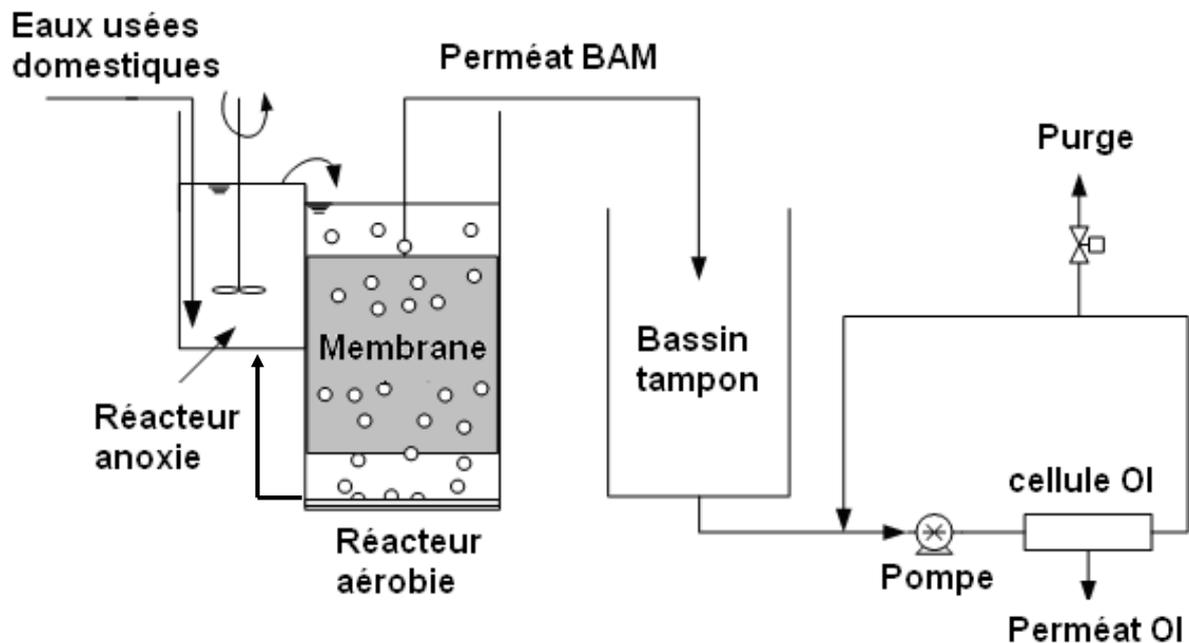


figure II-12 : Diagramme du pilote BAM-OI

Ce pilote permet ainsi d'étudier les performances de la filière BAM-OI lors du traitement d'un effluent réel en continu sur une longue période et peut aussi bien fonctionner en laboratoire, sur site industriel ou municipal.

II.4.1 Description du pilote bioréacteur à membranes

II.4.1.1 Schéma et fonctionnement du pilote BAM

Le pilote bioréacteur à membrane (BAM) utilisé dans cette étude a été construit par la société SAUR et installé à la station d'épuration des eaux résiduaires urbaines de Portet-sur-Garonne qui est exploitée par le même groupe (SAUR). Son rôle est avant tout de produire un perméat caractéristique d'un BAM réel dans le but d'étudier les performances de l'OI. Les modifications des paramètres de fonctionnement du BAM et la présence ou non de micropolluants pourraient en effet causer une modification de la composition du perméat provoquant des perturbations sur le procédé d'OI ce qu'il s'agit de mettre en évidence dans l'étude. La configuration du pilote est présentée sur la figure II-13.

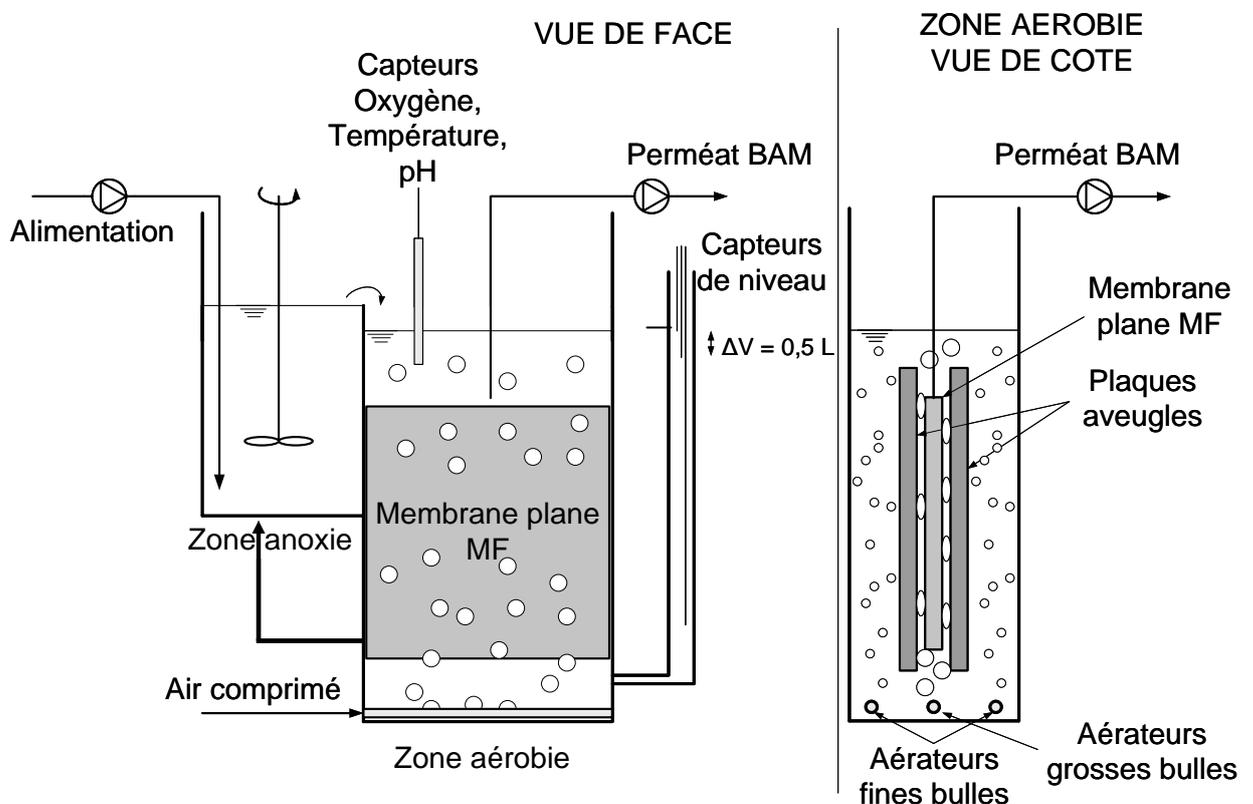


figure II-13: Schéma du bioréacteur à membranes avec vue de face (à gauche) et vue de profil (à droite)

Le pilote BAM, d'un volume total de 18,2 L, est composé de deux bassins en série. Le bassin d'aération (à volume variable de 12,6 à 13,1 litres) assure à la fois les réactions biologiques aérobies (oxydation de la matière organique, nitrification), et la séparation de l'eau traitée par filtration avec une membrane plane immergée (caractéristiques données dans la partie II.2.1.1). La membrane de 0,116 m² est insérée verticalement dans le bassin entre 2 plaques aveugles (cf. figure II-13 « vue de profil ») dont le rôle est de recréer des conditions hydrodynamiques proches de celles existant au sein des

cassettes de membranes sur sites réels. Le perméat est filtré par le biais d'une dépression causée par une pompe péristaltique. La dépression est ajustée afin de maintenir un flux constant. Le perméat de BAM est collecté dans un bassin tampon pour alimenter le pilote d'osmose inverse. Lorsque la pression transmembranaire nécessaire pour maintenir le flux à sa valeur de consigne devient supérieure à 200 mbars, la membrane est extraite du pilote pour subir un lavage manuel. En général un lavage à l'eau complété d'un frottage au gant a été suffisant, mais un lavage chimique au chlore est devenu nécessaire au cours de la période 2 de l'étude (cf chapitre 4).

Aération :

De l'air est injecté à la fois entre les plaques et à l'extérieur des plaques. L'air injecté entre les plaques est dit « air de décolmatage ». Ce débit d'air est fixé à l'aide d'un débitmètre à flotteur (SADp = 80 Lair.Lperméat). Il est injecté par l'intermédiaire d'un tube percé de manière à obtenir des bulles de diamètre plus grand que l'épaisseur entre les plaques soit 7 mm (cf Annexe 2.2 et 2.3). Cet air, injecté en continu, sert donc à créer un cisaillement à la surface de la membrane qui limite la formation de dépôts colmatants. La seconde aération est une aération dite « complémentaire » qui permet de maintenir la concentration en oxygène entre 2 et 3 mgO₂.L⁻¹. Cet air est injecté par le biais de deux tubes poreux situés de part et d'autre du bloc « membrane + plaques aveugles » et générant des fines bulles. Le débit est réglé par un débitmètre à flotteur. L'ouverture de la vanne d'air complémentaire est régulée (tout ou rien) par l'intermédiaire d'une sonde à oxygène. Lorsque la concentration en oxygène est supérieure à 3 mgO₂.L⁻¹, seul l'air de décolmatage est injecté. La concentration en oxygène décroît alors jusqu'à atteindre 2 mgO₂.L⁻¹ ce qui enclenche l'alimentation en air complémentaire, qui s'arrête lorsque la concentration en oxygène atteint à nouveau 3 mgO₂.L⁻¹.

Agitation :

Ce bassin n'étant pas équipé d'un agitateur mécanique, l'aération a également un rôle d'agitation par création d'un air-lift. L'annexe 2.4 montre les simulations réalisées avec le logiciel FLUENT en considérant un milieu diphasique (air + liquide) et en faisant l'hypothèse que les caractéristiques de la boue sont très proches de celle de l'eau. Deux air-lifts se créent autour des deux plaques aveugles. Les observations visuelles et l'analyse des profils en oxygène ont montré que le fonctionnement simultané des 2 sources d'air assurait un mélange intégral, mais que le mélange était cependant imparfait pendant les phases de fonctionnement de l'aération de décolmatage seule.

L'inconvénient majeur de ce dispositif d'aération et de mélange est qu'il est tributaire du bon fonctionnement du compresseur d'alimentation en air.

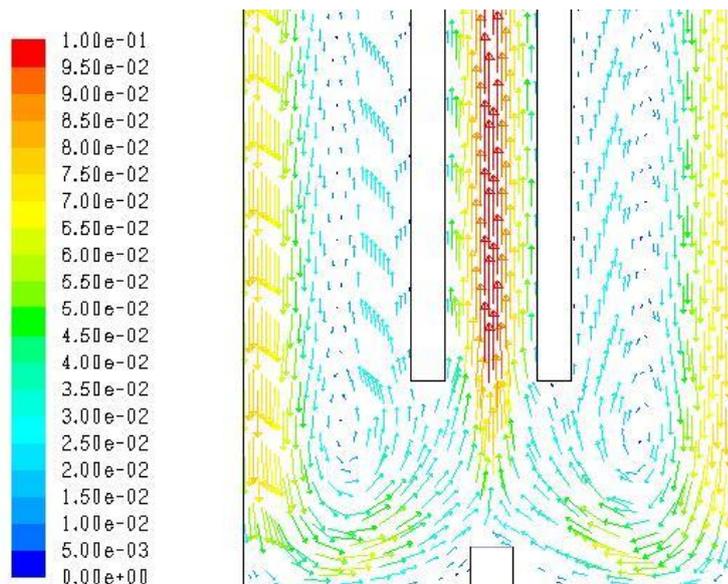


figure II-14: Modélisation de l'écoulement du liquide par FLUENT (cf Annexe 2.4) pour paramètres de la modélisation)

Recirculation :

Une boucle de recirculation renvoie la boue vers la zone anoxie en tête. Ce bassin, d'un volume constant de 5,4 L, sert à assurer une dénitrification partielle des nitrates apportés avec la recirculation, dont le débit représente 2,5 à 4 fois le débit d'alimentation selon la période expérimentale (cf Tableau I-1). Ce bassin est mélangé par un agitateur à pales fonctionnant en continu.

Alimentation :

Le pilote est alimenté par les eaux usées de Portet sur Garonne prélevées après le dégrillage de la station puis tamisées manuellement à 1 mm. L'eau usée ainsi prétraitée est stockée dans une cuve d'alimentation de 220 litres (ne figurant pas sur le schéma), agitée par le fonctionnement séquencé d'une pompe immergée (cycles de 1 minute de marche / 1 minute d'arrêt). Le contenu de cette cuve est renouvelé par remplissage manuel tous les 2 à 4 jours selon un protocole rigoureux incluant une étape de nettoyage pour éviter le développement d'un biofilm. Ce mode d'alimentation par bâchée permet d'alimenter le pilote avec une eau usée d'une qualité relativement constante pendant 2 à 3 jours, ce qui facilite les prélèvements (ponctuels) et limite le nombre d'analyses. Les analyses effectuées sur une même bâchée au cours du temps ont montré que les concentrations en DCO et MES étaient stables sur 2 à 3 jours mais avaient tendance à diminuer au-delà, à cause de phénomènes de dégradation biologique mais surtout de sédimentation. En effet le brassage par la pompe immergée devient moins efficace lorsque le niveau dans la cuve baisse au dessous de 20 cm.

Le pilote est alimenté avec cet effluent selon un mode semi-continu. Chaque cycle comprend une phase d'alimentation rapide de 0,5 L, suivie d'une phase de filtration plus lente de ce même volume, à

un débit fixe (Tableau I-1). Ces phases sont gérées de manière automatique grâce à des capteurs de niveau permettant un marnage de 0,5 L dans le bassin d'aération. Lorsque le niveau bas est atteint la pompe péristaltique d'alimentation est mise en route. Lorsque le niveau haut est atteint, cette pompe est arrêtée et la pompe péristaltique de filtration est mise en route.

Age de boues :

Deux méthodes de calcul de l'âge de boues (ou temps de séjour des boues) seront considérées dans ce document : les âges de boue traditionnel (A_t) et dynamique (A_d) (Takács et al.).

L'âge de boue traditionnel est basé sur la boue extraite et est déterminé par la relation suivante :

$$A_t = \frac{\text{massetotaleMES système}(g)}{\text{fluxMES extrait}(g/j)} = \frac{\sum_i V_i \cdot \text{MES}_i}{Q_{\text{ext}} \cdot \text{MES}_{\text{ext}}} \quad \text{équation II-12}$$

Avec	V_i	le volume du réacteur i (L)
	MES_i et MES_{ext}	les concentrations en MES respectivement des réacteurs i et de l'extraction ($g.L^{-1}$)
	Q_{ext}	le débit de MES extraites ($L.j^{-1}$)

L'extraction de boue peut être très variable d'un jour à l'autre entraînant de fortes variations de l'âge de boue traditionnel. Le calcul de l'âge de boue dynamique à partir de la masse de boue produite permet d'obtenir des résultats plus lissés atténuant ainsi les fluctuations dues aux variations de charge massique du BAM. En régime permanent, les deux âges de boue sont égaux.

L'âge de boue dynamique est calculé selon l'équation suivante :

$$A_{d(t)} = A_{d(t-\Delta t)} + \Delta t - \frac{A_{d(t-\Delta t)} \cdot m_{\text{MES-produite}}}{m_{\text{MES_totale}}} \quad \text{équation II-13}$$

Avec	Δt	le temps écoulé entre les deux extractions (j)
	$A_{d(t-\Delta t)}$ et $A_{d(t)}$	les âges de boues dynamiques au temps $t-\Delta t$ et t (j)
	$m_{\text{MES-produite}}$	la masse en MES de boue produite pendant Δt calculée à partir du rendement observé (Yobs) (g)
	$m_{\text{MES_totale}}$	La masse totale de MES dans le bioréacteur à t (g)

II.4.1.2 Paramètres de fonctionnement du BAM sans dopage de micropolluants

Le pilote BAM a fonctionné sans interruption pendant un an, du 17 février 2009 au 15 février 2010. Cette année peut être découpée en deux périodes distinctes caractérisées par des conditions de fonctionnement différentes. Les équivalences entre le nombre de jours de fonctionnement et les dates sont données dans l'annexe 2.5.

La période 1 s'étend du 17 février 2009 au 31 juillet 2009 (de 0 à 164 jours). Après une phase de mise en route d'un mois, le pilote a fonctionné jusqu'à fin juillet 2009 dans les conditions notées dans le Tableau I-1. L'objectif était de maintenir une concentration en boue constante de 10 g.L^{-1} , en ajustant les quantités de boue extraite. En réalité, la concentration a tout de même varié entre 8 et 12 g.L^{-1} , à cause de variations brusques de la concentration entrante (bâchées très chargées, cf chapitre 4). L'âge de boue a progressivement augmenté au cours de la période 1. Il a été estimé à environ 10 jours au début de la période 1 (âge de la boue d'ensemencement), et s'est stabilisé à environ 75 jours en fin de période.

Ce fonctionnement a été choisi car il représente au mieux les conditions rencontrées sur sites réels. En effet, sur site, le personnel technique procède le plus souvent à une analyse de MES suivie d'une extraction de boue permettant de stabiliser la concentration en boue du bioréacteur à une valeur de consigne. L'inconvénient de cette technique est que la production et donc l'âge de boue fluctuent avec la charge entrée et la température, ce qui peut causer des baisses de performance significatives, notamment de la nitrification en hiver (Ekama, 2010). La seconde période de fonctionnement s'est donc intéressée à contrôler l'âge de boue.

La période 2 s'étend sur 161 jours du 8 septembre 2009 au 13 février 2010. Une phase d'un mois a été à nouveau nécessaire pour stabiliser les paramètres expérimentaux aux valeurs données dans le Tableau I-1, avant de pouvoir coupler les 2 pilotes BAM et OI. Durant cette période, l'objectif était de maintenir l'âge de boue à une valeur constante de 30 jours en effectuant des extractions de boue hydrauliques (extraction d'un volume constant représentant une fraction fixe de la masse totale de boue). Le principe et les avantages de cette approche sont détaillés dans les travaux de Ekama (2010).

La réduction de l'âge de boue sur un même système entraîne nécessairement la modification d'un autre paramètre : soit la masse (donc la concentration) de boue est réduite, soit la charge volumique appliquée est augmentée (et donc le temps de séjour hydraulique réduit). Il a été choisi de maintenir la concentration en boue aux environs de 10 g.L^{-1} afin de rester représentatif des conditions de fonctionnement des sites réels. Par conséquent la charge hydraulique et volumique a été augmentée de 38%.

	Période 1 (février-juillet 2009) (0 à 164 jours)	Période 2 (septembre 2009-février 2010) (202 à 363 jours)
Surface membranaire (m²)	0,116	0,116
Flux instantané de perméat (L.h⁻¹.m⁻²)	17,3	25,9
Flux net de perméat (L.h⁻¹.m⁻²)	12,9	19,4
TSH net (h)	12,1	8,1
TSB (j) – objectif	-	30
- réel (dynamique)	10 - 70	25 - 35
Concentration en MES (g.L⁻¹) – objectif	10	–
- réelle	8 - 12	8 - 14
Débit de l'air de décolmatage		
SADm	517	775
(L.h⁻¹.m⁻² membrane)		
Débit de l'air de décolmatage		
SADp	80	80
(Lair.L⁻¹perméat)		
Concentration en oxygène dissous (mgO₂.L⁻¹)	2 < [O ₂] < 3	2 < [O ₂] < 3
Taux de recirculation	300% jusqu'au 24/03/09 (35 ^{ème} jour) 400% par la suite	260%

Tableau II-4 : Paramètres de fonctionnement du BAM durant la période 1 et 2

Les données de pH, de concentration en oxygène et de pression côté perméat sont collectées par l'intermédiaire du logiciel LABVIEW. La température du bassin aérobie est relevée tous les jours.

Les performances de filtration du BAM sont ainsi suivies en analysant l'évolution de la PTM en fonction du temps et les capacités de rétention des divers indicateurs étudiés.

II.4.1.3 Analyses réalisées sur le pilote BAM

Lors de la période 1, plusieurs fois par semaine, des échantillons d'alimentation, de boue, de surnageant et de perméat sont collectés et analysés. Toutes les analyses effectuées sont présentées dans le tableau suivant.

Matrice	Préparation échantillon	Paramètres analysés	Fréquence moyenne par bâchée d'alimentation
Alimentation du BAM	Brute	DCO, MES MVS, NTK	2 par bâchée 1 bâchée sur 3 1 bâchée sur 6
	Filtré à 0,45µm	NPOC, UV210-254-280nm, Conductivité, pH	1 bâchée sur 5
Boue zone anoxie et aérobie	Brute	MES MVS	1 par bâchée 1 bâchée sur 3
	Surnageant centrifugé à 10000 g	NPOC, UV210-254-280 nm, Conductivité	1 bâchée sur 5
Perméat du BAM	Brute	DCO	2/ bâchée
		NH ₄ ⁺ , NO _x	1/bâchée
		NTK, Pt	1 bâchée sur 6
		NPOC, Cond, UV, pH	1/bâchée

tableau II-5 : Analyses réalisées durant la période 1

Lors de la période 2, les analyses présentées dans le tableau II-6 sont réalisées.

Matrice	Préparation échantillon	Paramètres analysés	Fréquence moyenne par bâchée d'alimentation
Alimentation du BAM	Brute	DCO MES	2 par bâchée
Boue zone aérobie	Brute	MS Fluorescence	1 par prélèvement 1 à 3 fois par semaine
Perméat du BAM	Brute	DCO NH ₄ ⁺ , NO _x Cations, Anions NPOC, Cond, UV, pH Fluorescence	1 à 3 fois par semaine

tableau II-6 : Analyses réalisées durant la période 2

II.4.2 Description du pilote d'OI

La littérature traite peu du couplage de l'OI avec un traitement secondaire. Les études répertoriées ont été réalisées soit avec des effluents synthétiques et à petite échelle, soit avec des effluents réels et à échelle industrielle où il est très compliqué de modifier les paramètres des procédés. De plus, les études pilote à l'échelle industrielle utilisent des modules d'OI commerciaux qui sont coûteux.

Le pilote d'OI utilisé lors de cette étude permet ainsi (i) de réaliser des filtrations en mode tangentiel utilisant une configuration de module (épaisseur de l'espaceur par exemple) et des vitesses de circulation conformes à celles de l'industrie, (ii) de travailler à FRV constant, et (iii) de fonctionner en continu en couplant le pilote OI avec le pilote MBR. La possibilité d'accéder facilement à la membrane permet des caractérisations plus fréquentes de l'état de sa surface par analyses MEB et EDS. Les études pilote sont ainsi réalisées dans des conditions plus proches de celles de l'industrie mais avec la flexibilité d'une cellule laboratoire.

II.4.2.1 Schéma du pilote d'OI

Le pilote d'OI est alimenté par le perméat produit par le BAM (cf. II.4.1). Il permet d'étudier les performances d'une membrane d'OI lors de la filtration d'un effluent réel secondaire pour différentes conditions opératoires (Pression, FRV, pH, vitesse de circulation) à pression constante. Il a été construit par l'INSA au cours de cette étude. Son diagramme est présenté sur la figure II-15.

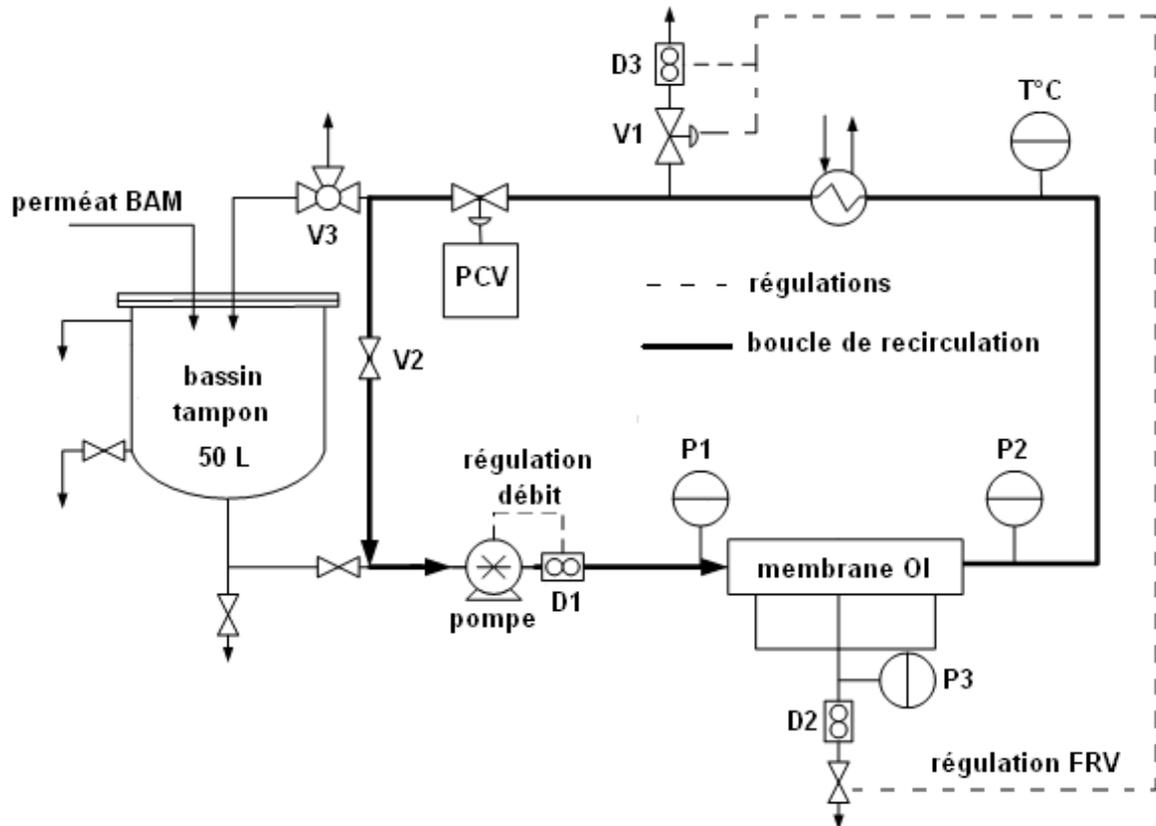


figure II-15: Schéma du pilote d'osmose inverse

Un bassin tampon de 50 litres permet de stocker le perméat provenant du BAM avant la filtration par OI (temps de séjour compris entre 10 et 30 heures). L'effluent est entraîné vers la cellule de filtration par l'intermédiaire d'une pompe (aspiration par vis sans fin du type Moineau, PCM). Une régulation entre le débitmètre D1 et le variateur de la pompe permet de maintenir une vitesse constante en entrée de la cellule de filtration (cf. équation II-14).

Cette cellule (cellule pilote) est un module plan à fonctionnement tangentiel (cf. figure II-16 et tableau II-6). Les bords de la membrane sont comprimés entre les deux plaques de la cellule de sorte à empêcher toute fuite du concentrat vers le perméat. De part et d'autre de la membrane, des espaceurs permettent de répartir le fluide sur toute sa surface. La vanne PCV (Pressure Control Valve) impose une pression en aval de la cellule qui est maintenue constante durant toute la filtration.

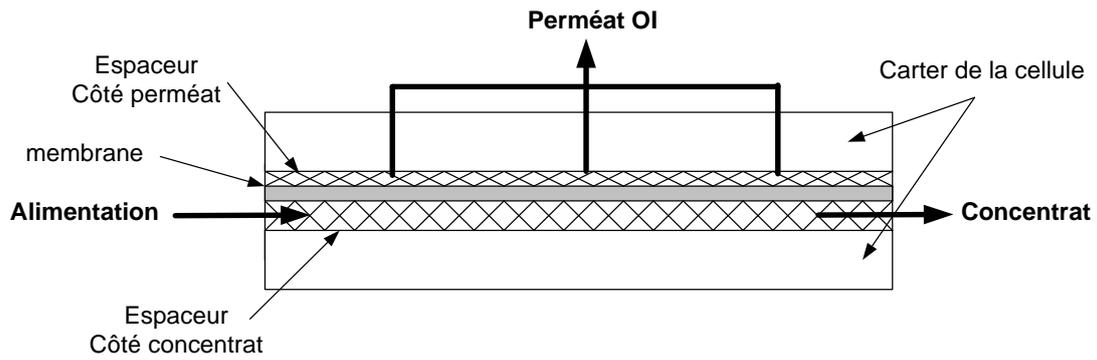


figure II-16: Schéma de la cellule d'OI

Largeur de la membrane (L_m)	0,092 m
Longueur de la membrane	0,607 m
Surface filtrante	0,056 m ²
Epaisseur de l'espaceur côté concentrat (E_s)	0,00063 m
Epaisseur de l'espaceur côté perméat	0,00025 m
Volume de la boucle de recirculation	0,8 L
Porosité de l'espaceur (ϵ_s)	0,8

tableau II-7 : Caractéristiques principales du pilote d'OI

Soit L_m la largeur de la membrane, E_s l'épaisseur de l'espaceur côté concentrat et Q_e le débit à l'entrée du module et ϵ_s la porosité de l'espaceur, la vitesse d'entrée dans la cellule (V_a) est définie par l'équation suivante.

$$V_a = \frac{Q_e}{\epsilon_s \cdot E_s \cdot L_m} \quad \text{équation II-14}$$

Pour des débits de 30 L.h⁻¹ et 60 L.h⁻¹, la vitesse V_a est donc égale respectivement à 0,18 et 0,36 m.s⁻¹.

Les parties suivantes traitent des deux modes de filtrations étudiés : filtration à FRV croissant et filtration à FRV constant.

II.4.2.2 Fonctionnement à FRV croissant

Lorsque V3 et V1 sont fermées et V2 ouverte (cf. figure II-15), la concentration dans la boucle de recirculation augmente avec le volume filtré. Le pilote fonctionne alors à facteur de concentration et facteur de réduction volumique (FRV) croissant.

Le schéma suivant reprend de façon simplifiée le procédé d'OI :

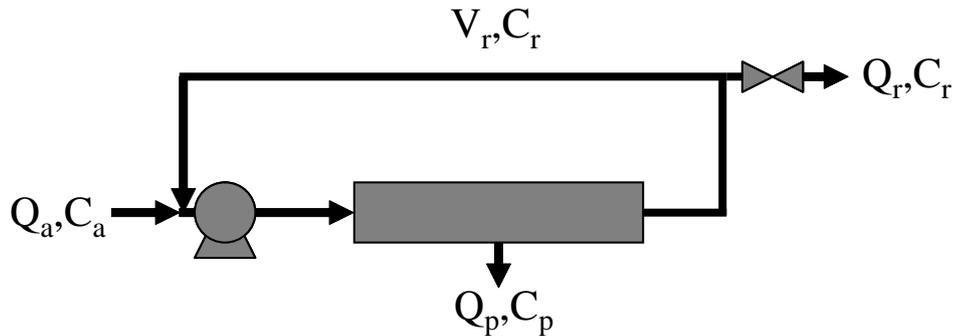


figure II-17: Schéma simplifié du pilote d'OI

Avec

Q_a = Débit alimentation (L.h-1)

Q_p = Débit perméat (L.h-1)

Q_r = Débit purge (L.h-1)

V_r = Volume de la boucle de recirculation (L) = 0,8 L

C_a = Concentration de l'alimentation en un indicateur j (COT par exemple)

C_p = Concentration du perméat en un indicateur j (COT par exemple)

C_r = Concentration du rétentat en un indicateur j (COT par exemple)

- Facteur de réduction volumique (FRV)

Le facteur de réduction volumique (FRV) représente le volume total introduit dans la boucle pendant un temps « t » par rapport au volume de la boucle de recirculation. Lorsque la boucle est remplie d'eau déminéralisée au début de l'expérience, le FRV suivant est considéré :

$$FRV = \frac{t \cdot Q_a}{V_r} \quad \text{équation II-15}$$

Lorsque la boucle est préalablement remplie avec l'effluent filtré, le FRV initial est pris égal à 1 ce qui compense le temps qu'il aurait fallu pour atteindre cette concentration. Le FRV dans ce cas est donc égal à :

$$FRV = \frac{t \cdot Q_a}{V_r} + 1 \quad \text{équation II-16}$$

- Facteur de concentration (FC)

Les équations suivantes décrivent les bilans volumique (équation II-17) et massique sur l'installation (équation II-18). Ces bilans restent vrais quels que soient les constituants *i*. Seules les rétentions et donc les concentrations dans chaque flux (rétentat et perméat) varient :

$$Q_a = Q_p + Q_r \quad \text{équation II-17}$$

$$Q_a \cdot C_{i,a} = Q_p \cdot C_{i,p} + Q_r \cdot C_{i,r} + V_r \cdot \frac{dC_{i,r}}{dt} + \frac{dm_i}{dt} \quad \text{équation II-18}$$

Lors du protocole à FC croissant, la vanne de purge est maintenue fermée. Par conséquent le débit de purge est égal à 0 et le débit d'alimentation est égal au débit de perméat.

Par contre, FC (C_r/C_a) dépend (i) de C_p et donc de la capacité de rétention de la membrane, (ii) de Q_a , Q_p et de la masse du composé *i* déposé par unité de temps (dm_i/dt) sur la membrane et donc des mécanismes de colmatage de la membrane. De plus, chaque composé présente des capacités de rétention différentes.

Par conséquent, l'utilisation du FRV paraît être l'indicateur nécessitant le moins d'hypothèses et donc le plus adéquat pour analyser les résultats. Il est de plus égal à FC lorsque les rétentions sont totales.

Les chutes de flux en fonction du FRV sont alors étudiées et comparées aux résultats obtenus avec la cellule batch. Cette étape permet aussi d'atteindre un facteur de concentration qui servira de point de départ aux expériences à FRV constant.

II.4.2.3 Fonctionnement à FRV constant

Lors de l'expérience à FRV croissant (suivant protocole précédemment décrit cf. II.4.2.2), le facteur de concentration est mesuré en analysant les conductivités de l'alimentation et celles des échantillons prélevés sur la boucle de recirculation au cours du temps. Lorsque le facteur de concentration correspond au FRV de travail visé, la pompe est arrêtée et la membrane remplacée par

une membrane neuve. La vanne V2 est maintenue ouverte et V3 fermée. La régulation de V1 permet alors de maintenir un FRV constant lors de la filtration selon l'équation II-21.

A noter que le FRV est lié au rendement en eau (r_{eau}) ou productivité de l'installation par les équations suivantes :

$$r = \frac{Q_p}{Q_a} \quad \text{équation II-19}$$

Son complément à 1 désigne la perte en eau du système. Le rendement en eau dépend directement du FRV de part l'équation suivante :

$$r = \frac{FRV - 1}{FRV} \quad \text{équation II-20}$$

et

$$FRV = \frac{Q_p}{Q_r} + 1 \quad \text{équation II-21}$$

La régulation maintient donc le rapport Q_p/Q_r constant pour que le FRV soit toujours égal à la valeur désirée.

La chute de flux en fonction du temps de filtration est ensuite étudiée suivant divers paramètres opératoires. Ces paramètres sont décrits dans le paragraphe suivant.

II.4.2.4 Paramètres opératoires et analyses

Quel que soit le mode de fonctionnement (à FRV croissant ou constant), l'impact des paramètres suivants sur la performance des membranes tertiaires peut être analysé :

- La pression appliquée côté concentrat
- La vitesse tangentielle de circulation à l'entrée de la cellule
- Le FRV de travail lors d'expériences à FRV constant
- La composition de l'effluent secondaire filtré (pH, ajout de détartrant, dopage de micropolluants)

Pour chaque condition opératoire, la chute de flux et les capacités de rétention sont analysées au cours du temps. Des mesures de NPOC, de la conductivité, des UVs, des anions et des cations sont réalisées sur chaque échantillon prélevé dans le bassin tampon, au niveau de la purge et à la sortie perméat de l'OI. La membrane à la fin de l'expérience est soit rincée à l'eau déminéralisée, soit

analysée par MEB. Différents lavages par des solutions acide de HCl et basiques de NaOH peuvent être aussi réalisés sur des échantillons de la membrane colmatée. Les analyses des perméabilités après lavage sont dans ce cas effectuées avec la cellule de filtration batch.

II.4.3 Protocoles de dopage en micropolluants

Le pilote BAM-OI étant alimenté par une eau usée domestique, des micropolluants sont présents dans l'effluent d'alimentation. Une première campagne d'analyses a donc pour but de déterminer quels micropolluants sont présents et dans quelle gamme de concentration. Les performances du pilote BAM et du pilote d'OI pour éliminer ces molécules sont aussi examinées.

Ensuite, lorsque la biomasse s'est adaptée à des conditions opératoires, la modification de ces paramètres peut induire un relargage de molécules telles que les produits microbiens solubles (PMS). La présence de micropolluants à des concentrations inhabituelles peut ainsi causer un relargage de PMS qui pourrait engendrer un plus fort colmatage du procédé d'osmose inverse. Des expériences ont alors été développées pour permettre d'évaluer l'impact d'un pic de micropolluants sur les performances du couplage BAM-OI en termes de rétention et de colmatage. Les micropolluants étudiés sont présentés dans le chapitre 5.

Après stabilisation du BAM (période 2), deux types d'expérience de dopage ont été réalisées. Les premières expériences sont menées en discontinu à partir d'un échantillon de boue prélevé dans la zone aérobie du pilote (Expériences n°1). Elles ont pour but d'évaluer le temps de réponse de la biomasse à un dopage. Ceci permettra de prédire le comportement du BAM lors de dopages réalisés directement sur le pilote (Expériences n°2) et ainsi d'optimiser la fréquence de prélèvement.

Lors des expériences n°1, un échantillon de boue est prélevé puis fractionné dans deux béciers de 0,5 litres. Chaque bécier est agité (barreau magnétique) et aéré (par bullage d'oxygène). Un pic de micropolluants est injecté dans chacun des béciers. Des prélèvements sont réalisés au cours du temps dans le bécier 1 en parallèle des analyses de fluorescence effectuées dans le bécier 2. Ces analyses ne peuvent être réalisées dans le même bécier car les mesures de fluorescence nécessitent un volume constant de liquide et une obscurité totale. La DCO et les concentrations en protéines et polysaccharides sont ensuite mesurées. Ce protocole est répété pour chaque famille de micropolluant : médicaments et solvants.

Lors des expériences n°2, l'injection de micropolluants est réalisée directement dans la zone anoxie du BAM. Des prélèvements de boue, de perméat BAM et de perméat OI sont ensuite réalisés au cours du temps. Des analyses de DCO, NPOC, conductivité, protéines, polysaccharides et des cartes de fluorescences sont effectuées sur ces échantillons. Ce protocole est répété pour chaque famille de micropolluant : pesticides médicaments et solvants.

II.5 Conclusion

Ce chapitre a permis de décrire tous les appareils et les méthodes analytiques et expérimentales mises en jeu lors de cette étude. Les chapitres suivants reprendront plus en détail certains éléments et notamment la composition des alimentations ainsi que l'impact de chaque paramètre opératoire sur les performances du procédé BAM-OI/NF. Les chapitres suivants traiteront donc premièrement des performances de l'OI et de la NF lors de la filtration en batch d'effluents secondaires, puis des performances à long terme du couplage BAM-OI en continu et enfin des rétentions des micropolluants et microorganismes ainsi que de leur impact sur les traitements secondaire et tertiaire.

Chapitre III Mécanismes de colmatage de l'OI et de la NF

Les performances de filtration des procédés membranaires de nanofiltration (NF) et d'osmose inverse (OI) en termes de rétention mais aussi de colmatage ont fait l'objet de nombreuses études dans le domaine du dessalement de l'eau de mer ou pour le traitement des eaux de surface. Le développement des procédés de réutilisation des eaux usées domestiques, et notamment de ceux visant leur potabilisation directe ou indirecte, nécessite l'utilisation de procédés tertiaires garantissant une qualité d'eau produite permettant de la réintroduire dans les nappes, voire de la potabiliser. De par leurs forts taux de rétention de petites molécules, la NF et l'OI paraissent être les procédés possibles pour affiner les effluents provenant des traitements secondaires de station d'épuration (STEP). Ces traitements secondaires, majoritairement les boues activées conventionnelles et les bioréacteurs à membranes, produisent un effluent chargé en matières organiques et inorganiques qui peuvent engendrer un colmatage important des membranes de NF et d'OI. Les mécanismes de colmatage (cf partie I.3.2) résultant des interactions entre les effluents secondaires et les membranes tertiaires ont été très peu étudiés à partir d'effluent réel.

Ce chapitre a pour objectif de déterminer les mécanismes de colmatage des membranes de NF et d'OI à partir d'expériences réalisées à la fois avec la cellule de filtration cylindrique du laboratoire (cellule batch) et avec celle du pilote BAM-OI (cellule pilote) ; utilisées en fonctionnement discontinu. Ces cellules permettent de travailler avec des conditions opératoires fixées. Elles présentent des conditions hydrodynamiques différentes puisque la cellule batch est une cellule frontale agitée présentant beaucoup de flexibilité opératoire alors que la cellule du pilote fonctionne en filtration tangentielle, dans des conditions très proches de la filtration industrielle. Toutes ces expériences sont réalisées à partir d'effluents réels provenant de bioréacteurs à membranes et de procédés à boues activées classiques sans dopage en micropolluants ou microorganismes. Plusieurs membranes d'OI et de NF seront étudiées ce qui permettra de sélectionner celles qui présentent à la fois les plus fortes capacités de rétention en indicateurs sélectionnés (COT, sels, UVs) et les meilleures aptitudes vis-à-vis du colmatage.

Une première partie est consacrée à la caractérisation des alimentations utilisées lors de cette étude. Ensuite, les performances de rétention de membranes d'OI (osm-ESPA et osm-TW30) et de NF (nano-ESNA, Nano-NF90 et Nano-NF270) pour filtrer ces effluents sont analysées. L'impact de la composition des effluents secondaires, du facteur de réduction volumique, de la pression transmembranaire et des lavages sur le colmatage de ces membranes est ensuite tout particulièrement étudié. La comparaison des divers types de membrane est enfin réalisée.

III.1 Caractéristiques des diverses alimentations utilisées lors de filtrations sur cellule batch

Quatre effluents secondaires provenant de stations de traitement des eaux résiduaires urbaines différentes (exploitées par la SAUR) ont été utilisés lors de cette étude :

- Le perméat du bioréacteur à membranes de la STEP de Le Bono, France (BAM-Bono)
- Le perméat du bioréacteur à membranes du pilote installé sur la STEP de Nîmes, France (BAM-Nîmes)
- Le perméat du bioréacteur à membranes du pilote installé sur la STEP de Portet-sur-Garonne, France (BAM Portet)
- La sortie de clarificateur d'une station à boues activées classique d'Auray (BAC-Auray)

Ces quatre effluents ont été filtrés par la cellule batch dans le but d'analyser l'influence de la composition de l'effluent secondaire sur les performances du traitement tertiaire d'OI et de NF. Seul le perméat du BAM de Portet a été filtré dans la cellule tangentielle.

III.1.1 Description des effluents de bioréacteurs à membrane

Les trois effluents de BAM sont des perméats filtrés par le même type de membrane (membranes planes KUBOTA de microfiltration). L'échantillon de l'effluent du BAM de Portet a été prélevé durant la période 1 de fonctionnement du pilote (cf partie II.4). Le Tableau III-4 donne les caractéristiques principales de fonctionnement des trois bioréacteurs à membrane concernés. Les BAM de Nîmes et de Le Bono sont très proches. Par contre le temps de séjour des boues du BAM de Portet est supérieur aux autres.

	BAM Nîmes	BAM Bono	BAM Portet
Temps de séjour hydraulique (heures)	8,3	6,4	12
Âge de boues (jours)	16	17	>50
Flux (L.m ⁻² .h ⁻¹)	21	14	12,9

Tableau III-1 : Paramètres de fonctionnement des bioréacteurs à membrane de Le Bono, de Nîmes et de Portet

Le Tableau III-2 donne la composition des perméats de BAM. Les BAM de Portet et de Nîmes ne comportent pas de déphosphatation par précipitation au chlorure ferrique. Par conséquent leur concentration en phosphore est supérieure à celle de l'alimentation du BAM du Bono. Ces effluents

sont aussi chargés en molécules absorbant les UV à 210 nm. L'alimentation du BAM de Portet présente aussi de plus fortes concentrations en calcium et magnésium.

	BAM-Nîmes	BAM-Bono	BAM Portet
UV à 254 nm (-)	0,148	0,155	0,132
UV à 210 nm (-)	3,207	1,579	>3
UV à 280 nm (-)	0,128	0,115	0,108
NPOC (mg.L⁻¹)	8,0	6,0	5,0
DCO (mg.L⁻¹)	12	13	18
SUVA (mg.L⁻¹.m⁻¹)	1,9	2,6	2,6
MES (mg.L⁻¹)	<2	<2	<2
Mg²⁺ (mg.L⁻¹)	9,8	8,9	7,5
Ca²⁺ (mg.L⁻¹)	28,4	25,0	74,9
Na⁺ (mg.L⁻¹)			41,2
K⁺ (mg.L⁻¹)			11,8
Cl⁻ (mg.L⁻¹)			43,0
NO₃⁻ (mg.L⁻¹)			32,7
SO₄²⁻ (mg.L⁻¹)			32,2
HCO₃⁻ (mg.L⁻¹)			108
P-PO₄³⁻ (mg.L⁻¹)	3,2	1,5	4,0
Conductivité (µS.cm⁻¹)	894	631	630

Tableau III-2 : Caractéristiques des perméats étudiés en sortie des BAM de Nîmes, du Bono et de Portet

III.1.2 Description des effluents de procédés à boues activées classiques

Avant filtration par OI et NF, l'effluent de la BAC d'Auray a été soumis à un prétraitement par ultrafiltration à l'aide d'un module de laboratoire (filtration frontale à 2 bars de PTM) (cf partie II.2.1.2). Le perméat obtenu est nommé BAC-UF Auray.

Le Tableau III-3 donne la composition de l'alimentation de la BAC d'Auray et du perméat du BAC-UF d'Auray. Les membranes d'ultrafiltration retiennent à 100 % les MES. Elles réduisent aussi jusqu'à 20% tous les indicateurs mesurés. Le perméat du BAC-UF d'Auray présente des concentrations plus fortes (Tableau III-8) que les perméats des BAMs en UV254, UV280 et conductivité (cf Tableau III-8). Les autres indicateurs sont très proches de ceux de BAM Bono.

	Alimentation BAC-Auray	Perméat BAC-UF-Auray
UV à 254 nm (-)	0,235	0,215
UV à 210 nm (-)	1,995	1,880
UV à 280 nm (-)	0,185	0,163
NPOC (mg.L⁻¹)	8,7	7,6
DCO (mg.L⁻¹)	23	18
SUVA (mg.L⁻¹.m⁻¹)	2,7	2,8
MES (mg.L⁻¹)	10	<2
Mg²⁺ (mg.L⁻¹)	24,7	23,3
Ca²⁺ (mg.L⁻¹)	24,6	24,1
P-PO₄³⁻ (mg.L⁻¹)	1,6	-
Conductivité (µS.cm⁻¹)	1340	1300

Tableau III-3 : Caractéristiques de l'effluent du BAC-d'Auray et du perméat BAC-UF-Auray

III.1.3 Etude des spectres HPLC-SEC des alimentations du BAM du Bono, du BAM de Nîmes et du BAC-UF d'Auray

La Figure III-1 et la Figure III-2 représentent les analyses chromatographiques par HPLC-SEC des effluents des BAM de Nîmes et du Bono avec l'UV210 comme indicateur. Les UV210, absorbés par la majorité des fonctions chimiques permettent de détecter la majorité des composés présents dans l'effluent. Ainsi, ils révèlent la présence de nombreux pics de faible intensité à des masses molaires comprises entre 5 et 10 kDa (Figure III-2) et un pic absorbant fortement les UV210 proche de 1000 Da (Figure III-1). Ce pic correspondant à de faibles masses molaires est beaucoup plus important pour l'effluent du BAM de Nîmes. A noter que l'effluent du BAM de Bono présente de nombreux pics entre 4000 et 10000 Da alors que les 2 autres effluents paraissent plus bimodaux avec des molécules de part et d'autres des limites de détection de la colonne.

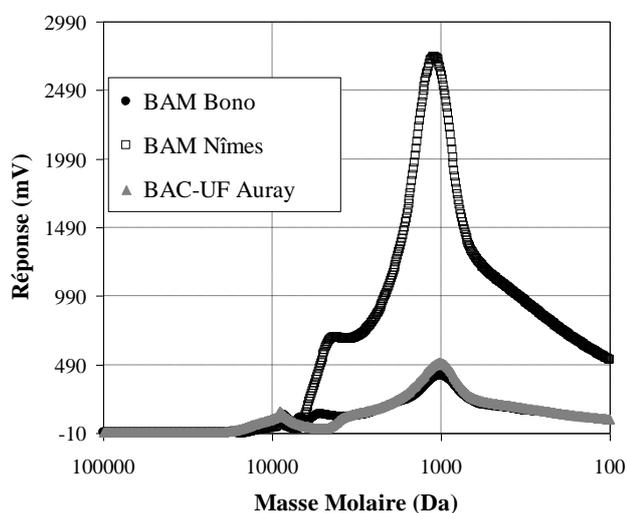


Figure III-1 : Chromatogrammes HPLC SEC des perméats du BAM du Bono, du BAM de Nîmes et du BAC-UF d'Auray pour l'indicateur UV210

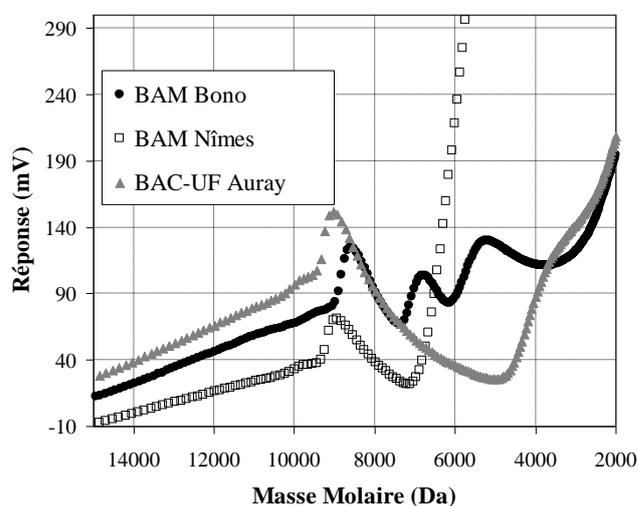


Figure III-2 : Détail du chromatogramme de la Figure III-1 sur la partie entre 2000 et 15000 Da

La Figure III-3 représente les chromatogrammes des perméats du BAM de Bono, du BAM de Nîmes et du BAC-UF d'Auray avec réponse en UV à 254 nm. Un seul pic correspondant à des masses molaires proches de 10 kDa est détecté pour chaque perméat. Ce pic correspond à la limite haute de détection de la colonne. Les molécules absorbant les UV à 254 nm ont donc des masses molaires supérieures à 10 kDa.

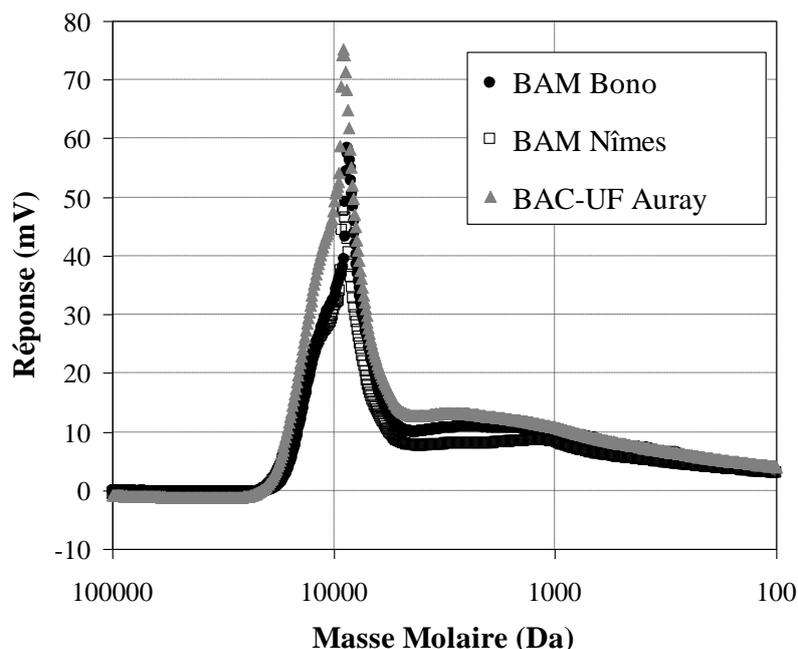


Figure III-3 : Chromatogrammes HPLC SEC des effluent BAM Bono, BAM Nîmes et BAC-UF Auray pour l'indicateur UV210

Ainsi, en combinant les deux chromatogrammes, il est possible de différencier deux familles de molécules présentes dans les alimentations : des molécules de masse molaire supérieure à 5000 Daltons possédant des cycles aromatiques qui absorbent faiblement les UV210 et fortement les UV254 (protéines, acides humiques...) et des petites molécules inférieures à 1000 Daltons qui n'absorbent pas ou très peu les UV254 et qui représentent la fraction prépondérante. Ces petites molécules peuvent être des acides, des polysaccharides, des nitrates... A noter que les trois alimentations présentent le même profil en termes de distribution de taille de molécules mais différent en termes d'intensité du signal. Ainsi, les deux perméats du BAM du Bono et du BAC-UF d'Auray sont très proches alors que celui du BAM Nîmes présente une réponse en UV210 supérieure pour des masses molaires proches de 1000 Daltons.

III.2 Performances de rétention des membranes d'OI et de NF

Cinq membranes d'OI et de NF sont étudiées dans cette partie : nano-ESNA, nano-NF90, nano-NF270, osm-TW30 et osm-ESPA.

III.2.1 Capacités de rétention des membranes d'OI

Les performances des membranes d'OI à faibles pressions et avec des effluents fortement chargés en matières organiques sont peu référencées dans la littérature. Cette partie est donc consacrée à l'étude des taux de rétentions de deux membranes d'OI (osm-ESPA et osm-TW30) pour trois effluents secondaires différents (BAM de Nîmes, BAM du Bono et BAC-UF d'Auray). Les protocoles de filtration sont décrits dans la partie II.3.

III.2.1.1 Influence de la composition de l'effluent secondaire sur les rétentions des membranes d'OI

Les graphiques suivants (Figure III-4 et Figure III-5) présentent les rétentions observées moyennes des molécules absorbant les UV à 210 et 254 nm, du NPOC et de la conductivité par les membranes osm-ESPA et osm-TW30.

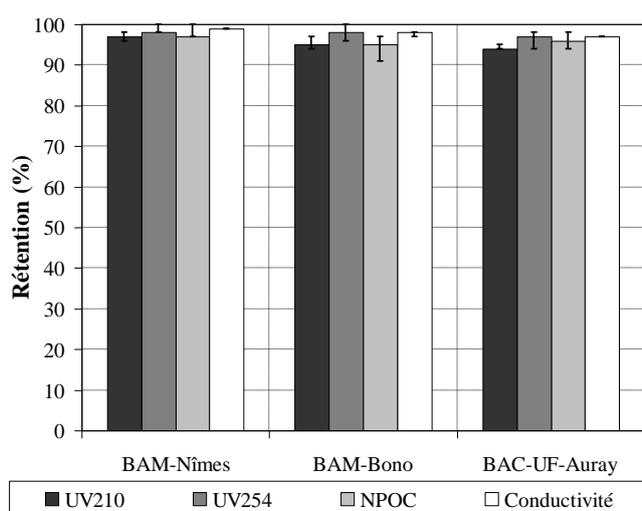


Figure III-4 : Rétention observées moyennes de la membrane **osm-ESPA** selon l'effluent filtré à PTM=8bars et pH=7

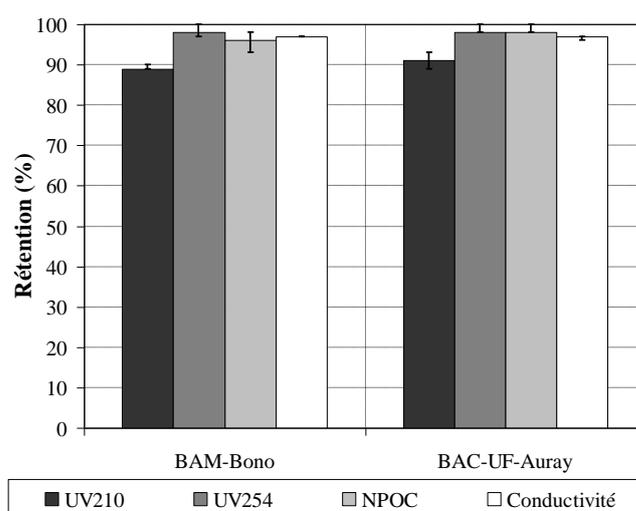


Figure III-5 : Rétention observées moyennes de la membrane **osm-TW30** selon l'effluent filtré à PTM=8bars et pH=7

Les deux membranes d'OI présentent des rétentions en molécules conductrices et en composés organiques proches de 100%. L'absorbance à 254 nm des perméats d'OI est proche des limites de détection de l'appareillage analytique. Ce résultat signifie que les molécules comportant un ou plusieurs cycles aromatiques ne peuvent pas passer à travers ces membranes. Ces performances de rétention sont identiques pour les perméats du BAM du Bono ou du BAC-UF d'Auray.

Les Figure III-6 et Figure III-7 présentent les spectres HPLC-SEC, pour une longueur d'onde de 210 nm, des alimentations BAC-UF-Auray et BAM-Bono et des perméats après filtration respectivement par la membrane osm-ESPA et par la membrane osm-TW30. Ces résultats, combinés à ceux des Figure III-4 et Figure III-5, montrent que des molécules de faibles masses molaires (< 2000 Da) absorbant les UV à 210 nm peuvent traverser la membrane d'OI notamment celle d'osm-TW30. Leur concentration dans le perméat reste tout de même très faible. A noter que ces molécules ont des masses molaires probablement plus faibles que 1000 Da mais la plage de séparation de la colonne shodex SB802.5 ne peut séparer des molécules de masse molaire inférieure. Ces molécules sont soit des ions inorganiques tels que les nitrates, soit des molécules organiques de faibles masses molaires telles que certains acides organiques.

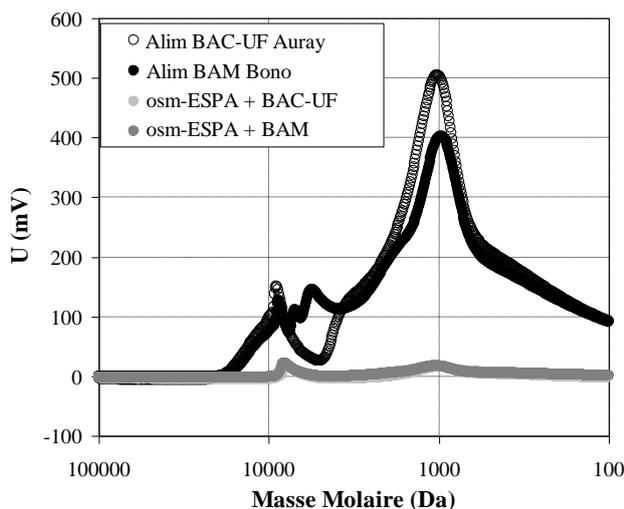


Figure III-6 : Chromatogramme HPLC-SEC avec réponse en UV 210 de l'Alim BAM Bono, BAC-UF Auray et de leur perméat d'osm-ESPA (PTM = 8 bars)

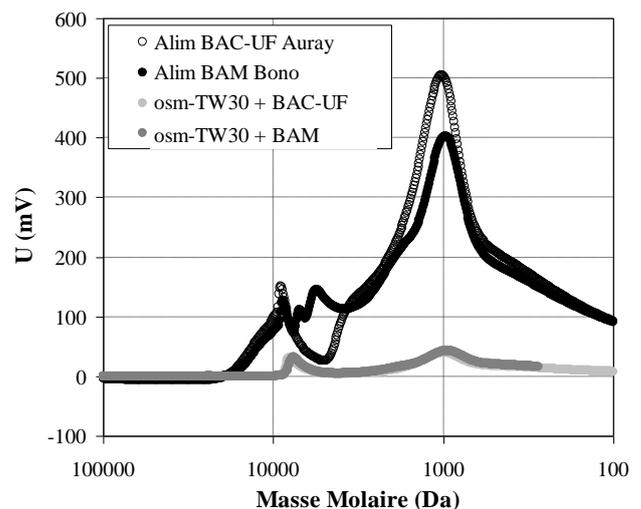


Figure III-7 : Chromatogramme HPLC-SEC avec réponse en UV 210 de l'Alim BAM Bono, BAC-UF Auray et de leur perméat d'osm-TW30 (PTM = 8 bars)

III.2.1.2 Influence de la pression

Les graphiques suivants (Figure III-8 et Figure III-9) présentent l'évolution des rétentions des molécules absorbant les UV à 210 nm à différentes pressions (4, 8 et 12 bars) et pour les trois effluents étudiés.

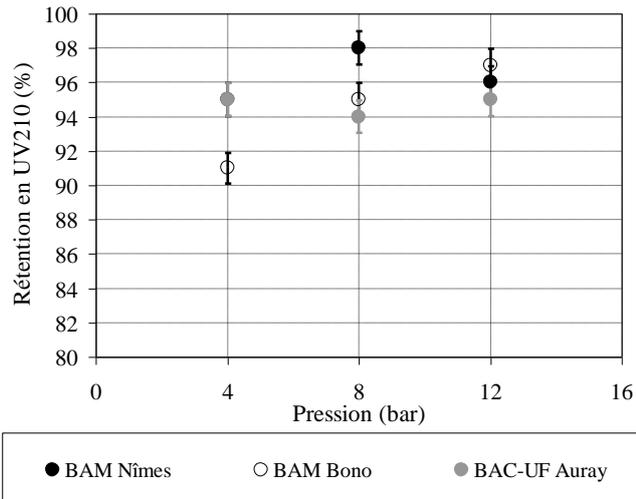


Figure III-8 : Influence de la pression sur la rétention par osmose des molécules absorbant les UVs à 210 nm pour un FRV compris entre 1 et 1,3, l'**osm-ESPA** et pH=7

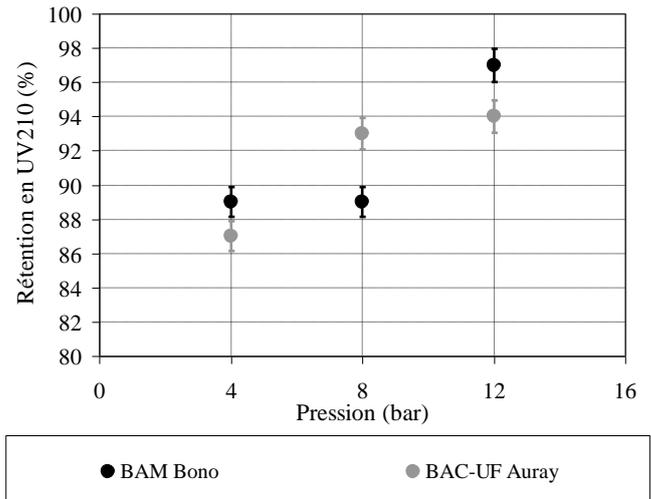


Figure III-9 : Influence de la pression sur la rétention par osmose des molécules absorbant les UVs à 210 nm pour un FRV compris entre 1 et 1,3, l'**osm-TW30** et pH=7

Les rétentions de la membrane osm-ESPA ne varient pas significativement selon la pression hormis lors de la filtration de l'effluent BAM-Bono. Dans le cas de cet effluent, les rétentions augmentent en fonction de la pression de 91% à 4 bars jusqu'à 97% à 12 bars.

Les performances de l'osm-TW30 s'accroissent avec la pression quel que soit l'effluent étudié. Ces résultats sont en accord avec la théorie puisque le transfert de solutés à travers une membrane semi-perméable se fait par diffusion et non pas par convection. Une pression plus élevée induit un flux de solvant (eau) plus élevé ce qui résulte en une augmentation de la concentration à la surface de la membrane (modèle du film). Le flux molaire de soluté étant, pour une membrane semi-perméable, fonction du gradient de concentration de part et d'autre de la membrane, il augmente donc avec la pression. La loi de Darcy montre aussi que le flux d'eau augmente lui aussi avec la pression. Il a été montré que, pour ce type de membrane, le flux d'eau est plus sensible à la pression que le flux de soluté. Ceci résulte donc en une diminution de la concentration en soluté du perméat lorsque la pression augmente. En d'autres termes, il y a plus de soluté par unité de temps qui passe à travers la membrane mais à des concentrations plus faibles (Maurel, 1988, Aimar et al, 2010) ce qui est en accord avec la Figure III-9 et la courbe BAM Bono de la Figure III-8.

III.2.1.3 Influence du FRV

La Figure III-10 présente l'impact du FRV sur les rétentions des deux membranes d'OI pour les perméats du BAM du Bono et du BAC-UF d'Auray. Pour une membrane semi-perméable, le flux de soluté est proportionnel au gradient de concentration de part et d'autre de la membrane. Par

conséquent, quand la concentration du rétentat augmente, celle du perméat suit la même tendance. Sans colmatage et/ou modification des propriétés de la surface de la membrane, l'augmentation du FRV ne devrait donc pas avoir de conséquences sur les taux de rétention. Ceci est confirmé sur la Figure III-10. Il y a en effet très peu de variation des rétentions lorsque le FRV augmente. Une légère baisse est toute de même notée et notamment à partir de FRV égal à 1,5. Ceci peut être dû soit :

- aux modifications des propriétés de surface de la membrane par les molécules retenues (hydrophobicité, potentiel zêta...)
- à l'augmentation de la pression osmotique. En effet, l'augmentation de la concentration du rétentat entraîne une augmentation de la pression osmotique et donc de la concentration à la surface de la membrane. Plus cette concentration est grande, plus le gradient de pression osmotique est élevé et donc plus le flux d'eau diminue. Ceci résulte alors en une augmentation de la concentration du perméat et donc une diminution de la rétention.

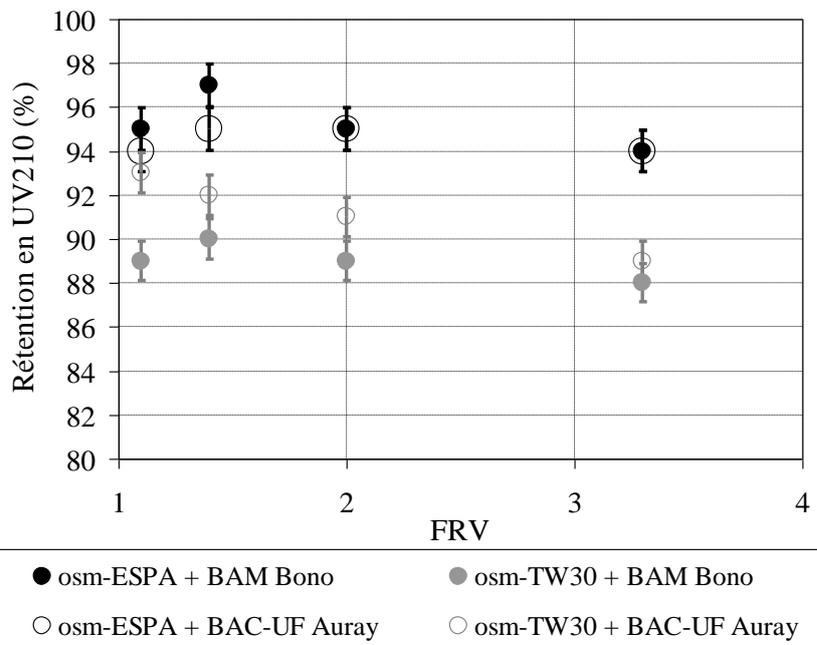


Figure III-10 : Influence du FRV sur la rétention des molécules absorbant les UVs à 210 nm par les membranes osm-ESPA et osm-TW30 à 8 bars et pH = 7

III.2.1.4 Conclusions

Pour résumer, les membranes d'OI retiennent donc tous les composés avec une efficacité supérieure à 95% excepté pour les UV210. En effet, toutes les réponses des indicateurs, excepté les UV210, sont proches des limites de détections des appareils lors de l'analyse des perméats.

Par contre, les molécules absorbant les UV à 210 nm sont retenues entre 90 et 98% et ce quels que soient la composition du fluide, la PTM et le FRV. La membrane osm-ESPA présente des rétentions significativement supérieures à la membrane osm-TW30, notamment à de faibles pressions

ce qui est un atout pour le traitement des effluents secondaires. Ceci peut s'expliquer par la plus grande hydrophobicité et le plus fort potentiel zêta qui aura tendance à mieux repousser les particules chargés et/ou hydrophiles et adsorber les molécules hydrophobes.

III.2.2 Capacités de rétention des membranes de nanofiltration

Trois membranes de nanofiltration sont étudiées dans cette partie : nano-ESNA, nano-NF90 et nano-NF270. Les membranes nano-ESNA et nano-NF90 sont caractérisées par le fournisseur comme des membranes présentant de forts taux de rétention en sels (« tight NF ») ce qui n'est pas le cas pour la membrane nano-NF270 (« loose NF »). Les caractéristiques de ces membranes sont présentées dans la partie II.2.

III.2.2.1 Influence de la composition de l'effluent secondaire sur les rétentions des membranes de nanofiltration

Les Figure III-11, Figure III-12 et Figure III-13 représentent respectivement les capacités de rétention observées moyennes des membranes nano-NF90, nano-ESNA et nano-NF270 pour les trois alimentations filtrées.

Comme attendu, les capacités de rétention des membranes de NF dites « tight » (nano-NF90 et nano-ESNA) sont supérieures à celles de la membrane de NF dite « loose » (nano-NF 270) excepté pour les molécules absorbant les UV à 254 nm. En effet, le fort taux de rétention en molécules absorbant les UV à 254 nm montre que la nano-NF270 retient bien les molécules organiques à cycles aromatiques qui sont des molécules de type acides humiques ou protéines peu déformables et à fort encombrement stérique. Inversement, les plus faibles taux de rétention en UV210 et en NPOC indiquent que certaines molécules organiques ne possédant pas de cycles aromatiques peuvent traverser la membrane nano-NF270. Ces résultats confirment donc que la membrane nano-NF270 est plus disposée à laisser passer les sels mais aussi les petites molécules organiques comme décrit dans la littérature (Hilal et al., 2008).

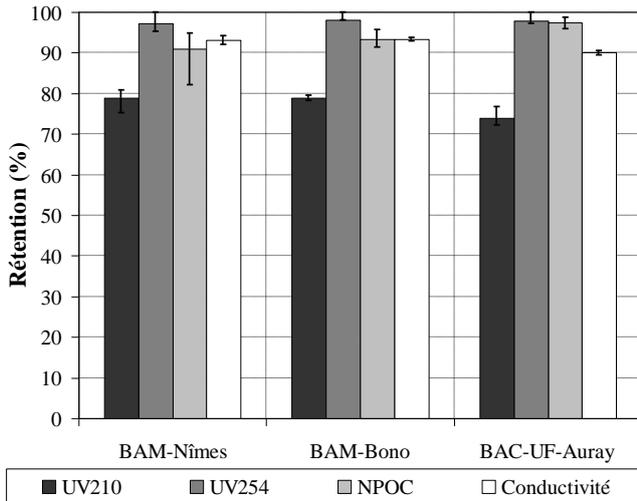


Figure III-11 : Capacités de rétention moyennes observées de la membrane **nano-NF90** selon l'effluent filtré à PTM=8bars et pH=7

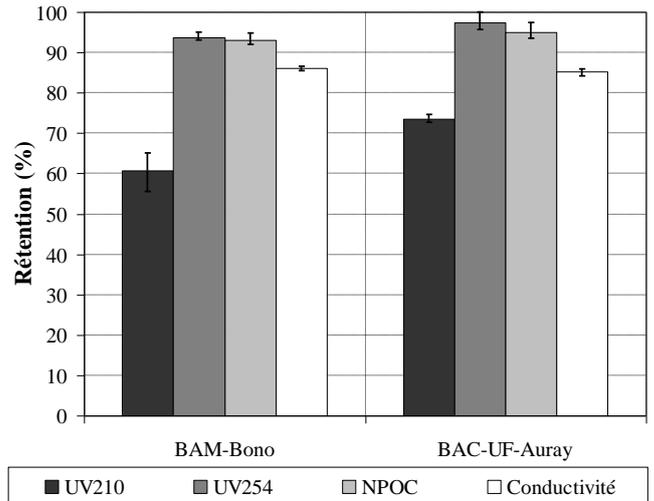


Figure III-12 : Capacités de rétention moyennes observées de la membrane **nano-ESNA** selon l'effluent filtré à PTM=8bars et pH=7

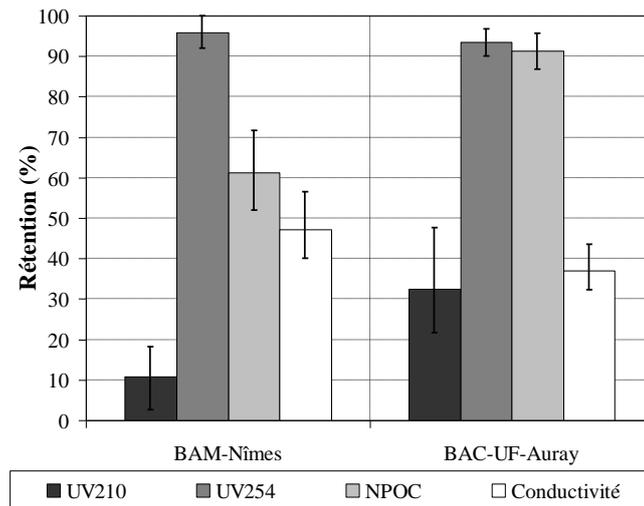
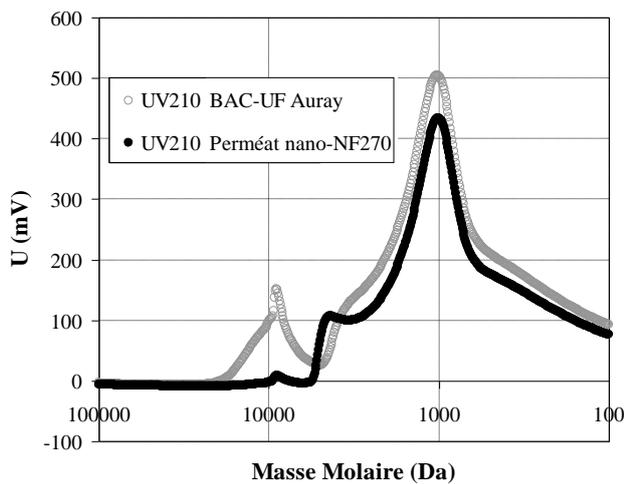


Figure III-13 : Capacités de rétention moyennes observées de la membrane **nano-NF270** selon l'effluent filtré à PTM = 8 bars et pH = 7

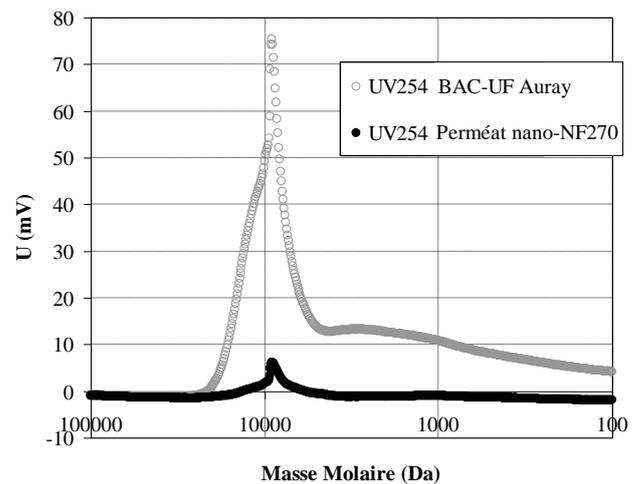
Les membranes de NF « tight » présentent des taux de rétentions similaires quelle que soit l'alimentation filtrée. Seul le taux de rétention en UV210 de la nano-ESNA augmente respectivement de 60 à 72 % pour des filtrations de l'effluent BAM-Bono et BAC-UF Auray. Par contre, pour la nano-NF270, les taux de rétention en UV210 et NPOC augmentent fortement (entre 20 et 30 %) entre la filtration du perméat BAM Nîmes et du BAC-UF Auray. A l'inverse, la rétention des ions (indicateur conductivité) est égale voire légèrement inférieure lors de la filtration du perméat BAC-UF Auray comparé à celui du BAM Nîmes. Par conséquent, la différence de rétention entre les deux effluents est due à la présence à plus fortes concentrations dans le perméat BAM-Nîmes, de molécules organiques (non-ioniques) de faible masse molaire ne possédant pas de cycles aromatiques, qui sont peu retenues par la nano-NF270.

Les graphiques de la Figure III-14 montrent les chromatogrammes HPLC-SEC des alimentations BAC-UF Auray et BAM Bono et des perméats des membranes de NF étudiés pour deux indicateurs : UV à 210 nm et UV à 254 nm. Le graphique (a) montre que la majeure partie des molécules absorbant les UV à 210 nm et présentant des masses molaires supérieures à 5000 Da sont très bien retenues par la nano-NF270 mais les petites molécules (principalement celles présentant des masses molaires inférieures à la limite basse de séparation de la colonne) sont peu retenues par cette membrane. Les molécules absorbant les UV à 254 nm (graphiques (b) et (d)) de masses molaires égales ou supérieures à celle de la limite haute de séparation de la colonne (10 kDa) sont très bien retenues par toutes les membranes ce qui confirme les résultats discutés précédemment.

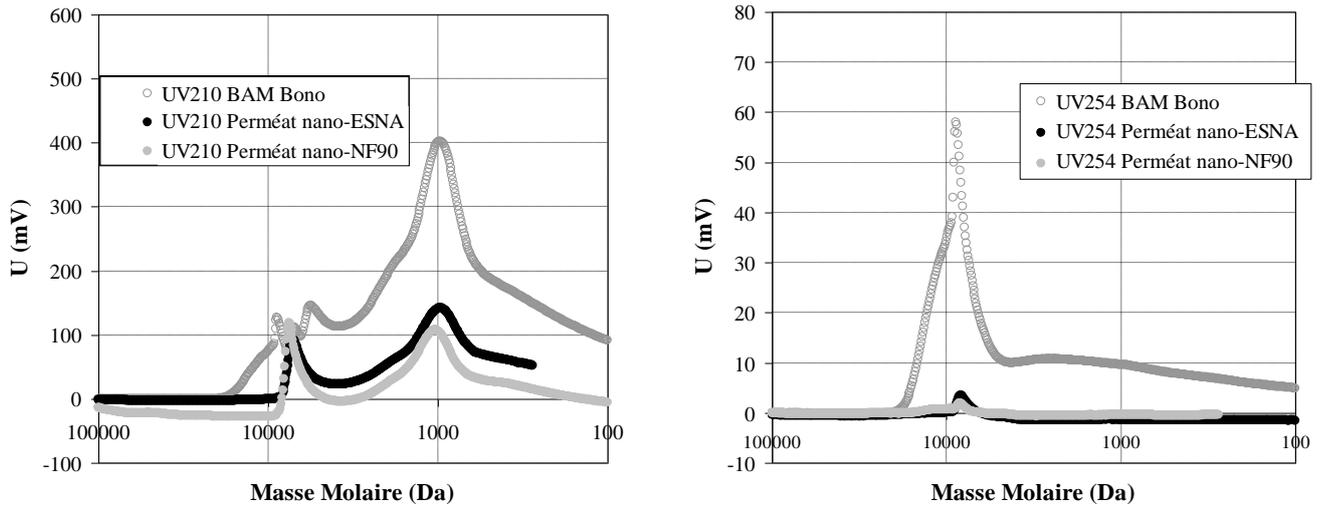
Le graphique (c) compare les rétentions des UV à 210 nm par les membranes nano-NF90 et nano-ESNA. Les membranes présentent le même profil de rétention. Deux fractions traversent la membrane : une fraction à 7000 Da et une inférieure à 1000 Da. Par conséquent, les membranes de nanofiltration retiennent les molécules composées de cycles aromatiques mais laissent passer une fraction de molécules absorbant les UV à 210 nm et non les UV à 254 nm.



(a) Réponse en **UV 210** de l'Alim BAC-UF Auray et du perméat **nano-NF270**



(b) Réponse en **UV 254** de l'Alim BAC-UF Auray et du perméat **nano-NF270**



(c) Réponse en **UV 210** de l'Alim BAM Bono, perméats **nano-NF90** et **nano-ESNA**

(d) Réponse en **UV 254**, Alim BAM Bono, perméats **nano-NF90** et **nano-ESNA**

Figure III-14 : Chromatogrammes avec réponse en UV210 (a et c) et UV254 (b et d) pour les trois membranes de NF et deux effluents étudiés

L'étude suivante porte sur l'impact des paramètres opératoires des procédés de filtration, à savoir la pression transmembranaire (PTM) et le facteur de réduction volumique (FRV) sur les rétentions des membranes de NF.

III.2.2.2 Influence de la pression

La figure suivante (Figure III-15) présente l'évolution des rétentions en UV210 au début des expériences ($1 < \text{FRV} < 1,3$) suivant la pression (4, 8 et 12 bars) pour les trois membranes de NF.

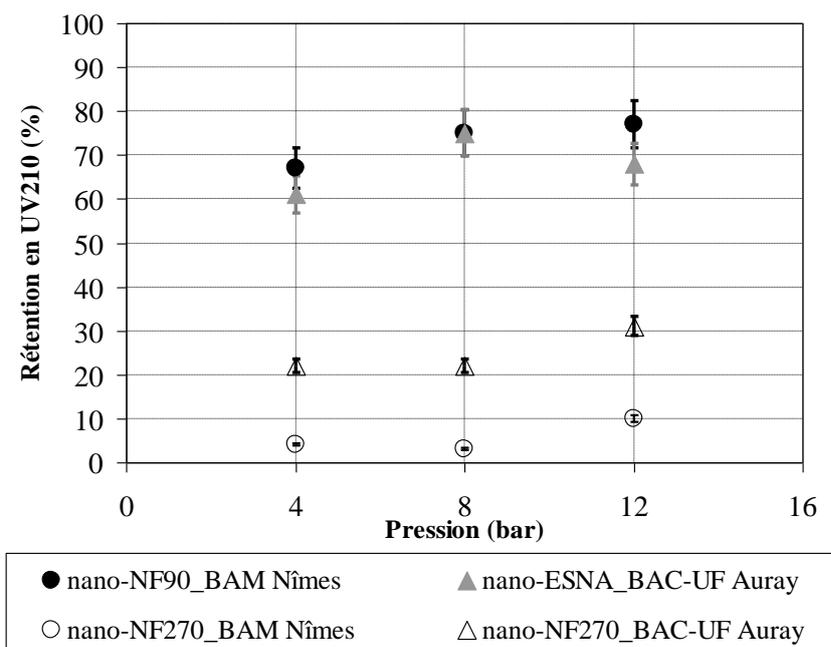


Figure III-15 : Influence de la pression sur la rétention des molécules absorbant les UVs à 210 nm pour un FRV compris entre 1 et 1,3, les trois membranes de NF et pH=7

Pour chaque membrane, la hausse de la PTM engendre une légère augmentation des taux de rétentions en UV210. La même tendance est observée pour les autres indicateurs (résultats en Annexe 3.4). Ceci est en accord avec les travaux respectifs de Hilal et al (2008) et Santafe-Moros et al (2005) (Hilal et al., 2008, Santafe-Moros et al., 2005) sur les mêmes membranes de NF mais avec des effluents synthétiques. En effet, plus de 90% des sels avaient été retenus par la nano-NF90 et la nano-ESNA ; entre 40 et 70% de rétention pour la nano-NF270. Dans tous les cas, ces rétentions augmentent entre 10 et 20% pour des PTM allant de 4 à 12 bars. Cette augmentation des rétentions pourrait s'expliquer par un colmatage plus important des membranes à PTM élevée causant une diminution de leur seuil de coupure.

III.2.2.3 Influence du facteur de réduction volumique (FRV)

Lorsque le FRV augmente, le flux de matière transporté par convection à la surface de la membrane s'accroît. De plus, le colmatage résultant de la filtration peut causer une résistance au flux de diffusion des molécules de la surface de la membrane vers le concentrât. Ces deux phénomènes ont pour conséquence une augmentation de la concentration à la surface de la membrane (C_m) et donc une diminution des rétentions observées. Néanmoins, le dépôt colmatant, de part sa structure, peut aussi limiter le flux de solutés par gêne stérique ou par adsorption ce qui permet une meilleure rétention des membranes.

Le graphique suivant (Figure III-16) montre l'impact du FRV sur les taux de rétentions du NPOC pour les trois membranes de NF à une PTM de 8 bars lors de la filtration de l'effluent BAC-UF Auray.

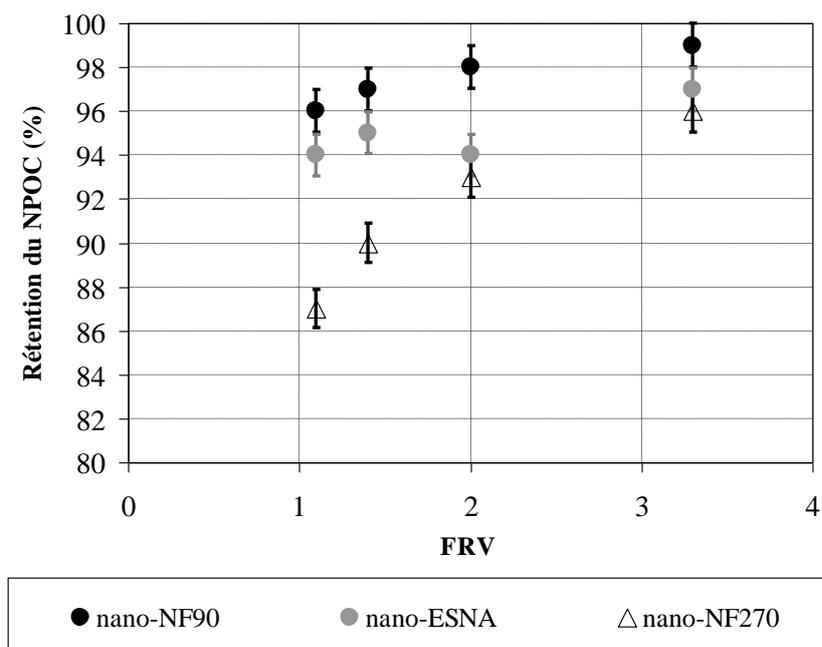


Figure III-16 : Influence du FRV sur les taux de rétentions observés des membranes nano-NF90, nano-NF270 et nano-ESNA à 8 bars pour l'effluent d'alimentation BAC-UF Auray à pH=7

Plus le FRV augmente, plus les rétentions du NPOC sont fortes. Cependant, l'impact du FRV diffère d'une membrane à l'autre. La nano-NF270 voit ainsi ses rétentions en NPOC augmenter de 12% avec le FRV contre 3 % pour la nano-NF90 et la nano-ESNA. L'étude des autres indicateurs analysés montre la même tendance (cf annexe 3.4). Cette tendance est même accentuée pour la nano-NF270 lors de la filtration de l'effluent BAM Nîmes alors que le FRV a très peu d'impact sur l'effluent BAM Bono. Le colmatage des membranes de NF, plus particulièrement celle de nano-NF270 induit donc une augmentation des taux de rétentions ce qui permet d'émettre l'hypothèse qu'une fraction des molécules est retenue du fait de la gêne stérique causée par le blocage des pores interne ou externe et donc que la part de transport des solutés par convection à travers la membrane de NF est non négligeable (coefficient de réflexion σ inférieur à 1). Le gel ou gâteau se formant à la surface de la membrane peut lui aussi contribuer à de plus fortes rétentions du à sa structure (porosité, compacité, épaisseur) mais aussi à sa capacité à adsorber les solutés. La partie suivante traitera donc du colmatage de ces membranes de NF ce qui permettra de mieux comprendre les résultats de rétentions observés.

III.2.2.4 Conclusions

La Figure III-17 résume les capacités de rétentions des trois membranes de NF de l'étude.

Les membranes étudiées peuvent être ainsi classées en deux catégories :

- La nano-NF270 présente de fortes rétentions en molécules organiques cycliques ou de poids moléculaire supérieur à 5000 Da et de faibles rétentions en sels bivalents.

- Les nano-NF90 et nano-ESNA présentent de fortes rétentions en molécules organiques, en sels bivalents sans toutefois retenir à plus de 75 % les UV210. La membrane nano-NF90 paraît néanmoins être la plus performante des trois membranes testées en termes de rétention.

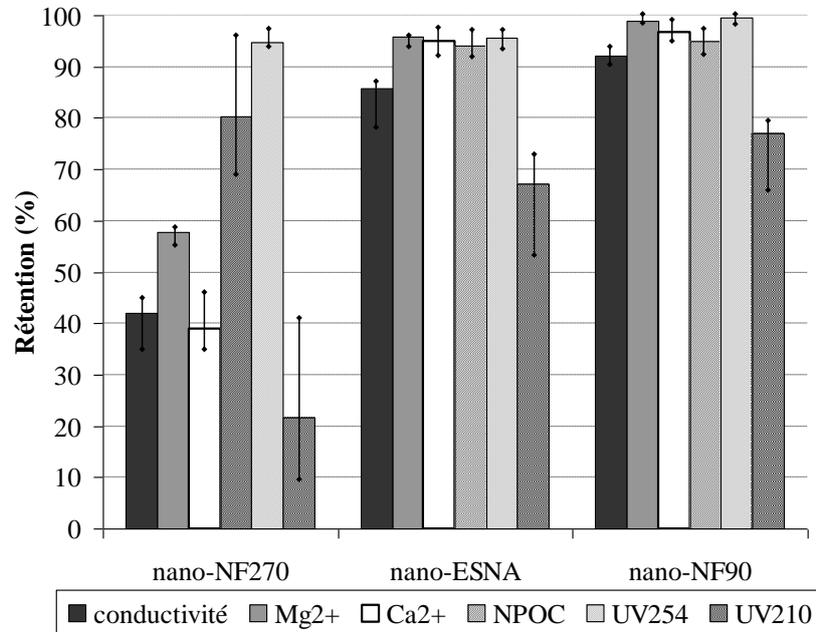


Figure III-17 : Rétentions moyennes des membranes de NF sur les trois effluents filtrés et sur toute la gamme de FRV à 8 bars

La composition de l'effluent d'alimentation, la distribution en tailles de molécules mais aussi la nature des molécules présentes et les paramètres opératoires du procédé de NF (PTM, FRV) jouent principalement un rôle sur les capacités de rétention des membranes de NF dites « loose » telle que la nano-NF270.

III.2.3 Conclusions

En termes de rétentions, les membranes osm-ESPA et osm-TW30 ont des capacités de rétention supérieures à 90% quelles que soient les conditions expérimentales et l'indicateur utilisé ce qui est en accord avec les données du fournisseur. Les membranes de NF ont des rétentions en composés organiques à cycles aromatiques proche de celles de l'OI. Par contre, pour toutes les membranes de NF étudiées, la rétention des molécules absorbant les UV 210 est inférieure à celles de l'OI. Le rejet des molécules inorganiques dépend de la membrane de NF utilisée. Nano-NF90, nano-ESNA et les membranes d'OI retiennent très bien les sels alors que nano-NF270 les laissent passer à 50 % environ.

Ces résultats ont aussi permis de promouvoir l'utilisation de l'indicateur UV 210 comme indice de performance de rétention des membranes tertiaires. En effet, la littérature utilise systématiquement les UV à 254 nm qui sont représentatives des molécules comportant des cycles aromatiques. Cette longueur d'onde est représentative de la majorité des molécules de la matière organique naturelle mais pas exclusivement comme a pu le démontrer les chromatographes où des pics en UV 210 sont apparus dépareillés de ceux en UV 254. Citons par exemple la publication de Choi et al (2008) (Choi et al., 2008) qui insiste sur le fait de s'intéresser à des substances tels que les acides organiques de faibles masses molaires qui peuvent être produits lors de la dégradation de composés organiques au sein d'un bioréacteur. Ces composés, pour la plupart n'absorbent pas les UV à 254 nm mais les absorbent à 210 nm. Cependant, le problème de cet indicateur est que des molécules inorganiques telles que le nitrate et le phosphate absorbent cette longueur d'onde. L'information obtenue n'est donc pas seulement liée aux molécules organiques mais au contenu global de l'échantillon. D'autres informations complémentaires sont donc nécessaires pour interpréter les résultats, telles que les concentrations en nitrate, phosphate et carbone organique.

A noter qu'à l'échelle d'un procédé industriel, le suivi de la rétention observée n'est pas judicieuse. Seule la rétention globale ($R=1-C_p/C_0$) présentera un intérêt. L'augmentation du FRV aura pour conséquence une augmentation de la concentration du perméat et donc une diminution du taux de rétention global du procédé. En d'autres termes, travailler à un rendement en eau élevé aura pour conséquences une diminution des rétentions. Il faudra donc trouver le meilleur compromis permettant d'abaisser au maximum la concentration du perméat et de maintenir des taux de conversion (ou rendement en eau) suffisants pour obtenir une rentabilité optimale. En termes de rétention, il serait ainsi judicieux d'augmenter la pression lorsque le FRV augmente pour maintenir le taux de rétention global constant.

La partie suivante s'intéresse à l'impact de la pression, du FRV et de la composition des alimentations sur le colmatage des membranes d'OI.

III.3 Etude des mécanismes de colmatage de la membrane d'OI osm-ESPA

III.3.1 Mécanisme de colmatage de la membrane osm-ESPA à FRV croissant

Dans un premier temps, seule la membrane osm-ESPA est étudiée afin de présenter les différents phénomènes mis en jeu. Les performances des membranes osm-ESPA et osm-TW30 seront comparées ensuite. Deux modes de filtration sont étudiés : filtration à FRV constant et à FRV croissant (cf partie 2).

III.3.1.1 Détermination des mécanismes de colmatage de la membrane osm-ESPA à FRV croissant lors d'expériences réalisées avec les cellules batch et tangentielle.

Les expériences à FRV croissant peuvent être réalisées soit avec la cellule de filtration batch, soit sur celle du tangentielle (cf partie II.3 et II.4.2). La composition du perméat du BAM de Portet utilisé lors de ces expériences est reportée dans la partie III.1.

La Figure III-18 présente la chute de flux de la membrane osm-ESPA en fonction du FRV résultant de la filtration du perméat du BAM de Portet par la cellule tangentielle.

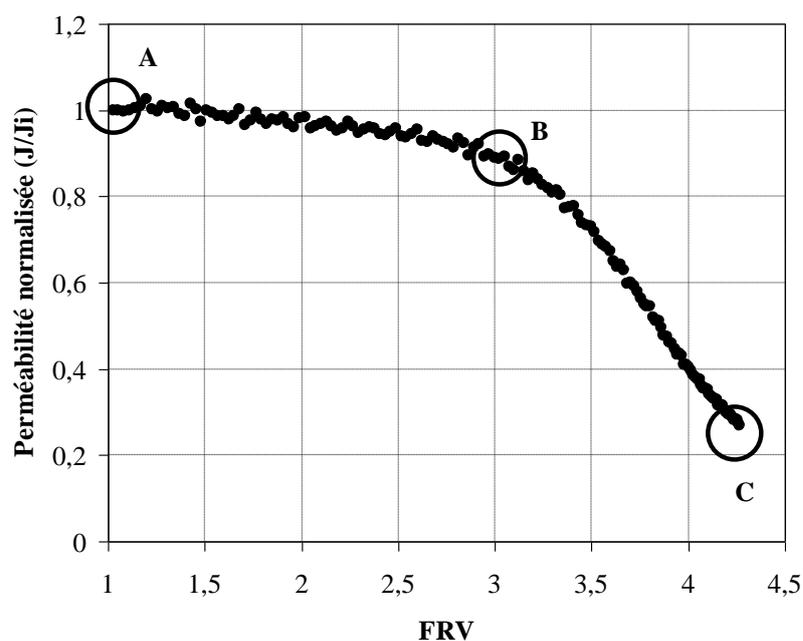


Figure III-18 : Influence du FRV sur la chute de flux de la membrane osm-ESPA (sur pilote OI) lors de la filtration du perméat du BAM de Portet à une PTM de 8 bars, une vitesse de $0,18 \text{ m.s}^{-1}$ et un pH de 7,5. Flux initial (20°C) = $41 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

Une faible chute de flux est observée entre les points A et B. J/J_i passe de 1 (à $\text{FRV} = 1$) à 0,92 (à $\text{FRV} = 3$). De B à C, le flux normalisé chute fortement de 0,92 à 0,25 lorsque le FRV passe de 3 à 4,3.

L'expérience mentionnée sur la Figure III-18 a été doublée en appliquant les mêmes conditions expérimentales. Les résultats des deux expériences sont répétables et superposables. Dans le but d'analyser les mécanismes de colmatage mis en jeu lors de ces deux étapes, des analyses MEB et EDS de la surface de la membrane ont été réalisées au début de la filtration (point A), avant la chute de flux (point B) et à la fin de la filtration (point C).

L'analyse MEB et le spectre EDS de la membrane osm-ESPA au point A sont présentés respectivement sur les Figure III-19 et Figure III-20. La membrane neuve a été préalablement déconditionnée et rincée à l'eau déminéralisée avant de réaliser ces analyses. La surface de cette membrane (point A) comporte du carbone, de l'oxygène, du soufre et du chlore auxquels il faut ajouter l'azote qui est confondu avec le pic de carbone. Le pic de carbone est dû à la fois aux molécules présentes à la surface de la membrane à la fin de l'expérience mais aussi à celle de la couche de carbone qui a été appliquée pour permettre une bonne réponse lors de l'analyse. L'intensité de ce pic n'est donc pas en relation avec le carbone réellement présent à la surface de la membrane neuve (cf partie II.1.6).

La présence d'un pic de soufre montre que l'analyse EDS détecte principalement la seconde couche de la membrane qui est faite de polysulfone.

Ces résultats sont accords avec les spectres réalisés dans la littérature avec des membranes d'OI en polyamide (Hoek et al., 2008).

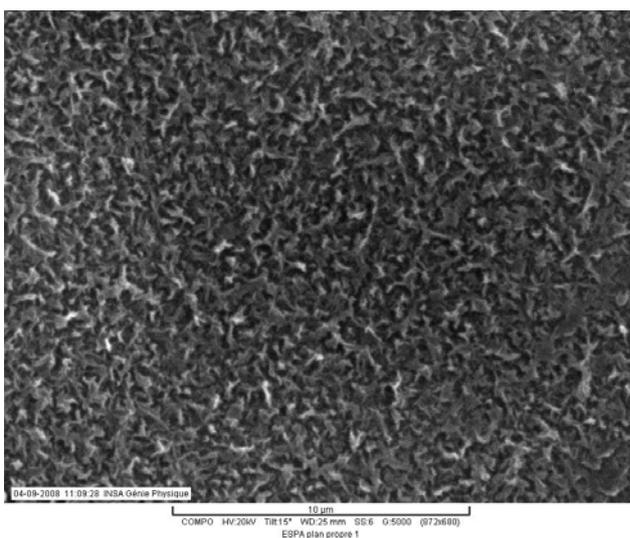


Figure III-19 : Analyse MEB de la membrane neuve osm-ESPA au point A (X 5000)

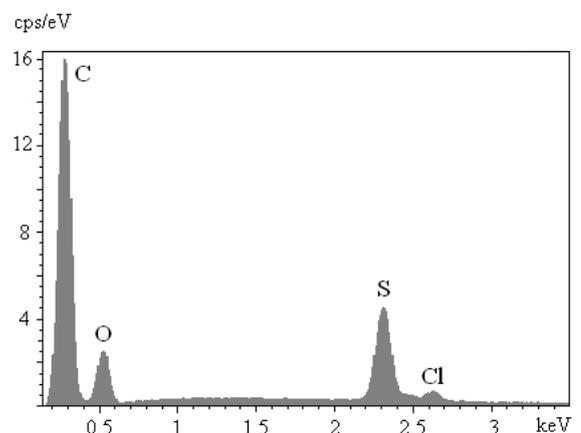


Figure III-20 : Spectre EDS de la surface de la membrane osm-ESPA neuve au point A

L'analyse MEB du point B (Figure III-21) montre que l'état de surface de la membrane, à un FRV de 3, est très proche de celui de la membrane neuve. Quelques dépôts épars sont cependant présents à la surface de la membrane. De même, le spectre EDS (Figure III-22) réalisé en un point de la surface de la membrane représentatif des zones exemptes de dépôts (hors cristaux blancs sur la photo) est similaire à celui de la Figure III-20. La chute de flux entre A et B n'est donc pas due à la formation d'un dépôt que ce soit organique ou inorganique. Seuls un colmatage par adsorption de composés organiques ou une augmentation du gradient de concentration et/ou de pression osmotique peuvent donc être responsable de ce colmatage.

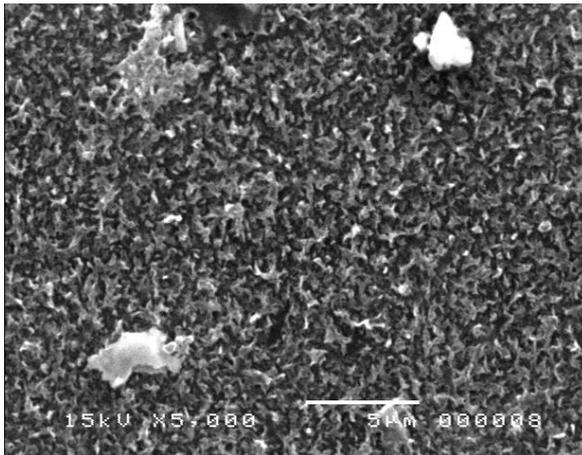


Figure III-21 : Analyse MEB de la membrane osm-ESPA au point B juste avant la chute de flux (X 5000)

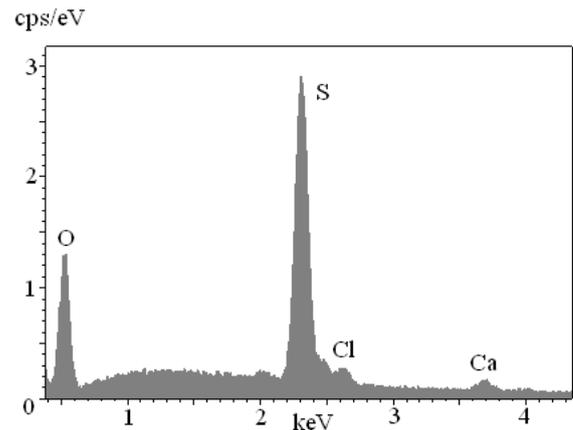


Figure III-22 : Spectre EDS de la membrane osm-ESPA au point B au niveau de la surface exempte de dépôt

L'analyse MEB réalisée à la fin de la filtration (point C, Figure III-23) montre qu'un dépôt s'est formé recouvrant totalement la surface de l'échantillon. La Figure III-24 présente la structure de la surface de la membrane à la fin de la filtration à un grossissement moins important (X150). La présence d'un arrachement du dépôt dans le coin supérieur droit permet de se rendre compte de l'épaisseur et de la compacité de la couche colmatante.

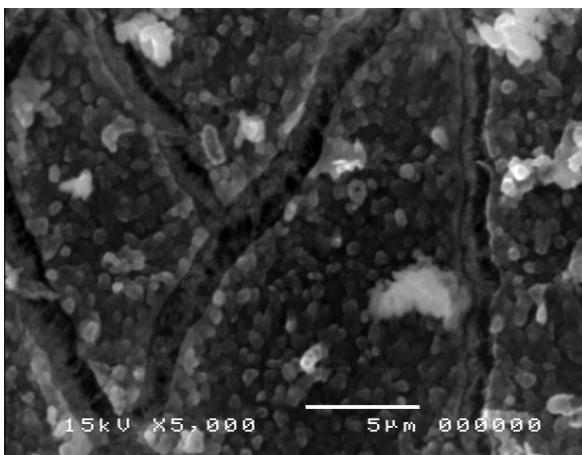


Figure III-23 : Analyse MEB de la membrane osm-ESPA au point C à la fin de la filtration (X 5000)



Figure III-24 : Analyse MEB de la membrane osm-ESPA au point C à la fin de la filtration (X 150)

Une analyse EDS a ensuite été réalisée pour identifier les composés majoritairement présents dans le dépôt (Figure III-25). Les résultats montrent des pics importants en carbone, oxygène, phosphore, soufre et calcium ainsi que quelques petits pics de sodium, magnésium, brome et chlore.

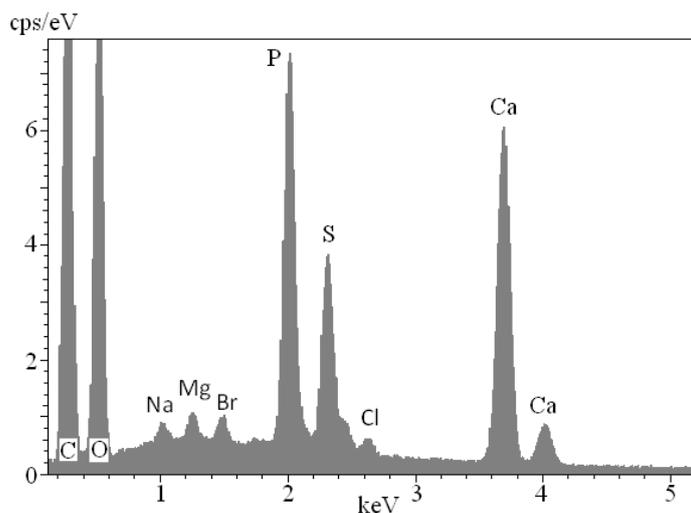


Figure III-25 : Spectre EDS de la membrane osm-ESPA au point C

La forte chute de flux, observée entre B et C, serait donc principalement due à la formation de précipités inorganiques tels que le phosphate, le sulfate et/ou le carbonate de calcium et leurs dérivés (hydroxyapatite par exemple). Vu que les analyses EDS ne peuvent mettre en évidence la présence de matière organique, il est aussi possible que le dépôt soit formé d'un conglomérat de précipités inorganiques et de molécules organiques. Cependant, la différence entre les deux spectres EDS des Figure III-22 et Figure III-25 prouve que la chute brutale de flux est due aux phénomènes de précipitations. Ces résultats sont en accord avec les études de Drak et al (2000)(Drak et al., 2000), Greenberg et al (2005)(Greenberg et al., 2005) et Chesters (2009)(Chesters, 2009) portant notamment sur les limites des procédés d'OI dues à la précipitation de phosphate et de calcium (pour d'autres types d'application).

Indice de saturation des principaux sels dans l'alimentation

Deux mécanismes de précipitation peuvent ainsi avoir lieu (Gloede and Melin, 2008). La première hypothèse est que les concentrations en molécules inorganiques au niveau de la surface atteignent leur limite de solubilité ce qui engendre la formation d'un précipité recouvrant progressivement toute la surface de la membrane (précipitation hétérogène). La seconde hypothèse est que des nucléis sont formés directement dans le concentrat et sont transférés vers la membrane par convection permettant ainsi la formation du dépôt (précipitation homogène).

Les indices de saturation (IS) (cf partie I.3.2.3) de l'hydroxyapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et de la calcite (CaCO_3) au sein de la solution ont été calculés à partir des analyses réalisées sur l'alimentation (cf. partie III.1.1) et à l'aide du logiciel PHREEQC qui tient compte des activités de tous les ions en solution. Le facteur de concentration au sein de la boucle de recirculation

de ces ions bi et trivalents est considéré comme égal au FRV puisque la rétention des sels bi et trivalents est égale à 100% pour des membranes d'OI.. Les résultats sont présentés dans le Tableau III-4.

	Hydroxyapatite	Calcite	Gypse
IS (FRV = 1)	5,77	-0,09	-2,05
IS (FRV=2)	7,52	0,43	-1,61
IS (FRV=3)	8,48	0,72	-1,36
IS (FRV=4)	9,13	0,92	-1,19

Tableau III-4 : Indices de saturation de l'hydroxyapatite, de la calcite et du gypse au sein de la solution à différents FRV lors de la filtration du perméat BAM Portet par la membrane osm-ESPA à pH égal à 7,5

L'hydroxyapatite et la calcite présentent des indices de saturation supérieurs à 0 respectivement dès le début de la filtration et à partir de FRV égal à 2. La chute de flux observée entre B et C peut donc être due à la co-précipitation d'hydroxyapatite et de calcite. Ces indices de saturation montrent que la précipitation pourrait avoir lieu directement dans l'alimentation. Néanmoins, lors de la filtration, cette chute de flux n'a lieu qu'à partir de FRV égal à 3. Cette différence est probablement due à la présence de molécules organiques qui pourraient ralentir la croissance des cristaux en agissant comme des agents antitartres (Gloede et Melin, 2008). Par contre le gypse a un indice de saturation toujours inférieur à 0. Le pic de soufre observé sur la Figure III-25 provient donc bien de la réponse de la couche de polysulfone de la membrane.

Réversibilité du colmatage

Après la filtration de l'effluent réel, la membrane a été rincée à l'eau déminéralisée. Ce simple lavage de la surface de la membrane (pas de rétrolavage) a permis de récupérer 100% de la perméabilité de la membrane propre. Les deux étapes de colmatage observées entre les points A et B ainsi qu'entre les points B et C sont donc totalement réversibles à l'eau. L'influence du gradient de concentration, de la pression osmotique et la formation de précipités inorganiques sont des phénomènes réversibles alors que l'adsorption de molécules organiques ou le développement de biofilms sont des phénomènes qui présentent un caractère le plus souvent irréversible par lavage à l'eau. Ce résultat permet de conclure que ni le colmatage par adsorption, ni la formation d'un biofilm ne sont responsables de la chute de flux observée.

Par conséquent la chute de flux entre les points A et B n'est probablement due qu'à l'augmentation du gradient de pression osmotique.

Impact du gradient de pression osmotique sur la chute de flux

Le gradient de pression osmotique est caractérisé par la différence de pression osmotique à la surface de la membrane côté concentrat et côté perméat. Il est donc nécessaire de connaître la concentration à la surface de la membrane et donc d'évaluer les phénomènes de polarisation de

concentration. Dans cette étude, seules les concentrations en molécules inorganiques seront prises en compte pour évaluer ce gradient.

Le schéma de calcul suivant a été utilisé :

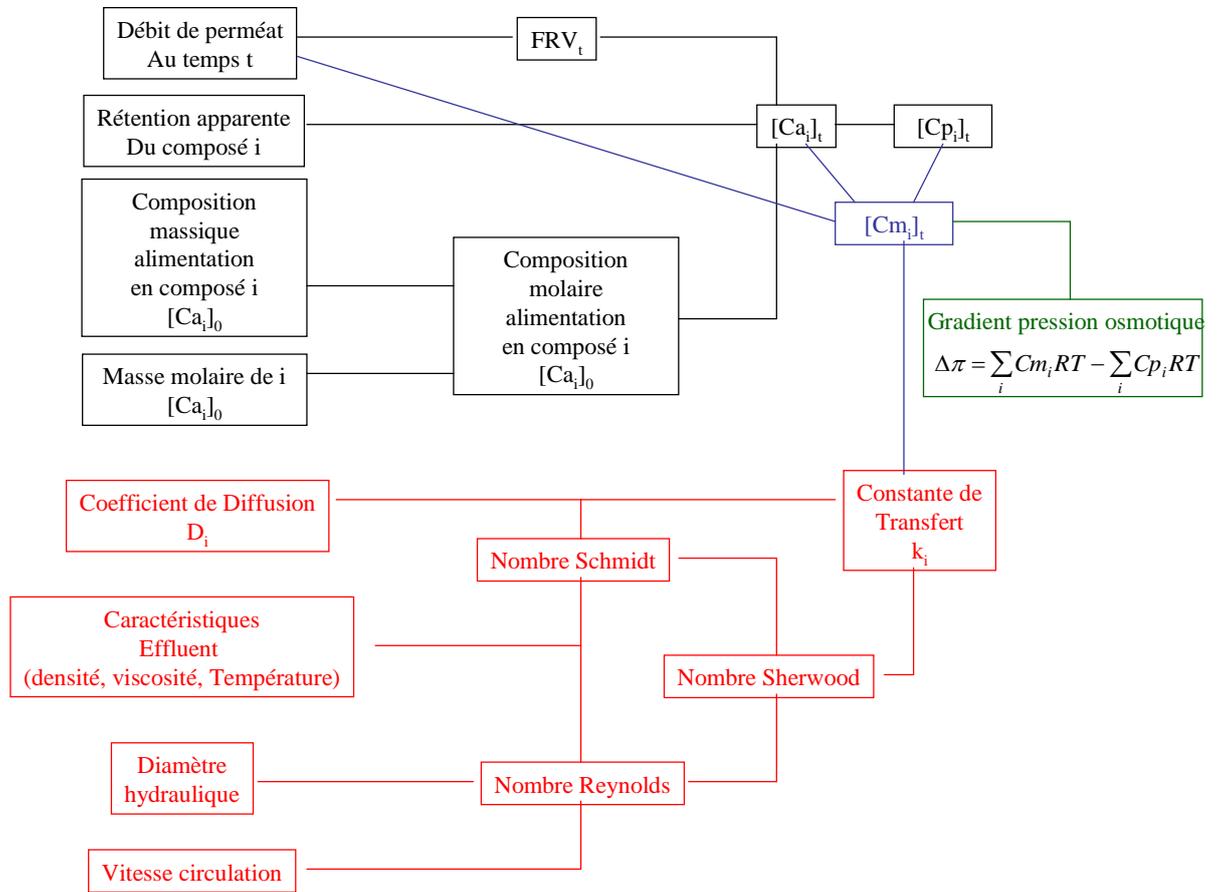


Figure III-26 : Schéma de calcul du gradient de pression osmotique

Les concentrations au sein du rétentat $(C_a)_t$ et du perméat $(C_p)_t$ sont calculées à partir du FRV à t (cf équation II-15 et équation II-16) et des taux de rétention observés moyens. Le coefficient de transfert (en rouge sur la Figure III-26) est calculé à partir des équation I-9 à équation III-5. Le modèle du film suivant permet d'obtenir la concentration d'un soluté à la surface de la membrane (C_m) à partir de la concentration de ce soluté dans le concentrat (C_r) et dans le perméat (C_p) , de sa diffusivité dans l'eau (D) et du flux de perméat (J)

$$\ln \frac{C_m - C_p}{C_r - C_p} = \frac{J \cdot \delta}{D} = \frac{J}{k} \quad \text{équation III-1}$$

Dans un module spiralé, le coefficient de transfert peut être calculé à partir de l'équation suivante (Hoek et al, 2008).

$$k = Sh \frac{D}{d_H} = 0,065 \cdot Re^{0,875} Sc^{0,25} \frac{D}{d_H} \quad \text{équation III-2}$$

Avec

$$Re = \frac{\rho \cdot U \cdot d_H}{\mu} \quad \text{équation III-3}$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D} \quad \text{équation III-4}$$

Avec Sh le nombre de Sherwood

Re le nombre de Reynolds

Sc le nombre de Schmidt

D la diffusivité du soluté dans le solvant (eau) ($m^2 \cdot s^{-1}$)

U la vitesse tangentielle du fluide égale à $0,18 m \cdot s^{-1}$

ρ la masse volumique du solvant égal à $1000 kg \cdot m^{-3}$

d_H le diamètre hydraulique égal à $2e_s H$ avec e_s la porosité de l'espaceur (0,8) et H l'épaisseur de l'espaceur (0,00063 m)

μ la viscosité dynamique du solvant (0,001 Pa.s)

Dans le cas de la cellule tangentielle, les équations précédentes ont été utilisées pour déterminer les taux de polarisation des différents ions présents dans le perméat BAM de Portet (cf Tableau III-5) en fonction de leur concentration dans l'alimentation (cf partie III.1.1), des rétentions observées, du flux initial et de la diffusivité des ions en milieu aqueux.

	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	N-NO3 ⁻	SO4 ²⁻	HCO ³⁻	P-PO4 ³⁻
D (x 10⁻¹⁰) en m².s⁻¹	7,9	7,1	6,3	2,0	20,3	19,0	10,7	9,2	6,1
Re	181	181	181	181	181	181	181	181	181
Sc	1260	1420	1590	5100	493	526	939	1080	1630
Sh	36,6	37,7	38,9	52,0	29,0	29,4	34,0	35,3	39,1
k (x 10⁻⁵) en m.s⁻¹	2,88	2,64	2,42	1,01	5,83	5,55	3,60	3,23	2,37
Rétentions Observées (-)	0,99	1,00	0,94	0,94	0,98	0,95	1,00	1,00	1,00
Degré de Polarisation initial (C_m/C_r)	1,5	1,6	1,6	3,1	1,2	1,2	1,4	1,5	1,7

Tableau III-5 : Diffusivité, nombre de Reynolds, nombre de schmidt, nombre de Sherwood, coefficient de transfert et taux de polarisation des différents ions en solution lors de la filtration à FRV croissant du perméat BAM Portet par la membrane osm-ESPA à $U = 0,18 m \cdot s^{-1}$ et $PTM=8bars$

Lorsque les filtrations sont réalisées avec la cellule tangentielle à une vitesse tangentielle de $0,18 \text{ m.s}^{-1}$ (considérée constante sur toute la surface de la membrane), le nombre de Reynolds est égal à 181. Le régime d'écoulement est donc laminaire. Les taux de polarisation initiaux (après que les conditions d'équilibre initiales soient atteintes) prennent en compte le flux initial de perméat. Ils varient alors entre 1,2 et 3,1 selon les ions. La valeur moyenne du coefficient de transfert est égale à $3,7 \cdot 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$.

A partir de la valeur de k et des rétentions observées, la concentration à la membrane de chaque ion a été calculée à chaque FRV. Les figures suivantes représentent l'évolution de leur concentration à la surface de la membrane.

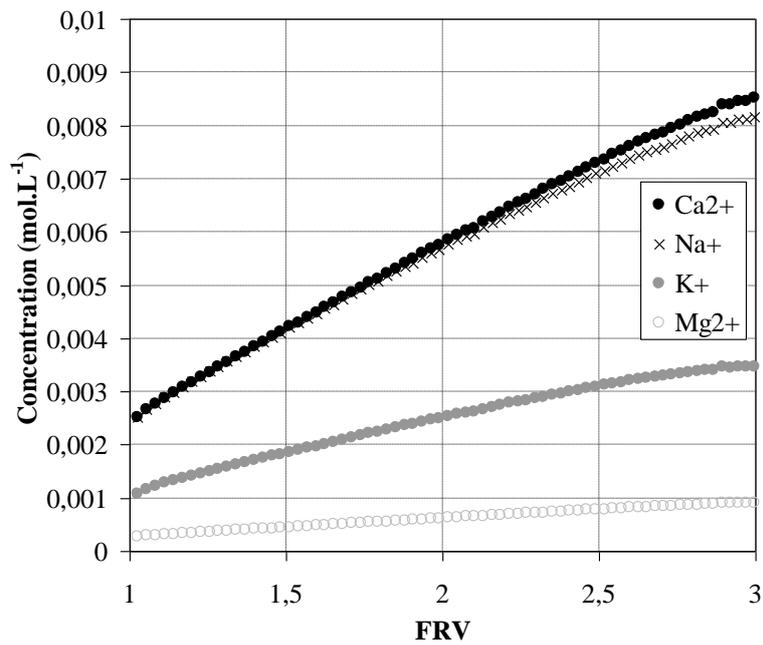


Figure III-27 : Concentration des cations à la surface de la membrane lors de la filtration du perméat BAM de Portet (PTM=8 bars, pH=7,5, U=0, 18)

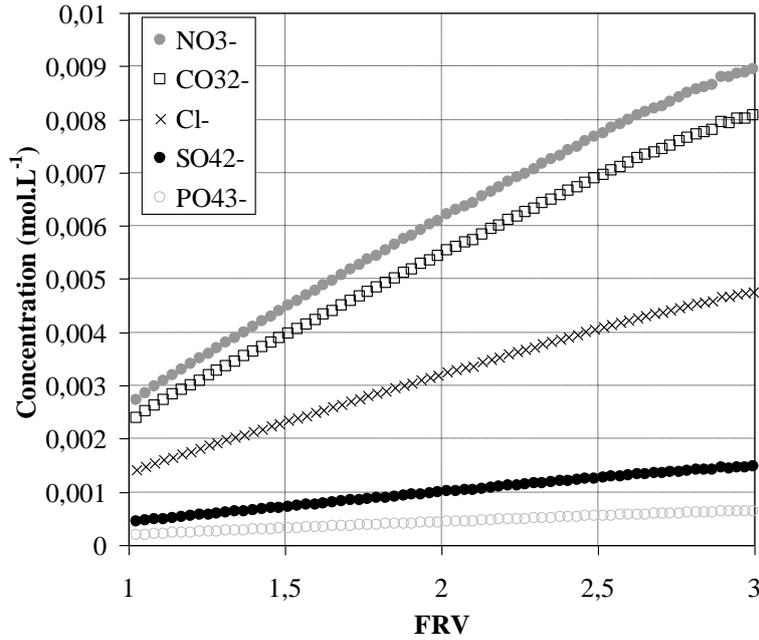


Figure III-28 : Concentration des anions à la surface de la membrane lors de la filtration du perméat BAM de Portet (PTM=8 bars, pH=7,5, U=0, 18)

A partir de ces concentrations, le gradient de pression osmotique a été calculé en tout point de la filtration en additionnant la contribution de chaque ion (cf équation I-7). L'évolution du gradient de pression osmotique tout au long de la filtration est présenté sur la figure Figure III-29 Seul le $\Delta\pi$ des ions inorganiques est prise en compte.

Cette Figure III-29 présente aussi la chute de flux normalisée réelle et celle calculée à partir du modèle de pression osmotique. La courbe « filtration réelle » représente le flux calculé en divisant le débit (relevé par un débitmètre) par la surface membranaire.

$$J = \frac{1}{\mu \cdot (R_m + R_C)} (\Delta P - \Delta \pi) \quad \text{équation III-5}$$

La courbe « pression osmotique seule » prend en compte le gradient de pression osmotique calculé suivant les équation I-9 à équation III-4. Ce gradient est ensuite intégré à l'équation III-6.

$$J = \frac{1}{\mu \cdot R_m} (\Delta P - \Delta \pi_{\text{modèle}}) \quad \text{équation III-6}$$

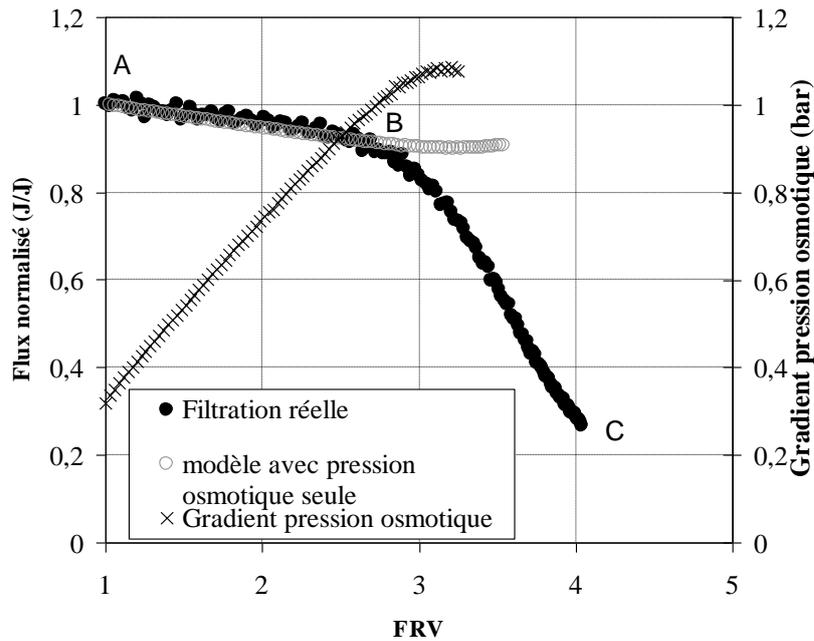


Figure III-29 : Chute de flux lors de la filtration du perméat BAM de Portet et modélisation de la chute de flux due à l'augmentation du gradient de pression osmotique. (PTM=8 bars, pH=7,5, U=0, 18 m.s⁻¹) pour la membrane osm-ESPA

La Figure III-29 montre que la chute de flux dans des conditions réelles et celle en ne modélisant que l'impact du gradient de pression osmotique sont superposables entre les points A et B. Entre ces points, la résistance de colmatage R_c est donc négligeable. Cela permet donc de confirmer que la chute de flux, lors de la première étape entre les points A et B, est due seulement à l'augmentation du gradient de pression osmotique.

Impact du pH

Comme décrit dans la partie bibliographie, le pH joue un rôle important sur la précipitation des sels notamment ceux composés de polyacides. La littérature a notamment souligné qu'à des pH inférieurs à 6,2, le colmatage causé par la précipitation de sels est fortement réduit. En effet, diminuer le pH permet aux espèces comme $H_2PO_4^-$ et HCO_3^- de prédominer en solution. Les précipités à base de ces composés ayant des solubilités élevées, la précipitation de sels sur la membrane est ainsi limitée. Néanmoins quel que soit le pH, les autres espèces telles que PO_4^{3-} et CO_3^{2-} sont toujours présentes à des concentrations dépendantes de leur K_a respectif. Ainsi, plus la concentration en phosphore total ou en carbonates est élevée, plus il est nécessaire d'abaisser le pH pour que les espèces solubles des polyacides prédominent.

Le Tableau III-6 présente les indices de saturation de l'hydroxyapatite, de la calcite et du gypse selon le FRV lors de la filtration du perméat du BAM de Portet par la membrane osm-ESPA à un pH de 6,2. Abaisser le pH permet de diminuer fortement les indices de saturation. Seule l'hydroxyapatite présente des indices de saturation positifs. La calcite atteint sa limite de solubilité à des valeurs de FRV proche de 9. Le gypse ne paraît pas pouvoir précipiter dans ces conditions.

	Hydroxyapatite	Calcite	Gypse
IS (FRV=1)	-1,39	-1,71	-2,04
IS (FRV=3)	1,68	-0,87	-1,34
IS (FRV=5)	3,01	-0,49	-1,05
IS (FRV=7)	3,85	-0,25	-0,86
IS (FRV=9)	4,46	-0,07	-0,73

Tableau III-6 : Indices de saturation de l'hydroxyapatite, de la calcite et du gypse au sein de la solution à différents FRV lors de la filtration du perméat BAM Portet par la membrane osm-ESPA à pH égal à 6,2

La Figure III-30 présente l'impact du pH sur la chute de flux de la membrane osm-ESPA lors de la filtration du perméat du BAM de Portet à pH 7,5 et pH 6,2. Ces expériences ont été réalisées à FRV croissant, à une PTM de 8 bars et une vitesse tangentielle de $0,18 \text{ m.s}^{-1}$. La courbe de modélisation de l'impact du gradient de pression osmotique sur la chute de flux a elle aussi été ajoutée à la figure dans le but de mieux identifier les mécanismes de colmatage.

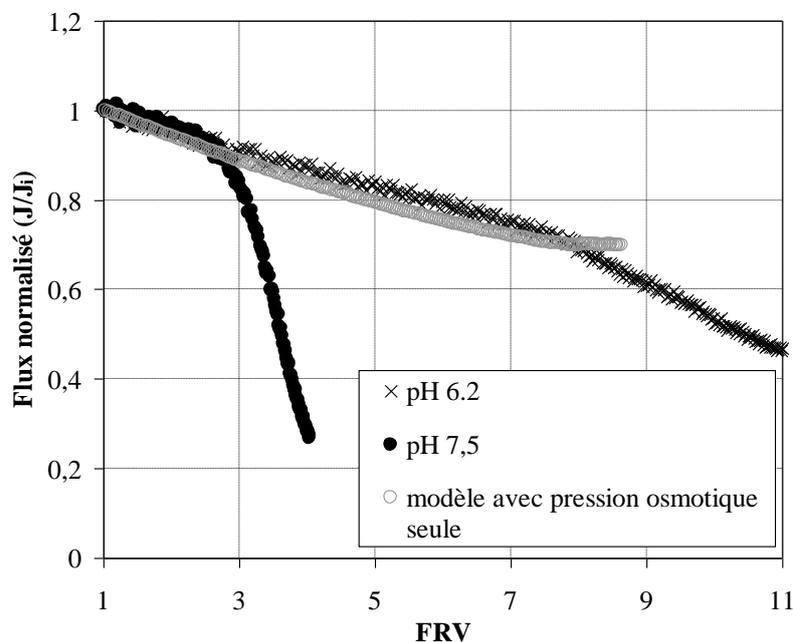


Figure III-30 : Chute de flux lors de la filtration du perméat de BAM de Portet à pH 6,2 et 7,5 et modélisation de la chute de flux due à l'augmentation du gradient de pression osmotique. (PTM=8 bars, pH=6,2 et 7,5, $U=0,18 \text{ m.s}^{-1}$) pour la membrane osm-ESPA

Le changement de pente a lieu à un FRV de 3 pour un pH de 7,5 et à un FRV de 8 pour un pH de 6,2. La diminution du pH de 7,5 à 6,2 permet donc de fortement augmenter les facteurs de concentration avant précipitation. Diminuer le pH lors d'expériences à FRV croissant permet donc de fortement diminuer le pouvoir colmatant de l'alimentation.

A pH faible, la superposition entre les chutes de flux modélisé et réelle montre de nouveau que la chute de flux est seulement due à l'augmentation du gradient de pression osmotique lié à la polarisation de concentration.

III.3.1.2 Comparaison des performances de filtration entre la cellule pilote et la cellule de filtration du laboratoire.

La cellule de filtration de laboratoire est agitée par un barreau aimanté causant des vitesses de circulation non uniformes à la surface de la membrane. Inversement, dans la cellule du pilote d'OI, la vitesse de circulation du rétentat peut être considérée comme uniforme sur toute la largeur de la membrane et décroît sur la longueur de la membrane à cause du débit de perméat produit. Le rapport débit de perméat sur débit d'alimentation n'excédant jamais 5%, la vitesse peut être considérée comme uniforme sur toute la surface de la membrane. Les conditions hydrodynamiques agissant sur le transfert des solutés à la surface de la membrane, une des problématiques est donc de vérifier que ces phénomènes de colmatage observés dans la cellule labo se reproduisent sur des modules en fonctionnement tangentiel dans la configuration du pilote d'OI.

La Figure III-31 présente l'évolution du flux normalisé en fonction du FRV lors de la filtration du perméat de BAM de Portet par la cellule du laboratoire et celle du pilote. Ces expériences ont donc été réalisées dans les mêmes conditions (PTM, membrane, effluent) mais avec un appareillage expérimental différent. Seules les conditions hydrodynamiques sont donc différentes.

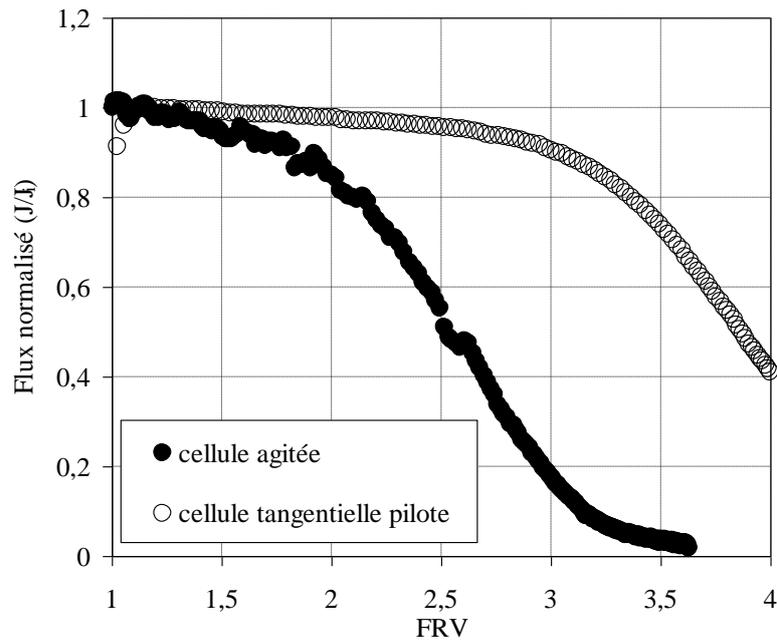


Figure III-31 : Evolution du flux en fonction du FRV lors de la filtration du même effluent (perméat BAM Portet) par le pilote OI et la cellule de filtration du laboratoire (PTM=8 bars, pH=7,5, membrane osm-ESPA)

Le profil de la chute de flux est similaire avec la cellule batch et avec la cellule tangentielle. Une première étape à faible chute de flux est donc due à l'augmentation du gradient de pression osmotique comme décrit dans la partie précédente. Ensuite, la précipitation de carbonate et de phosphate de calcium cause une plus forte chute de flux.

Le FRV correspondant au changement de pente est, par contre, plus élevé lors de la filtration avec le pilote (FRV = 3) que lors de la filtration du même effluent avec la cellule labo (FRV = 1,9). Les différences de conditions hydrodynamiques au sein de la cellule et du pilote causent donc une différence de taux de polarisation et donc de concentration à la surface de la membrane.

La littérature (Schäfer et al, 2005, p.70) reporte la démarche à suivre pour estimer le coefficient de transfert dans une cellule agitée. Les équations permettant de calculer le coefficient de transfert sont les suivantes :

$$k = 0,285 \cdot \text{Re}^{0,55} \text{Sc}^{0,33} \frac{D}{d_H} \quad \text{pour } 8000 < \text{Re} < 32000 \quad \text{équation III-7}$$

$$k = 0,044 \cdot \text{Re}^{0,75} \text{Sc}^{0,33} \frac{D}{d_H} \quad \text{pour } 32000 < \text{Re} < 82000 \quad \text{équation III-8}$$

$$Re = \frac{\rho \omega r^2}{\mu} \quad \text{équation III-9}$$

Avec ω la vitesse d'agitation (tr.s^{-1}) = 4,2 tr/s
 r le rayon de la cellule de filtration (m)
 d_H diamètre hydraulique considéré égal au rayon de la cellule.

Le Tableau III-7 présente les taux de polarisation, pour la cellule agitée, des différents ions présents dans le perméat du BAM de Portet (cf partie III.1.1), les rétentions observées, le flux initial et la diffusivité de ces ions en milieu aqueux. Dans le cas de notre expérience, le Reynolds est égal à 6330. L'équation III-7 est donc prise en compte pour calculer le coefficient de transfert k .

	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	N-NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	P-PO ₄ ³⁻	HCO ³⁻
D (x 10⁻¹⁰) en m².s⁻¹	6,3	2,0	7,1	7,9	20,3	19,0	10,7	6,1	9,2
Re	6337	6337	6337	6337	6337	6337	6337	6337	6337
Sc	1590	5100	1420	1260	493	526	939	1630	1080
Sh	401	588	385	371	272	278	336	404	353
k (x 10⁻⁵) en m.s⁻¹	0,6 4	0,3 0	0,7 0	0,7 5	1,4 2	1,35	0,9 2	0,63	0,64
Rétentions Observées (-)	0,94	0,94	1,00	0,99	0,98	0,95	1,00	1,00	1,00
Degré de Polarisation initial (C_m/C_r)	5,7	46,4	5,2	4,6	2,2	2,3	3,5	6,2	4,0

Tableau III-7 : Diffusivité, nombre de Reynolds, nombre de Schmidt, nombre de Sherwood, coefficient de transfert et taux de polarisation des différents ions en solution lors de la filtration à FRV croissant du perméat BAM Portet par la membrane osm-ESPA dans la cellule agitée (cellule labo)

Les coefficients de transfert en cellule agitée sont compris entre 0,30 et 1,42 x 10⁻⁵ m.s⁻¹. Ces valeurs sont entre 3 et 4 fois plus faibles que celles obtenues avec la cellule tangentielle (Tableau III-5). Par conséquent, les taux de polarisation sont plus élevés. Ces résultats expliquent donc les différences observées sur la Figure III-31. En effet, la concentration à la membrane étant plus élevée avec la cellule agitée à un même FRV, le point B correspondant au début du mécanisme de colmatage par précipitation est atteint à un FRV plus faible.

La Figure III-32 montre la chute de flux obtenue lors de l'expérience réelle comparée à celle modélisée en ne tenant compte que de l'effet de l'augmentation du gradient de pression osmotique. Pour obtenir le gradient de pression osmotique, les concentrations à la surface de la membrane ont été calculées à partir des coefficients de transfert répertoriés dans le Tableau III-7, du flux et de la concentration au sein de l'alimentation (cf méthodologie liée à la Figure III-29).

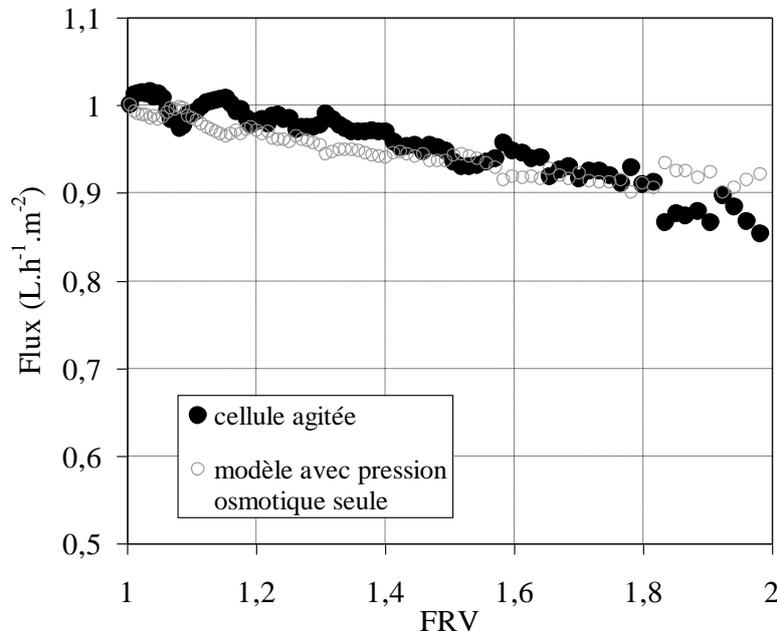


Figure III-32 : Chute de flux lors de la filtration de l'effluent BAM Portet par la membrane osm-ESPA placée dans la cellule agitée de laboratoire et modélisation de l'impact du gradient de pression osmotique (Vitesse d'agitation = 250 tr/min, PTM=8 bars)

Le modèle de pression osmotique est superposé avec la chute de flux réelle pour des FRV compris entre 1 et 2 qui correspond à la période avant la forte chute de flux au point B (cf Figure III-31). La concordance entre le modèle et la chute de flux valide ainsi les coefficients de transfert calculés par le biais de l'équation III-7.

En conclusion, quel que soit le matériel opératoire utilisé, le même profil de colmatage est obtenu mettant en évidence deux périodes distinctes. Une faible chute de flux due à l'augmentation du gradient de pression osmotique est observée au début de la filtration. A partir d'un FRV dépendant de la composition du fluide et des conditions hydrodynamiques, la précipitation de composés inorganiques a lieu à la surface de la membrane causant une forte chute de flux.

De plus, même si la cellule agitée du laboratoire présente des coefficients de transfert plus faibles que la cellule tangentielle du pilote, la cellule agitée de laboratoire est un outil facile à mettre en œuvre ne nécessitant pas de longue période d'analyses. Elle s'avère donc être un dispositif intéressant pour prédire ce qui peut se produire en termes de colmatage sur un pilote de filtration voire

une installation industrielle. Des tests utilisant ce système ont donc été réalisés avec d'autres perméats de BAM et de BAC-UF. Les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

III.3.1.3 Impact de la composition des effluents secondaires sur le colmatage de la membrane osm-ESPA lors d'expériences à FRV croissant dans une cellule agitée

Trois perméats de bioréacteurs à membranes ont été analysés lors de cette étude et un perméat de la filière BAC-UF. Les perméats de BAM proviennent d'un BAM à l'échelle industrielle (BAM Bono) et de deux pilotes installés sur les sites de stations de traitements des eaux usées domestiques (BAM Nîmes (SAUR) et BAM Portet (INSA)). L'effluent de la filière BAC-UF provient de la station d'Auray. Leurs compositions sont répertoriées dans la partie III.1. Les résultats de filtration de ces effluents par la membrane osm-ESPA (en cellule agitée) à une PTM de 8 bars et une vitesse d'agitation de $0,17 \text{ m.s}^{-1}$ sont présentés sur la figure suivante.

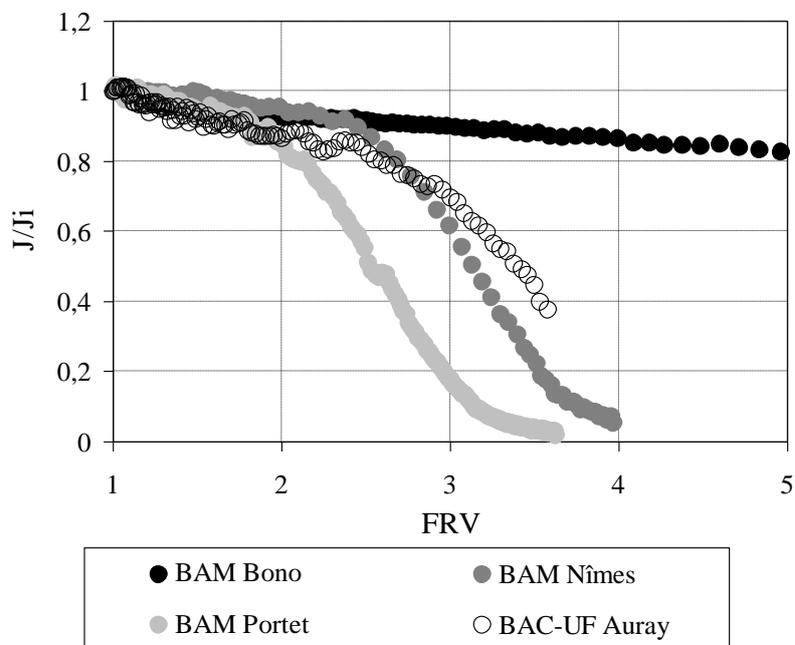


Figure III-33 : Performance de filtration des perméats BAM Nîmes, BAM Portet, BAM Bono et BAC-UF par la membrane osm-ESPA à 8 bars et 250 tr/min, $7 < \text{pH} < 8$.

Le perméat du BAM du Bono présente un pouvoir colmatant inférieur à celui des deux autres perméats de BAM. Sa chute de flux est linéaire jusqu'au bout de l'expérience de pente 5%/FRV. Des analyses MEB de la membrane osm-ESPA (Figure III-34) ont été réalisées à la fin de la filtration du perméat du BAM du Bono à FRV égal à 7. Aucune formation de dépôt de filtration ne peut être détectée lors de la filtration de ce perméat. Par conséquent, la faible chute de flux observée n'est pas due à la présence d'un dépôt de filtration mais seulement à une augmentation du gradient de pression osmotique. Seule l'étape 1 décrite dans la partie précédente a lieu dans ce cas. Les concentrations

locales en calcium, phosphate et bicarbonate à la surface de la membrane seraient donc trop faibles pour causer la précipitation de phosphate et carbonate de calcium.

La chute de flux lors de la filtration du perméat du BAM de Nîmes est similaire à celle du perméat du BAM du Bono jusqu'à un FRV de 2,5. Une chute brutale de flux (pente 70%/FRV) a ensuite lieu. Une analyse MEB à la fin de la filtration du perméat du BAM de Nîmes a aussi été réalisée et est représentée sur la Figure III-35. La chute de flux importante observée sur la Figure III-33 est due à la formation d'un dépôt épais et compact comme observé précédemment lors des expériences avec la cellule tangentielle avec le perméat du BAM de Portet.

Lors de la filtration de l'effluent du BAM de Portet, le profil est le même que celui du BAM de Nîmes mais la chute de flux a lieu à un FRV plus faible (FRV=1,9).

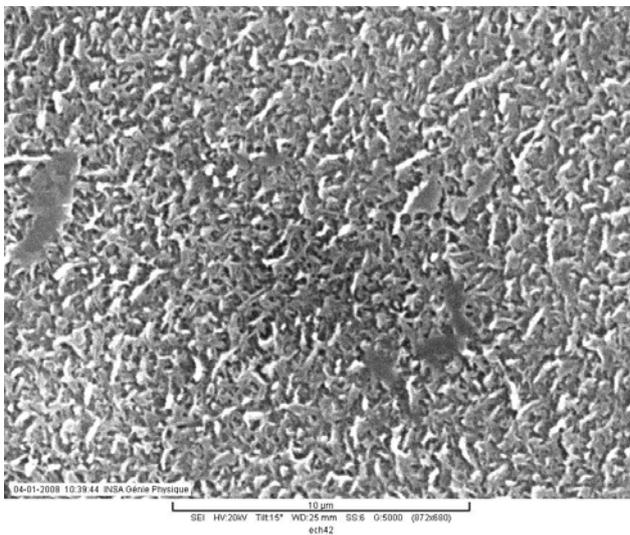


Figure III-34 : Analyse MEB de la membrane osm-ESPA après filtration de l'effluent BAM Bono (X5000)

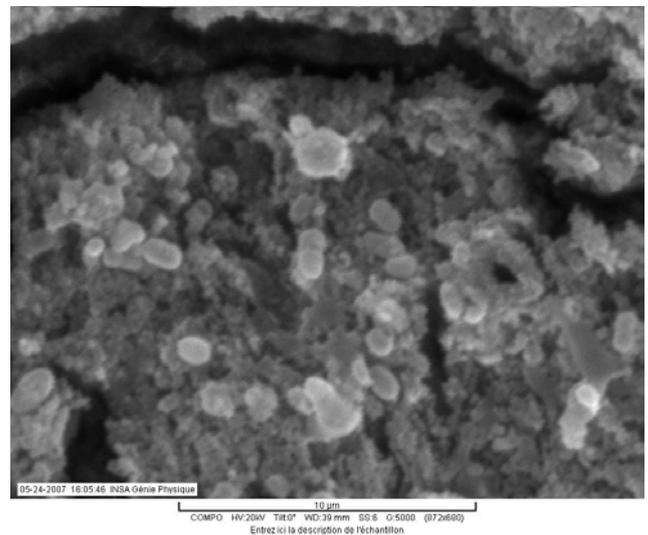


Figure III-35 : Analyse MEB de la membrane osm-ESPA après filtration de l'effluent BAM Nîmes (X5000)

Comme attendu, les profils de chute de flux sont donc similaires à ceux décrit précédemment. Les trois perméats du BAM ayant environ la même conductivité (cf Tableau III-8), la pente correspondant à l'augmentation du gradient de pression osmotique est la même. La différence majeure entre ces 3 effluents provient de leur concentration en calcium et en phosphate. Plus l'effluent présente des concentrations élevées en phosphate et calcium, plus le FRV correspondant aux fortes chutes de flux est faible.

	BAM Portet	BAM-Nîmes	BAM-Bono
NPOC (mg.L⁻¹)	5,0	8,0	6,0
Mg²⁺ (mg.L⁻¹)	7,5	9,8	8,9
Ca²⁺ (mg.L⁻¹)	74,9	28,4	25,0
P-PO₄³⁻ (mg.L⁻¹)	4,0	3,2	1,5
Conductivité (µS.cm⁻¹)	630	894	631

Tableau III-8 : Caractéristiques des perméats des BAM de Nîmes, du Bono et de Portet

De plus, la figure suivante présente l'évolution de l'indicateur $\log ([Ca]_m * [P]_m)$ en fonction du FRV lors des filtrations des effluents BAM Bono, Portet et Nîmes. L'indice est calculé à partir des concentrations de calcium et de phosphate à la surface de la membrane en utilisant la procédure décrite dans la partie III.3.1.2. Plus l'indice est élevé, plus le risque de précipitation à la surface de la membrane est grand. Pour l'effluent de Portet, l'indice est compris entre -3,5 et -4 pour des FRV compris entre 1 et 1,9. Ces concentrations en calcium et en phosphate à la surface de la membrane entraînent donc une précipitation de phosphate de calcium et une chute de flux importante (cf Figure III-33). Pour l'effluent de Nîmes, la chute de flux a lieu lorsque l'indice est égal à -4,75. Cet indice est plus faible qu'avec l'effluent de Portet. Dans le cas de l'effluent Bono, l'indice ne dépasse pas -5,5 et aucun colmatage inorganique n'a lieu. Ces résultats mettent une nouvelle fois en évidence l'impact de la concentration à la surface de la membrane des ions multivalents sur le colmatage des membrane d'OI. Toutefois, aucune concentration critique ne peut être soulignée lors de ces expériences. Il est probable que lors de la filtration de l'effluent de Portet, les ions calcium et phosphate étaient dès le départ à saturation. La chute de flux ne s'est pourtant pas produite dès le départ ce qui est probablement dû au temps nécessaire pour que l'équilibre s'établisse à la surface de la membrane et au temps d'induction nécessaire à la formation de cristaux.

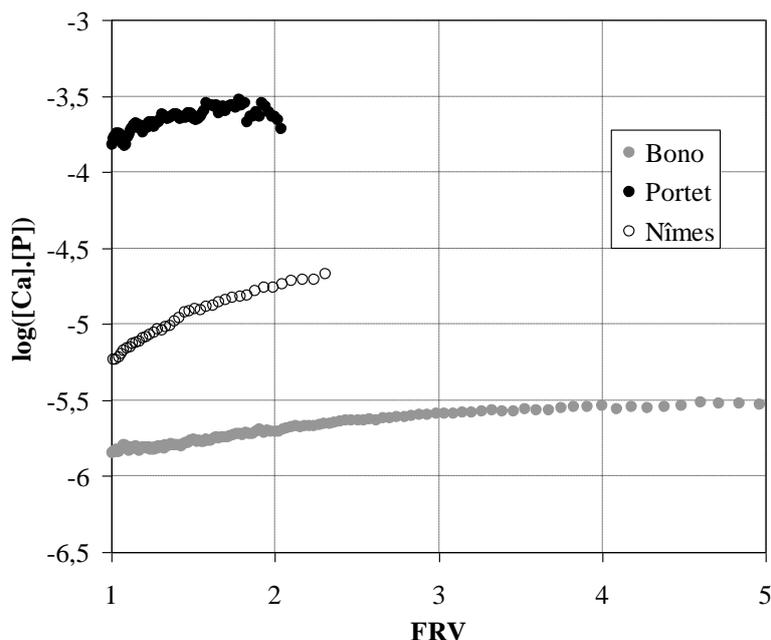


Figure III-36 : Evolution de l'indice $\log ([Ca]_m * [P]_m)$ en fonction du FRV lors de la filtration des effluents BAM Bono, Portet et Nîmes.

La chute de flux résultant de la filtration de l'effluent BAC-UF Auray suit, elle aussi, le même profil. La conductivité plus élevée de cet effluent cause une chute de flux plus forte que celle des perméats de BAM lors de l'étape 1 à faible FRV suivi d'une chute de flux importante à FRV égal à 2,8.

En conclusion, compte tenu des différences de composition entre les eaux résiduaires urbaines traitées, il n'est pas possible dans cette étude de comparer les performances de la filière BAC-UF-OI avec celle de la filière BAM-OI. Par contre, quel que soit le traitement secondaire, la composition de l'effluent en composés inorganiques et notamment en phosphate, en calcium et en bicarbonate impacte fortement les performances du procédé d'OI. La présence d'un traitement par précipitation au $FeCl_3$ sur la filière de traitement de Le Bono permet d'obtenir un effluent avec une faible concentration en phosphate et à un pH plus faible, ce qui peut expliquer le faible colmatage de la membrane d'OI avec l'effluent du BAM considéré.

III.3.1.4 Influence de la PTM lors d'expérience à FRV croissant sur le pilote d'OI

Des tests à différentes PTM ont été réalisés lors de la filtration des perméats de BAM de Bono et de Nîmes par la membrane osm-ESPA avec la cellule agitée. Les résultats sont exposés ci-dessous (Figure III-37 et Figure III-38).

Lors de ces expériences la pression n'a eu aucune influence sur les chutes de flux observées en fonction du FRV. A FRV identiques, la structure du dépôt par précipitation de composés inorganiques est donc indépendante de la pression.

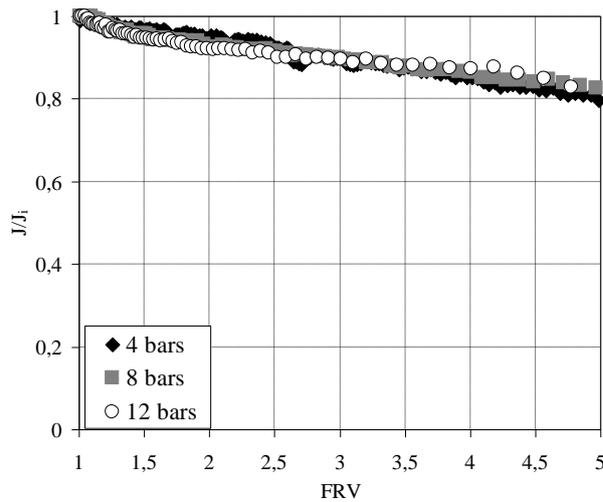


Figure III-37 : Performance de filtration par la membrane osm-ESPA de l'effluent BAM Bono à 4, 8 et 12 bars

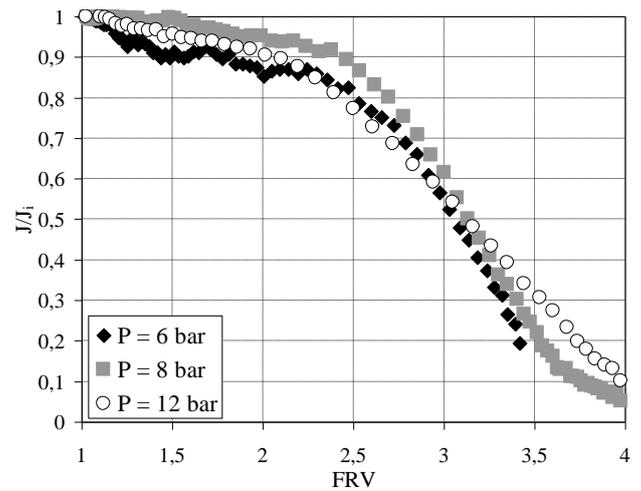


Figure III-38 : Performance de filtration par la membrane osm-ESPA de l'effluent BAM Nîmes à 6, 8 et 12 bars

III.3.1.5 Conclusion

A FRV croissant, les expériences réalisées avec la cellule agitée et tangentielle ont permis de mettre en évidence un profil de chute de flux correspondant à la filtration d'effluents secondaires réels par la membrane osm-ESPA. Ainsi, à faible FRV, la chute de flux est linéaire et est due à l'augmentation de la pression osmotique liée à la polarisation de concentration. A partir d'un FRV dépendant de la composition de l'effluent filtré et des conditions hydrodynamiques, la formation d'un dépôt recouvrant toute la surface de la membrane, causée par la précipitation de phosphate et/ou carbonate de calcium, engendre une chute de flux importante.

Les expériences réalisées à FRV croissant permettent ainsi en un minimum de temps (1 à 2 heures suivant la membrane) d'évaluer le pouvoir colmatant d'un effluent. Dans le but de pouvoir mieux interpréter et extrapoler ces résultats à une échelle pilote voire industrielle, la partie suivante traite des performances de la membrane osm-ESPA lors de filtrations à FRV constant.

III.3.2 Mécanisme de colmatage de la membrane d'OI osm-ESPA à FRV constant

La partie précédente a permis d'analyser les performances de la membrane d'OI osm-ESPA lors de la filtration d'un effluent secondaire réel à FRV croissant. Néanmoins les procédés d'osmose inverse fonctionnent dans l'industrie en continu et donc à FRV constant à une valeur la plus grande possible pour améliorer le rendement en eau du procédé.. L'objectif de cette partie est donc d'analyser l'influence de divers paramètres opératoires tels que la valeur du FRV, la PTM et les lavages sur les performances de la membrane osm-ESPA lorsque la filtration est réalisée à FRV constant. Les conditions opératoires appliquées sont ainsi très proches de celles des applications industrielles.

III.3.2.1 Influence du FRV lors de filtrations à FRV constant sur les performances de l'OI.

Le graphique suivant (Figure III-39) présente les performances de la membrane osm-ESPA lors de la filtration du perméat du BAM de Portet à divers FRV égaux à 1, 2, 3 et 5. Dans ce cas, FRV égal à 1 signifie que le perméat et le rétentat sont recirculés vers le bac d'alimentation. La valeur réelle du FRV est égale à 1,05. Pour chaque expérience la pression est fixée à 8 bars et la vitesse de circulation à $0,17 \text{ m.s}^{-1}$. Au début de la filtration, la concentration dans la boucle de circulation est égale au FRV multiplié par la concentration de l'alimentation (en considérant un taux de rétention égal à 1)

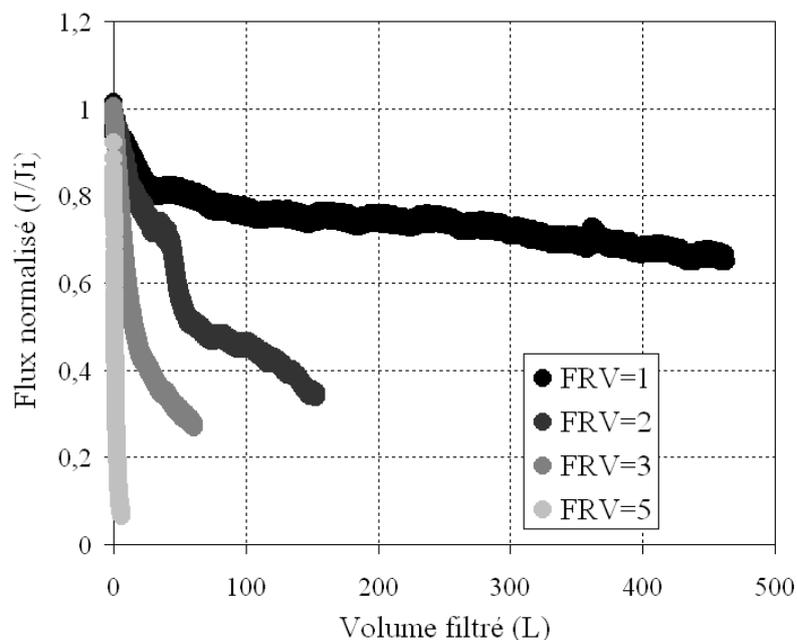


Figure III-39 : Performances de la membrane osm-ESPA lors de la filtration de l'effluent BAM Portet à FRV égal à 1, 2, 3 et 5, PTM = 8 bars et $v=0,17 \text{ m.s}^{-1}$. $30 < J_i \text{ (L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}) < 37$ pour la membrane osm-ESPA

A FRV égal à 1, on observe une chute de flux de 20% après avoir filtré 30 litres de perméat (soit 535 L.m^{-2}) (soit 0,6%/L) suivie d'une faible chute de 15% lors de la filtration des 430 litres suivants (soit 0,04%/L). Un flux égal à 66% du flux initial a donc été obtenu après 460 litres (ou 8200 L.m^{-2}) filtrés (ce qui équivaut à 12 jours de filtration). A des FRV de 2, 3 et 5 les pentes moyennes ($(J_t - J_i)/(V_t - V_0)$) sont égales respectivement à 0,4%/L, 1,2%/L et 15,6%/L. Ainsi, plus le FRV est grand, plus la chute de flux est importante.

Les graphiques suivants (Figure III-40 à Figure III-43) présentent les analyses MEB (grossissement X500) réalisées à la fin des filtrations à FRV égal à 1, 2, 3, et 5. A des FRV de 1,2 et 3, un dépôt s'est formé à la surface de la membrane mais plutôt éparpillé. De nombreuses zones sans dépôt apparent ont été identifiées. Par contre à FRV égal à 5, un dépôt homogène sur toute la surface s'est formé.

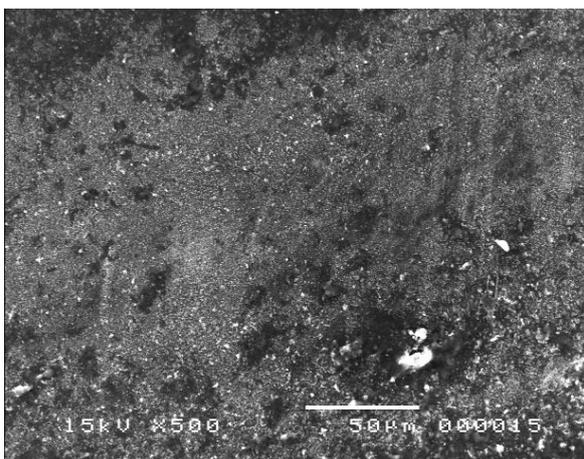


Figure III-40 : Analyse MEB de la membrane osm-ESPA à FRV=1 à la fin de la filtration (X 500)

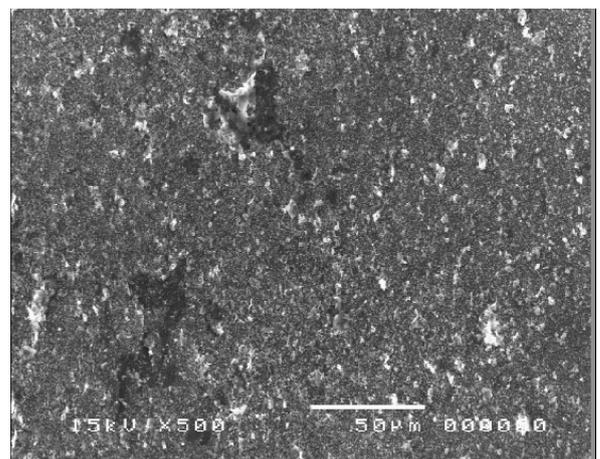


Figure III-41 : Analyse MEB de la membrane osm-ESPA à FRV=2 à la fin de la filtration (X 500)

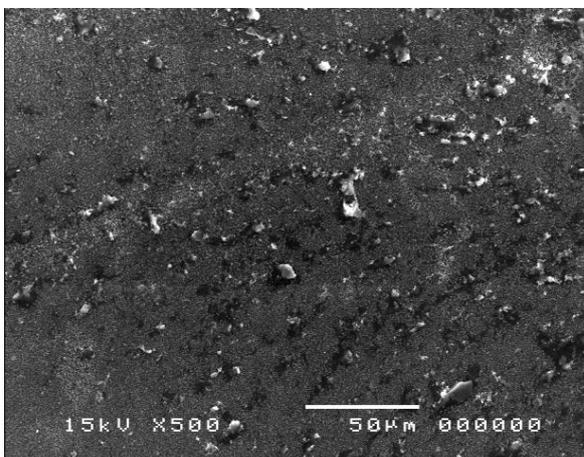


Figure III-42 : Analyse MEB de la membrane osm-

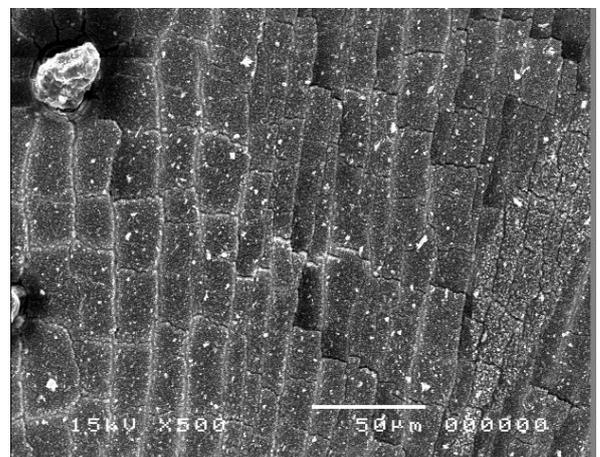


Figure III-43 : Analyse MEB de la membrane osm-

ESPA à FRV=3 à la fin de la filtration (X 500)

ESPA à FRV=5 à la fin de la filtration (X 100)

Plusieurs analyses EDS ont été réalisées sur ces échantillons. Les zones sans dépôt apparent (zones sombres) présentent des spectres avec des pics de même surface que ceux de la Figure III-44 (analyse réalisée à la fin de la filtration à FRV = 2). Les pics de faible intensité en calcium et phosphore révèlent la présence probable d'une fine couche de précipité non visible par MEB. Par contre les dépôts (zones blanches) à FRV 1, 2 et 3, ainsi que l'ensemble de l'échantillon à FRV égal à 5 montrent des spectres EDS identiques à la Figure III-45. Des pics de forte intensité en calcium et en phosphore sont révélés sur ce spectre.

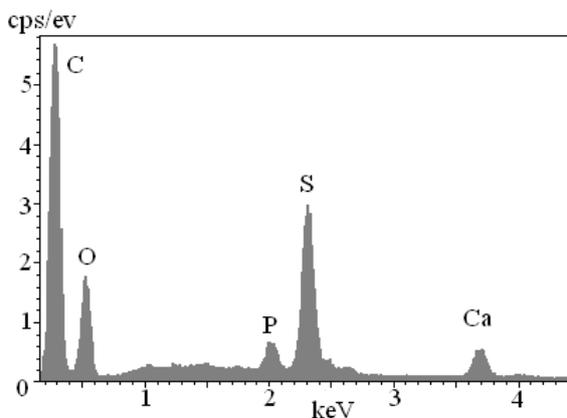


Figure III-44 : Spectre EDS de la membrane osm-ESPA dans les zones sombres, FRV=2

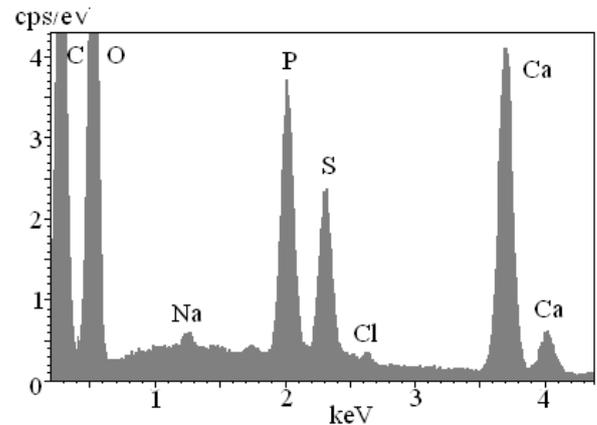


Figure III-45 : Spectre EDS de la membrane osm-ESPA à FRV=5

Le mécanisme prépondérant de colmatage de la membrane osm-ESPA à FRV constant est donc du à la formation d'un précipité à la surface de la membrane. La cristallisation de composés tels que le phosphate et le carbonate de calcium et leurs dérivés est ainsi responsable des chutes de flux observées. Un dépôt se forme probablement au cours de la filtration avec des caractéristiques propre au précipité (cinétique de réaction, porosité...). Les pics d'azote ou de carbone organique qui pourraient aussi révéler la présence de matières organiques tels que les protéines par exemple ne peuvent être mis en évidence ou interprétés par cette méthode. Ces résultats sont donc conformes à ceux obtenus lors des expériences à FRV croissant.

III.3.2.2 Caractérisation du colmatage à FRV constant

Cette partie a pour but de caractériser le colmatage mis en évidence sur la Figure III-39.

Lavage à l'eau déminéralisée avec application d'un gradient de pression

Afin de connaître les propriétés de réversibilité (ou non) du dépôt formé, plusieurs essais de filtration ont été réalisés suivis de protocoles de nettoyage différents. La Figure III-46 présente les

résultats de deux expériences opérées à FRV constant égal à 5, et une PTM de 8 bars. La première expérience a été arrêtée au bout de 23 heures (point D) et un échantillon de membrane a été analysé à la fois par le MEB et la sonde EDS (respectivement Figure III-43 et Figure III-45). Les analyses MEB et EDS au point D ont montré de nouveau la présence d'un précipité inorganique recouvrant toute la surface de la membrane. A la fin de la filtration de la seconde expérience, un lavage à l'eau déminéralisée a été réalisé à une pression de 8 bars et une vitesse de circulation de $0,17 \text{ m.s}^{-1}$. Suite à ce traitement, le flux revient à sa valeur initiale. Ainsi, la filtration de l'eau déminéralisée peut agir de deux façons sur le colmatage :

- en modifiant les concentrations locales et en éliminant la couche de polarisation.
- en rinçant la surface de la membrane (colmatage externe) par arrachement et dissolution des précipités
- en dissolvant les précipités fixés dans la membrane.

De nouvelles analyses MEB et EDS sont réalisées à la fin du lavage (point E).

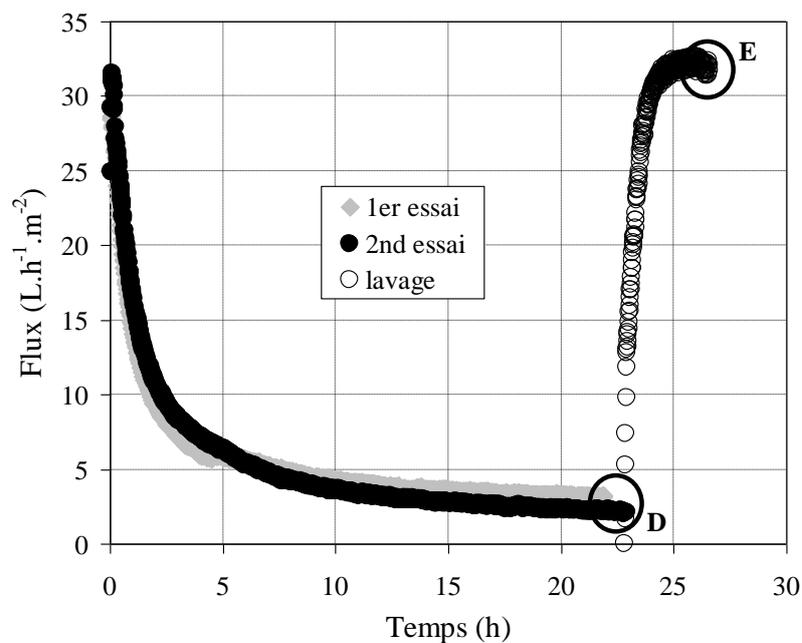


Figure III-46 : Impact d'un lavage à l'eau déminéralisée à PTM égal à 8 bars sur la récupération de perméabilité de la membrane osm-ESPA (FRV=5, $U=0,17 \text{ m.s}^{-1}$)

Lors des deux répétitions de filtration, la même chute de flux a été observée. De plus, le lavage réalisé permet de récupérer 100 % de la perméabilité initiale. Les analyses MEB et EDS après lavage (Figure III-47 et Figure III-48) montrent qu'il n'y a plus de dépôt. Seules des traces de phosphore et de calcium sont soulignées sur le spectre. L'allure de ce spectre est de plus très proche de celui de la membrane neuve (Figure III-20)

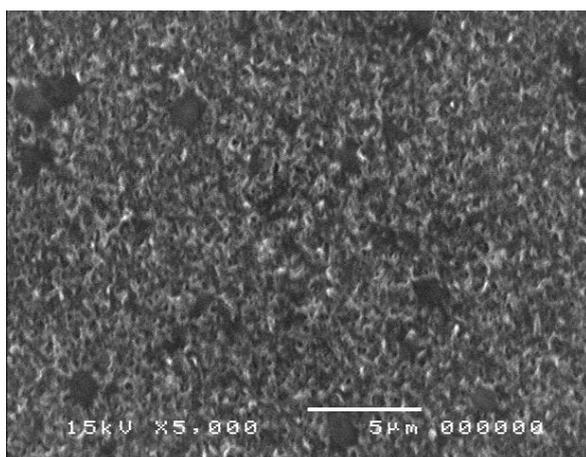


Figure III-47 : Analyse MEB de la surface de la membrane osm-ESPA après filtration à FRV =5 et PTM = 8 bars puis lavage à l'eau à PTM = 8 bars

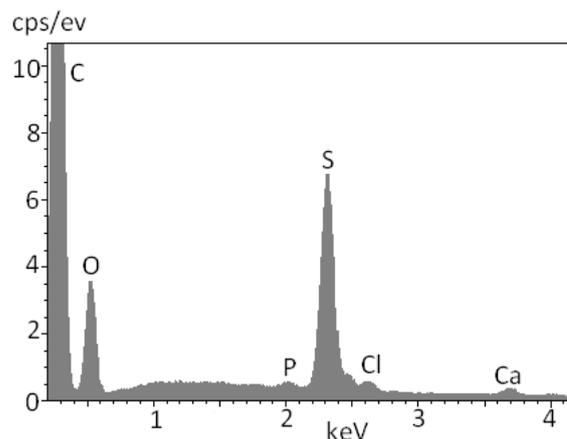


Figure III-48 : Spectre EDS de la membrane osm-ESPA après lavage à l'eau

Ces résultats permettent de tirer deux conclusions principales. Le mécanisme de formation du dépôt par précipitation de minéraux tels que le phosphate de calcium est totalement réversible par lavage à l'eau. Ce phénomène est probablement dû à la dissolution des cristaux de sels dans l'eau déminéralisée. L'effet combiné de cette dissolution avec les cisaillements créés par la circulation de l'eau déminéralisée pourrait causer une déstructuration, une diminution des concentrations locales au voisinage de la membrane puis un arrachement du dépôt. De plus, le taux de récupération de la perméabilité proche de 100% signifie que, à FRV constant, seul le dépôt de précipités est responsable de la chute de flux. Par conséquent, à cette échelle de temps (20 heures), le colmatage organique résultant soit de l'adsorption, soit de la formation d'un biofilm n'est pas la cause de la chute de flux observée. Ces résultats n'excluent cependant pas la présence, dans la couche colmatante, de molécules organiques ou micro-organismes qui seraient réentraînés en solution lors du lavage.

Néanmoins, 50 litres d'eau déminéralisée ont été nécessaires pour permettre de récupérer 100% du flux. Le volume de perméat d'OI produit pendant la phase de filtration étant de 6 litres, ce lavage bien que performant n'est pas rentable pour des expériences à FRV égal à 5. De plus le mode opératoire utilisé lors du lavage pourrait lui aussi avoir son importance. En effet, le type d'effluent de lavage à disposition dans les stations de traitement (eau osmosée, effluent secondaire ou l'eau du réseau) et leur mode d'application (avec ou sans pression) pourraient engendrer des efficacités de nettoyage différentes.

Lavage à l'eau déminéralisée sans PTM

Le graphique suivant (Figure III-49) présente les résultats de filtration à un FRV de 2 de l'effluent BAM Portet. A la suite de la chute de flux, des perturbations de pression (8→4→12→8 bars) puis de vitesse de circulation (0,15→0,3 m.s⁻¹) ont été volontairement réalisées. Un rinçage à l'eau déminéralisée sans appliquer de pression transmembranaire est ensuite réalisé à une vitesse de circulation de 0,3 m.s⁻¹ après 145 heures de filtration. Aucune eau de lavage ne peut alors traverser la

membrane. Après 12 heures de rinçage, l'effluent BAM Portet est réintroduit dans la boucle et la filtration reprend dans les mêmes conditions que la première filtration.

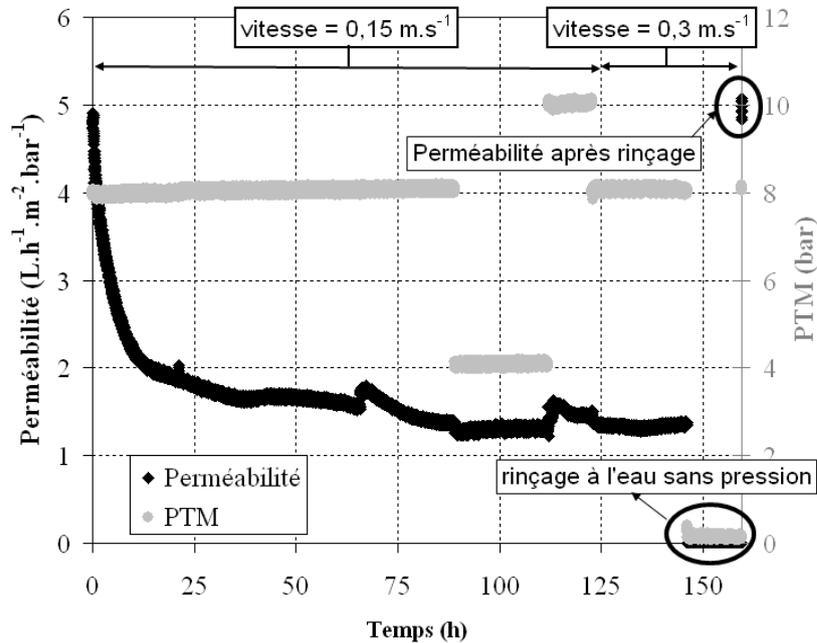


Figure III-49 : Evolution de la perméabilité lors de perturbations de pressions ($dP=\Delta P$) de vitesse de circulation et d'un rinçage (PTM=0 bar)

FRV = 2 lors de la filtration

Les variations de pression ont causé une légère variation de perméabilité. Ceci s'explique par le fait que plus la pression est grande, plus le rapport gradient de pression osmotique ($\Delta\pi$) sur gradient de pression appliquée (ΔP) est faible. Néanmoins, ces perturbations n'engendrent ni gain ni chute de flux supplémentaire. La variation de la vitesse de circulation ne paraît pas non plus avoir d'influence sur le colmatage une fois le précipité formé.

A FRV égal à 2, de nouveau 100% de la perméabilité est récupérée par lavage à l'eau. Ce type de lavage, réalisé sans appliquer de PTM, n'agit que sur la surface de la membrane. Cette récupération totale de la perméabilité permet donc d'affirmer que lors d'expériences à FRV constant et à cette échelle de temps (inférieure à 6 jours), la baisse de flux est totalement réversible à l'eau. Ces mécanismes étant totalement réversibles à l'eau, seuls la polarisation de concentration et de pression osmotique, la précipitation de sels, voire la coprécipitation avec de la matière organique, sont responsables de la chute de flux observée.

Conclusion :

Les lavages à l'eau permettent de récupérer la totalité de la perméabilité initiale ce qui prouve que la limitation au transfert de matière occasionné par la filtration d'un effluent secondaire, pour des durées inférieures à 6 jours, est totalement réversible à l'eau.

Néanmoins, les vitesses de colmatage observées sont très élevées quel que soit le FRV. Des nettoyages à l'eau fréquents (dépendant du FRV) seraient donc nécessaires pour permettre de maintenir un flux de production constant. L'ajout d'acide et/ou d'agent antitartre pourrait permettre de limiter fortement le colmatage de ces membranes. La partie suivante porte donc sur l'impact du pH et de l'ajout d'un agent antitartre sur les performances de l'OI.

III.3.2.3 Influence du pH et de l'ajout d'agent antitartre

Impact du pH sur les rétentions de la membrane d'OI à FRV constant

La membrane osm-ESPA présente un potentiel zêta décroissant en fonction du pH avec un point isoélectrique à pH 4. D'après la littérature pour des solutions de sels en absence de matière organique, plus le pH se rapproche du point isoélectrique, moins les rétentions en ions (acides dissociés, sels) sont grandes ((Deshmukh and Childress, 2001, Tanninen and Nystrom, 2002, Xu and Lebrun, 1999). Par contre la présence de cations (Ca^{2+} , K^+) peut accentuer cette tendance en augmentant le potentiel zêta des membranes et donc en réduisant les interactions électrostatiques entre le soluté et la membrane (Deshmukh and Childress, 2001). Le pH paraît donc être un paramètre important sur les rétentions des membranes d'osmose. Il est nécessaire d'étudier son influence pour un effluent secondaire réel.

Les graphiques suivants présentent l'évolution des concentrations (i) en NPOC et en molécules conductrices (conductivité) (Figure III-50), (ii) en ions monovalents (nitrates, sodium, potassium, Figure III-51) et (iii) en ions bivalents (sulfate, calcium, Figure III-52) dans le perméat d'OI suivant le pH lors de la filtration du perméat du BAM de Portet (PTM = 6 bars, FRV = 3). A noter que la variation du pH est réalisée par ajout de HCl.

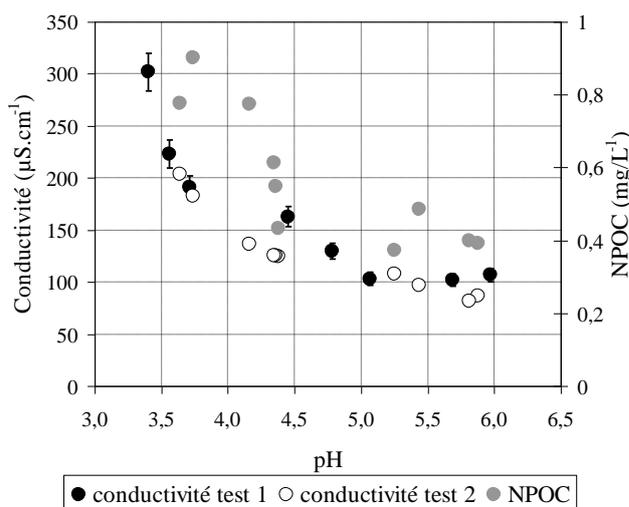


Figure III-50 : Evolution de la réponse en conductivité et en NPOC du perméat de la membrane osm-ESPA en fonction du pH lors de la filtration de l'effluent BAM Portet, PTM 6 bars, FRV

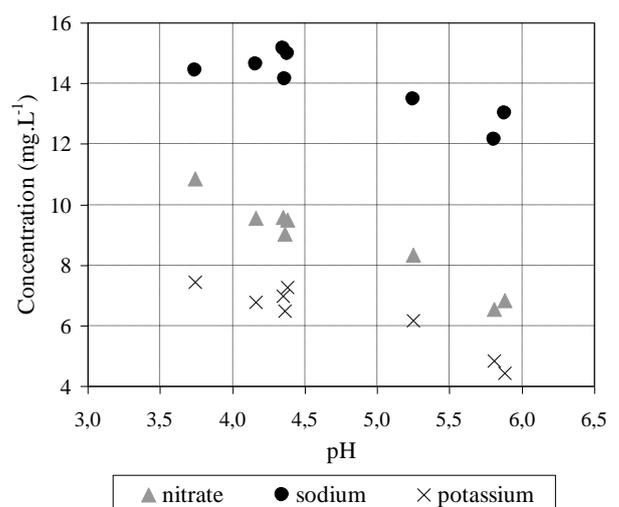


Figure III-51 : Evolution de la concentration en ions monovalents du perméat de la membrane osm-ESPA en fonction du pH lors de la filtration de l'effluent BAM Portet, PTM 6 bars, FRV 3

3

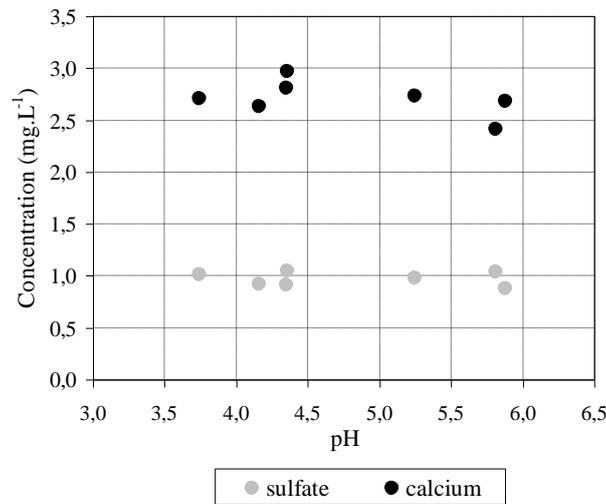


Figure III-52 : Evolution de la concentration en ions bivalents du perméat de la membrane osm-ESPA en fonction du pH lors de la filtration de l'effluent BAM Portet, PTM 6 bars, FRV 3

Plus le pH diminue plus les concentrations en molécules conductrices, en NPOC et en ions monovalents augmentent dans le perméat. Par contre les concentrations en ions bivalents restent constantes. Ces résultats sont donc en accord avec les résultats de la littérature et sont ainsi applicables sur des effluents complexes du type effluents secondaires.

Impact du pH et de l'ajout d'agent antitartre sur le colmatage de la membrane osm-ESPA à FRV constant

Un agent antitartre agit de trois façons. Il peut soit ralentir la formation de nucléi, soit réduire les cinétiques de diffusion et d'adsorption qui ralentissent les vitesses de croissance, soit modifier les propriétés de surface du cristal et donc leur tendance à s'agglomérer (augmentation des interactions électrostatiques) (Gloede and Melin, 2008). L'agent antitartre Hypersperse MDC 700 nous a été conseillé par le partenaire du projet SAUR et a donc été utilisé lors de cette étude. D'après le fournisseur, ce détartrant est constitué de phosphonates et de polymères.

Le graphique suivant (Figure III-53) présente l'évolution des flux normalisés (J/J_i) en fonction du temps lors de la filtration du perméat du BAM de Portet à FRV constant et égal à 3 pour différents pH et concentrations en détartrants. A FRV constant et pH = 5,5, une légère chute de flux a lieu au début de l'expérience puis le flux se stabilise à des valeurs supérieures à 90% du flux initial. A pH 6,5, une chute de flux faible et linéaire de pente 0,2%/h a lieu durant 100 heures de filtration. A pH 7,5 avec ou sans détartrant, la chute de flux est très forte dès le début de la filtration. Le flux se stabilise alors à des valeurs inférieures à 20% du flux initial.

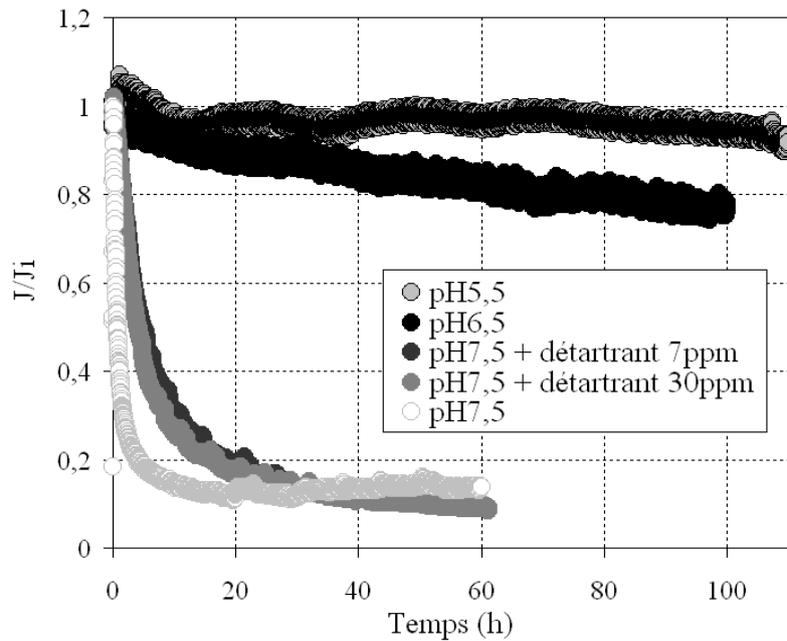


Figure III-53 : Evolution du flux normalisé (J/J_i) en fonction du temps lors de la filtration à FRV constant de l'effluent BAM Portet à pH = 7,5, pH = 6,5, pH = 5,5, pH = 7,5 + 7 ppm de détartrant et pH = 7,5 + 30 ppm de détartrant.

FRV=3, PTM=6 bars, $v = 0,15 \text{ m.s}^{-1}$

Tout comme les expériences à FRV croissant, celles à FRV constant ont montré qu'abaisser le pH à des valeurs inférieures à 6,5 permet d'améliorer fortement les performances de filtration de l'OI. Les résultats précédents de rétention ont néanmoins mis en évidence que plus le pH est faible, moins bonnes sont les rétentions. Il est donc nécessaire de trouver le bon compromis entre maîtriser le colmatage et garantir de bon taux de rejets.

Au contraire l'ajout de détartrant ne limite pas la chute de flux à des concentrations de 7 et 30 ppm. Les résultats obtenus avec le détartrant Hypersperse MDC 700 ne peuvent cependant pas être généralisés puisque chaque détartrant a son propre mode d'action. Les résultats antagonistes trouvés dans la littérature en atteste (Chesters, 2009, Gottberg and Vaccaro, 2003, Greenberg et al., 2005).

Néanmoins, les performances obtenues à des pH compris entre 5,5 et 6,5 permettent sans ajout de détartrant de limiter fortement la chute de flux. Ne pas utiliser de détartrant présente un autre avantage qui est de limiter le colmatage biologique. En effet, comme cité dans la littérature (Vrouwenvelder et al., 2000), les détartrants sont des molécules organiques pouvant servir de nutriment aux microorganismes et sont donc susceptibles de promouvoir la formation et l'accroissement des biofilms.

III.3.2.4 Conclusions

Les expériences réalisées à FRV constant ont ainsi permis de fixer les paramètres optimums de filtration de la membrane d'OI osm-ESPA. Ainsi, plus le FRV est grand, plus le colmatage est important. Les lavages réalisés ont permis de mettre en évidence que ce colmatage était totalement réversible à l'eau même après plusieurs jours de filtrations. De plus, les résultats de filtration à pH compris entre 5,5 et 6,5 ont montré de très faibles chutes de flux sur des périodes de plus de 100 heures. Néanmoins, il apparaît que baisser le pH permet d'obtenir de meilleures performances en termes de chute de flux mais pas en termes de rétention. En effet une diminution du pH cause une baisse des rétentions en conductivité, ions monovalents et NPOC.

III.4 Comparaison des vitesses de colmatage et des évolutions de flux avec le FRV pour les différentes membranes d'OI et de NF.

Cette partie a pour but de comparer les performances de filtration des membranes d'OI et de NF.

III.4.1 Comparaison des vitesses de colmatages des membranes d'osmose inverse

Les graphiques suivants (Figure III-54 et Figure III-55) exposent les résultats obtenus avec les membranes d'OI et les différents effluents étudiés lors d'expériences par paliers de pression. La méthodologie de ce type d'expérience est expliquée dans la partie II.3.2.2. Les résultats détaillés des expériences sont présentés dans l'annexe 3.3.

Lors de la filtration du perméat BAC-UF d'Auray, la membrane osm-ESPA apparaît plus performante en termes de vitesses de colmatage notamment pour des pressions supérieures à 12 bars. La filtration du perméat du BAM du Bono n'a par contre pas entraîné de variations significatives des vitesses de colmatage pour les deux membranes osm-ESPA ou osm-TW30.

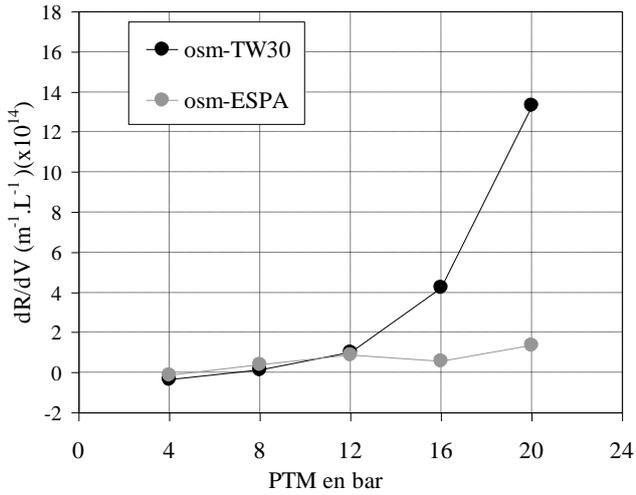


Figure III-54 : Méthode des paliers de pression appliquée aux membranes osm-ESPA et osm-TW30 pour l'effluent BAC-UF Auray

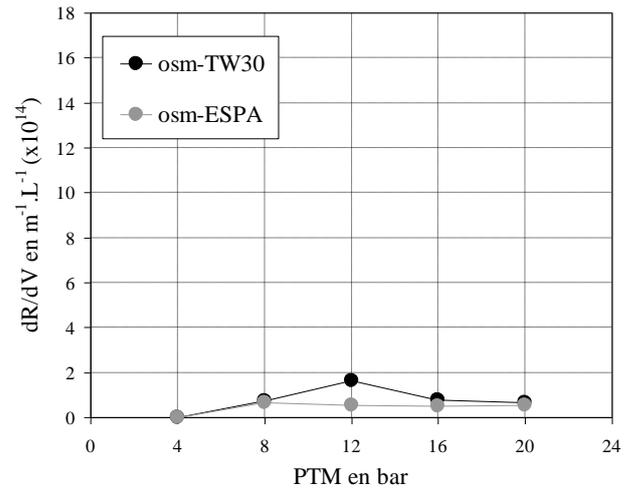


Figure III-55 : Méthode des paliers de pression appliquée aux membranes osm-ESPA et osm-TW30 pour l'effluent BAM Bono

Le graphique suivant (Figure III-56) présente les évolutions du flux adimensionnel des effluents BAM Bono et BAC-UF Auray par les membranes osm-ESPA et osm-TW30 à une PTM constante de 8 bars à FRV croissant.

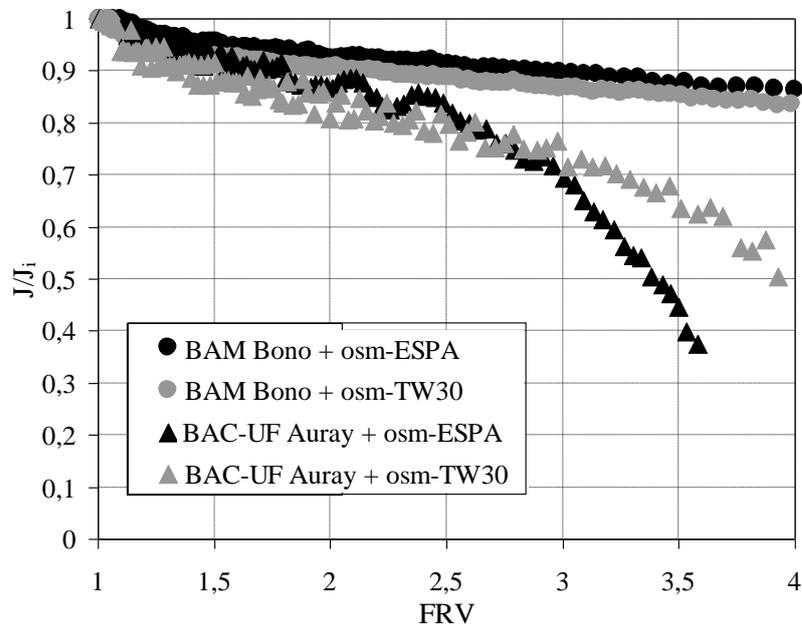


Figure III-56 : Performance de filtration des effluents BAM Bono, BAM Nîmes et BAC-UF Auray par les membranes osm-ESPA et osm-TW30 à une PTM constante de 8 bars

Lors de la filtration des effluents BAM Nîmes et BAC-UF Auray, le profil de chute de flux avec le FRV de la membrane osm-TW30 s'apparente à celui de la membrane osm-ESPA (cf partie III.3.1.1). C'est-à-dire qu'une chute de flux faible et linéaire est observée pour des FRV compris entre 1 et 3. Pour des FRV supérieurs, une chute de flux plus importante a lieu. Cette chute est plus importante dans le cas de la filtration par la membrane osm-ESPA.

Le Tableau III-9 présente les perméabilités des membranes neuves (L_{p_0}) et après lavage à l'eau ($L_{p_{al}}$). Les lavages sont réalisés à la fin des filtrations du perméat du BAC-UF d'Auray pour des PTM de 4, 8 et 12 bars.

	4 bars			8 bars			12 bars		
	L_{p_0}	$L_{p_{al}}$	$L_{p_{al}}/L_{p_0}$	L_{p_0}	$L_{p_{al}}$	$L_{p_{al}}/L_{p_0}$	L_{p_0}	$L_{p_{al}}$	$L_{p_{al}}/L_{p_0}$
osm-ESPA	3,8	3,6	95%	4,0	4,0	100%	4,0	3,6	90%
osm-TW30	3,6	3,6	100%	3,7	3,7	100%	3,7	3,4	92%

Tableau III-9 : Influence du lavage à l'eau sur le taux de récupération de la perméabilité ($L_{p_{al}}/L_{p_0}$) suite à la filtration de l'effluent BAC-UF Auray à diverses pressions pour les 2 membranes d'OI de l'étude.

Quelle que soit la pression, $L_{p_{al}}$ est supérieure à 90 % de L_{p_0} . Ce résultat permet de conclure que la limitation du flux induite par l'effluent BAC-UF Auray (cf Figure III-56) est réversible à plus de 90 % par lavage à l'eau pour des pressions inférieures à 12 bars quelle que soit la membrane utilisée. La limitation du flux colmatage de la membrane osm-TW30, tout comme ce qui a été démontré dans la partie III.3.1.1 pour la membrane osm-ESPA, n'est donc pas due à de l'adsorption, ni à un biofilm

Pour conclure, à des pressions inférieures à 12 bars, les profils et les vitesses de colmatage des membranes osm-ESPA et osm-TW30 sont très proches. La membrane osm-ESPA est plus performante lors de filtration par paliers de pression et inversement lors de filtration à FRV croissant. Ces membranes, provenant de fournisseurs différents sont constitués des mêmes matériaux et présentent des caractéristiques proches ; la membrane osm-ESPA étant un peu plus hydrophobe et plus négativement chargée que la membrane osm-TW30. Des performances très proches sont donc obtenues à la fois lors de l'étude sur le colmatage mais aussi sur les rétentions.

III.4.2 Comparaison des vitesses de colmatages des membranes de nanofiltration

Le graphique suivant (Figure III-57) illustre les différences de performances de filtration observées pour chaque membrane de NF selon le FRV, donc à un même volume filtré pour l'effluent du BAC-UF d'Auray..

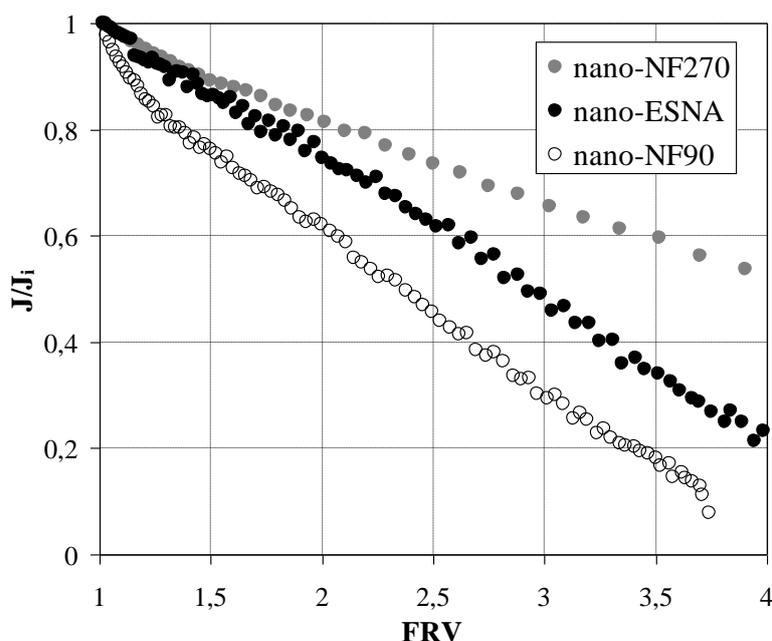


Figure III-57 : Chute de flux lors de la filtration de l'effluent BAC-UF Auray à 8 bars par les membranes nano-ESNA, nano-NF270 et nano-NF90

La membrane nano-NF270 présente une chute de flux beaucoup plus faible que celles de la nano-ESNA, elle-même plus faible que celle de la nano-NF90. Ces résultats sont confirmés lors des filtrations des effluents BAM Bono et BAM Nîmes et pour toutes les pressions de 4 à 12 bars (cf Annexes 3.1)

Pour approfondir la caractérisation des trois tendances de colmatage observées, des lavages à l'eau sont réalisés à la fin de chaque expérience. La perméabilité à l'eau après lavage ($L_{p_{al}}$) est mesurée et comparée à celle de la membrane neuve (L_{p_0}). Les résultats sont présentés dans le tableau suivant.

	4 bars			6 bars			8 bars			12 bars		
	Lp_0	Lp_{al}	Lp_{al}/Lp_0	Lp_0	Lp_{al}	Lp_{al}/Lp_0	Lp_0	Lp_{al}	Lp_{al}/Lp_0	Lp_0	Lp_{al}	Lp_{al}/Lp_0
Nano-ESNA	8,2	3,3	40 %	-	-	-	8,0	2,7	34%	8,5	4,1	48%
Nano-NF90	5,7	5,3	93 %	5,2	4,1	79%	6,5	4,2	65%	5,8	3,5	60%
Nano-NF270	13,3	13,8	100 %	11,0	11,4	100%	13,1	11,8	90%	11,7	8,2	70%

Tableau III-10 : Influence du lavage à l'eau (sans pression) sur le taux de récupération de la perméabilité (Lp_{al}/Lp_0) suite à la filtration de l'effluent BAC-UF Auray à diverses pressions pour les trois membranes de NF de l'étude.

A des pressions supérieures à 6 bars, les trois membranes de NF présentent une part de colmatage non réversible à l'eau. De plus, plus la pression est élevée, plus la proportion de colmatage irréversible augmente. Les mécanismes responsables de ce colmatage irréversible sont soit le colmatage biologique, le colmatage interne ou l'adsorption. Vu que le temps de filtration n'excède pas deux heures, le colmatage biologique ne peut pas avoir lieu. Le colmatage interne et l'adsorption sont donc les causes les plus probables du colmatage irréversible observé.

III.4.3 Comparaison des performances de la NF et de l'OI

En termes de performances de filtration, trois tendances ont pu être mises en évidence (cf Figure III-58).

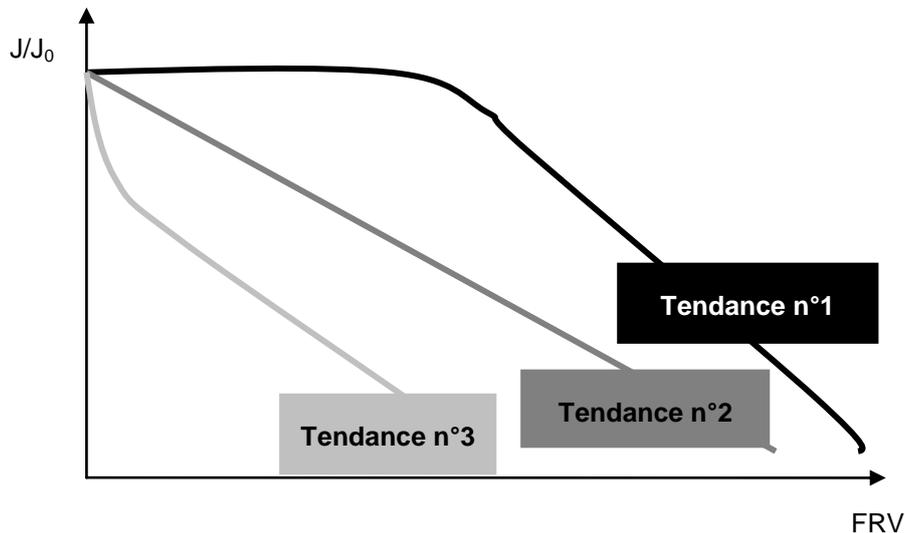


Figure III-58 : Schéma des tendances représentatives des profils de chute de flux dépendant de la pression et de la composition des influents

Pour les membranes de nano-NF270 et nano-ESNA, plus la pression est élevée, plus les vitesses de colmatage tendront vers la tendance n°3. Même remarque pour la composition du fluide : plus un

fluide est chargé, plus l'évolution des vitesses de colmatage se rapprocheront de la tendance n°3. Par contre les chutes de flux de la nano-NF90 ne semblent pas dépendre de la pression mais seulement de l'effluent filtré. Enfin, les profils de chute de flux de l'OI suivent le plus souvent la tendance n°1.

Les graphiques suivants permettent de comparer les performances en termes de colmatage des membranes de NF et d'OI entre elles. Que ce soit lors des expériences à paliers de pression (Figure III-59, Figure III-60 et Figure III-61) ou à pression constante, les membranes de nanofiltration (en gris) se sont toujours montrées moins performantes que les membranes d'osmose inverse (en noir) quelle que soit la pression et l'effluent filtré excepté à des FRV supérieur à 3. La seule différence significative entre les 2 types de membrane est la rétention en molécules absorbants les UV à 210 nm mais pas les UV à 254 nm. Ces molécules, à faible poids moléculaire, à structure flexible, ne pourraient-elles pas pénétrer les pores des membranes de NF et ainsi provoquer un colmatage interne irréversible (quantifié à 30 % environ pour la NF et maximum 5 % seulement pour l'OI). Certaines molécules retenues pas la membrane d'OI et peu retenues par la membrane de NF pourraient en effet s'adsorber sur la surface interne des pores ou se bloquer à l'intérieur des pores par blocage stérique.

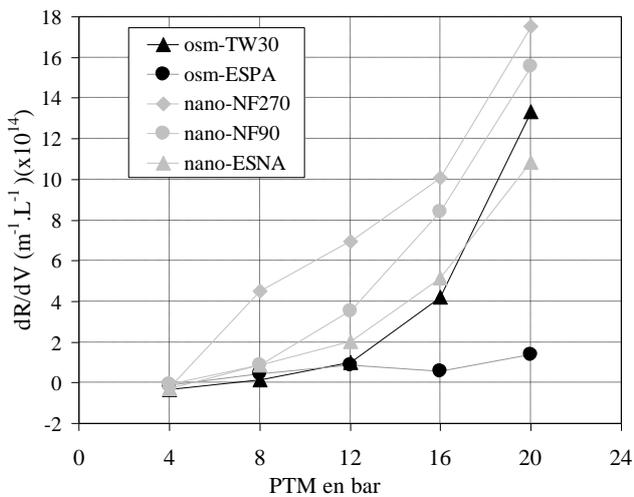


Figure III-59 : Méthode des paliers de pression appliquée aux membranes de NF et d'OI de l'étude pour l'effluent BAC-UF Auray

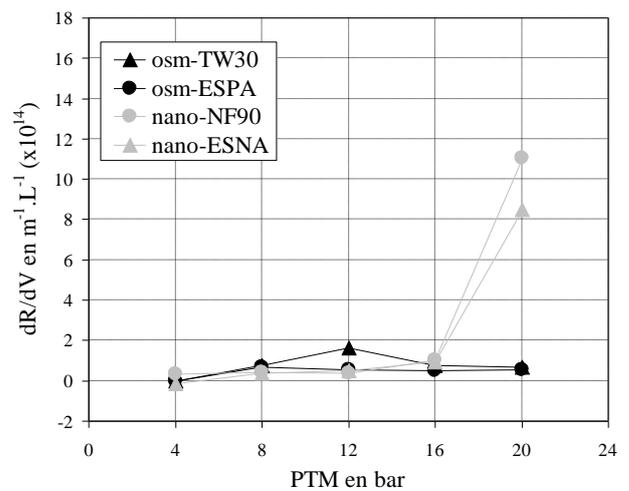


Figure III-60 : Méthode des paliers de pression appliquée aux membranes de NF et d'OI de l'étude pour l'effluent BAM Bono

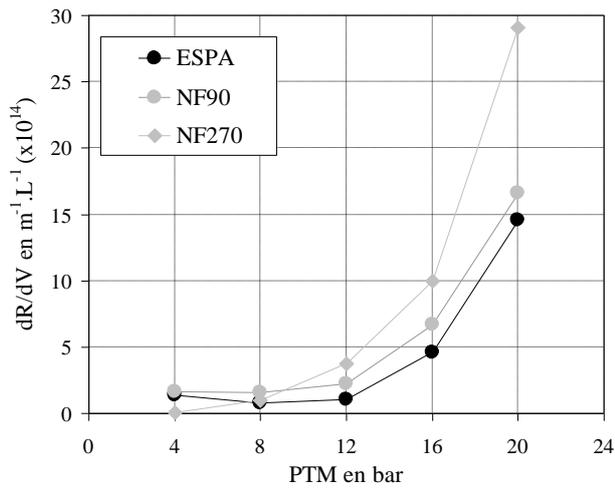


Figure III-61 : Méthode des paliers de pression appliquée aux membranes de NF et d'OI de l'étude pour l'effluent BAM Nîmes

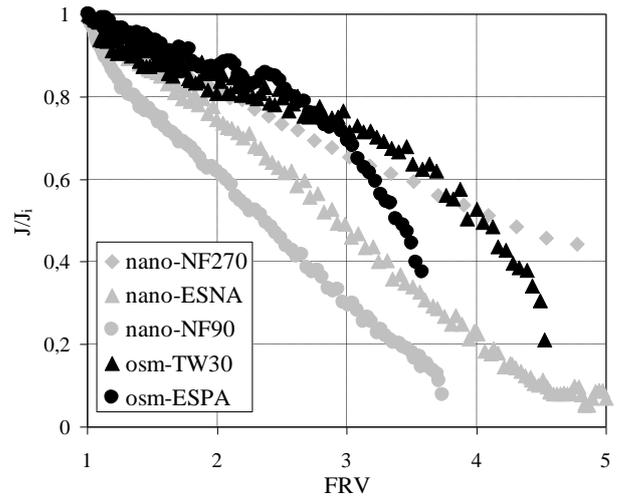


Figure III-62 : Filtration à pression constante de l'effluent BAC-UF Auray par les membranes de NF et d'OI de l'étude à 8 bars

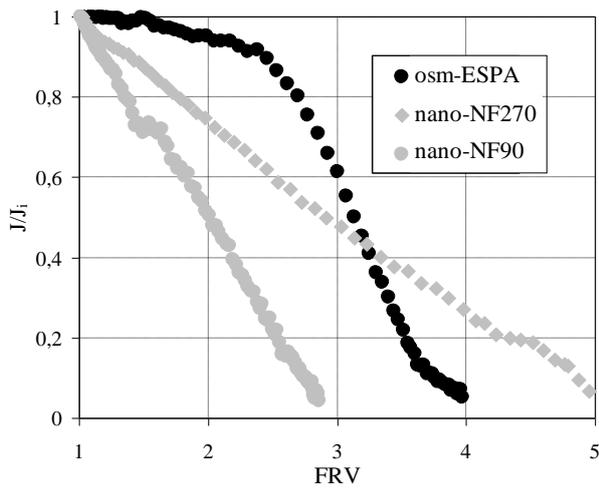


Figure III-63 : Filtration à pression constante de l'effluent BAM Nîmes par les membranes de NF et d'OI de l'étude à 8 bars

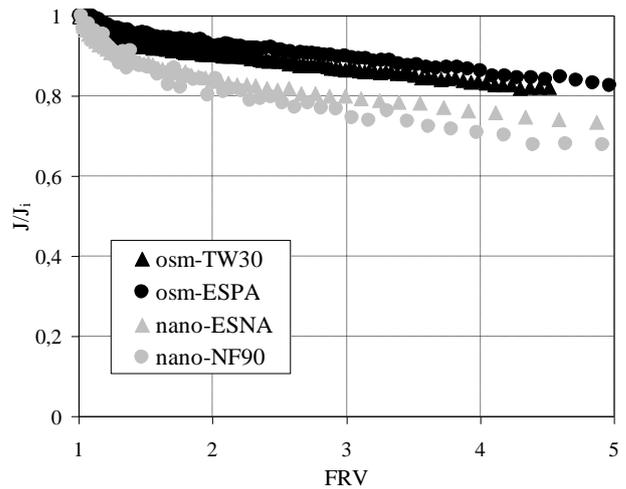


Figure III-64 : Filtration à pression constante de l'effluent BAM Bono par les membranes de NF et d'OI de l'étude à 8 bars

III.5 Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de mettre en évidence et de caractériser les mécanismes responsables de la chute de flux des membranes d'osmose inverse (osm-ESPA et osm-TW30) et de membranes de nanofiltration (nano-NF90, nano-ESNA, et nano-NF270) lors de la filtration d'un effluent secondaire de BAM ou de boue activée après ultrafiltration.

Filtration à FRV croissant :

En ce qui concerne les performances des membranes d'OI, sans aucun ajout d'additif, les filtrations à FRV croissant ont mis en évidence deux mécanismes de chute de flux dépendants de la composition de l'effluent secondaire filtré qui correspondent à deux fonctions ($J/J_i=f(\text{FRV})$) bien distinctes :

- Une décroissance linéaire à faible pente (5%/FRV en moyenne) pour des FRV compris entre 1 et 2-3 dépendant de l'effluent filtré (phase n°1)
- une décroissance très importante (>40%/FRV) par la suite (phase n°2).

L'absence de gâteau de filtration à la fin de la phase n°1 et la réversibilité à l'eau de la chute de flux observé ont montré que la phase n°1 est due majoritairement à l'augmentation du gradient de concentration à la membrane et de pression osmotique. Le calcul du gradient de pression osmotique à partir des analyses des perméats et des concentrations réelles à la surface de la membrane ont aussi permis de valider cette hypothèse. Lors de la phase n°2, un gâteau de filtration épais et compact se forme provoquant une chute de flux importante. Les analyses MEB et EDS ont révélé que ce dépôt est majoritairement formé de phosphore, de calcium, de carbone et d'oxygène. De plus la chute de flux observée lors de cette phase est elle aussi totalement réversible à l'eau. Le mécanisme de colmatage responsable de cette chute de flux est donc la précipitation à la surface de la membrane de précipités tels que le phosphate de calcium, le carbonate de calcium et leurs dérivés.

Dans le cas de la NF, les filtrations ont révélé que les chutes de flux sont fortement dépendantes de la pression, notamment pour la nano-ESNA et la nano-NF270. A des pressions faibles de 4 bars, de faibles chutes de flux sont observées jusqu'à un FRV compris entre 2 et 3 suivi d'une chute plus forte à des FRV supérieurs à 3. A des pressions de 8 bars, le flux chute linéairement suivant le FRV. A des pressions plus fortes (12 bars), un colmatage important est observé au début de l'expérience suivi d'une chute de flux linéaire de moins forte intensité. Des lavages à l'eau ont permis de mettre en évidence qu'une part importante du colmatage des membranes de NF est due à un colmatage irréversible, probablement par adsorption et colmatage interne. Enfin, quel que soit l'effluent filtré, la

membrane de nano-NF270 présente des chutes de flux moins grandes que la nano-ESNA, elles-mêmes plus faibles que celles de la nano-NF90.

Après comparaison des performances de rétention et de filtration, les membranes d'osmose s'avèrent donc les plus adaptées pour filtrer des effluents secondaires. En accord avec l'industriel SAUR, la membrane osm-ESPA a été choisie pour opérer sur pilote à plus grande échelle. Le pilote sera ainsi constitué d'un bioréacteur à membranes comme traitement secondaire et de la membrane osm-ESPA comme traitement tertiaire. La membrane nano-NF90, présentant les capacités de rétention les plus fortes parmi les membranes de NF, et l'osm-ESPA seront utilisées lors de l'étude sur les micropolluants (chapitre 5).

Pour conclure sur les filtrations à FRV croissant, les deux dispositifs expérimentaux étudiés (cellule tangentielle et cellule agitée) présentent des résultats concordants en termes de profil de chute de flux. Néanmoins, comparé aux filtrations sur cellule agitée, les plus forts cisaillements engendrés par la cellule tangentielle ont permis de retarder la chute de flux (phase 2). Une fois l'hydrodynamique du module analysée, quel que soit l'appareillage utilisé, les filtrations à FRV croissant permettent en un minimum de temps d'appréhender le pouvoir colmatant d'un effluent et notamment son potentiel à entartrer. Le FRV de début de précipitation pourrait être alors un indicateur de performance qui ne nécessite pas un matériel trop élaboré et qui prend au maximum 4 heures pour être mesuré.

Filtration à FRV constant :

Un des objectifs de l'étude est de pouvoir coupler le pilote OI et BAM en continu et à long terme. Les expériences réalisées à FRV constant ont ainsi permis de fixer les paramètres optimums de filtration. Ainsi, plus le FRV est grand, plus le colmatage est important. Les lavages réalisés ont permis de mettre en évidence que ce colmatage est totalement réversible à l'eau même après plusieurs jours de filtrations. Des expériences permettant d'alterner facilement des lavages à l'eau et des filtrations d'effluents secondaires pourraient être envisagées dans le but de déterminer si ce séquençage pourrait s'avérer rentable mais aussi si la succession de cycles n'engendre pas au bout d'un certains temps de colmatage organique et/ou biologique. De plus, les résultats de filtration à pH compris entre 5,5 et 6,5 ont montré de très faibles chutes de flux sur des périodes de plus de 100 heures. Néanmoins, il apparaît que baisser le pH permet d'obtenir de meilleures performances en terme de chute de flux mais pas en termes de rétention. En effet une diminution du pH cause une baisse des rétentions en conductivité, ions monovalents et NPOC.

Les résultats de ce chapitre permettent donc de fixer les paramètres opératoires du pilote d'OI qui nécessitent d'être validés lors du couplage BAM-OI à long terme et en continu. Le chapitre suivant synthétise donc les résultats obtenus sur le pilote BAM-OI en termes de performance de filtration et de rétention des 2 procédés.

Chapitre IV Comportement de la filrière BAM-OI à long terme sans ajout de micropolluants

Les parties précédentes ont permis de sélectionner une membrane d'osmose inverse (osm-ESPA) et d'analyser l'impact de certains paramètres de fonctionnement (pression transmembranaire, facteur de réduction volumique, pH) sur les performances du traitement tertiaire. L'objectif de ce chapitre est d'évaluer les performances à long terme du couplage d'un bioréacteur à membranes planes immergées et d'un traitement tertiaire d'osmose inverse (utilisant la membrane sélectionnée), alimenté par une eau usée urbaine réelle. L'étude sur le BAM se focalise principalement sur l'impact des conditions opératoires sur la composition du perméat BAM avec pour objectif final de mieux interpréter les interactions entre le BAM et le procédé tertiaire d'OI. Les caractérisations de l'alimentation, de la boue et du perméat BAM ont été réalisées en collaboration avec le Cemagref et une stagiaire, Lina Lora Barraza. Comme décrit dans la partie matériel et méthodes, le pilote couplant ces deux procédés a été construit durant cette thèse et a été installé sur le site de traitement des eaux usées urbaines de Portet sur Garonne exploité par SAUR.

Tout d'abord les performances du BAM sont analysées. Divers paramètres tels que les propriétés de la boue activée (concentration, production de boue), la composition du surnageant et du perméat et les performances de filtration du BAM sont déterminées au cours du temps pour caractériser le fonctionnement du procédé secondaire à long terme. Les performances du procédé tertiaire d'osmose inverse en termes de rétention et de colmatage seront ensuite étudiées et discutées en relation avec la composition de l'effluent secondaire (perméat du BAM).

Les interactions entre les procédés secondaire et tertiaire et les micropolluants seront traitées dans le chapitre suivant.

IV.1 Comportement de la filière BAM

L'objectif de cette partie est de caractériser les performances à long terme d'un bioréacteur à membranes planes lors du traitement d'une eau usée domestique réelle. Pour réaliser cette étude, de nombreux paramètres ont été analysés lors de deux périodes distinctes (cf chapitre 2). Cette analyse vise à la fois à obtenir les éléments pouvant expliquer le colmatage des membranes du BAM mais surtout à mieux interpréter les interactions avec le procédé tertiaire qui constitue le cœur de l'étude. Durant la première période (période 1), le pilote a fonctionné à concentration en MES constante (10 g.L⁻¹) et à un flux net de 12,9 L.h⁻¹.m⁻² (à 20°C). Des bilans complets ont été réalisés sur l'azote, le phosphore, les MES et la DCO. Ils sont présentés dans ce document.

Lors de la seconde période (période 2), l'âge de boue a été maintenu constant (objectif de 30 jours) et le flux net à 19,4 L.h⁻¹.m⁻². Après stabilisation du BAM, le couplage avec un procédé de traitement par osmose inverse a pu être réalisé.

IV.1.1 Analyse de l'évolution des paramètres physico-chimiques

L'analyse de l'évolution des paramètres tels que la température, le pH et la conductivité a pour but de mieux caractériser les propriétés physico-chimiques des effluents du traitement secondaire.

IV.1.1.1 Evolution de la température

Le graphique suivant présente l'évolution de la température au sein de la zone aérobie du BAM lors des deux périodes de fonctionnement. Durant la période 1, la température augmente progressivement de 10°C à 27°C, puis diminue pour la période 2. Les températures moyennes de chaque période sont proches (18,5 et 17,8 °C pour les périodes 1 et 2 respectivement) ce qui facilite la comparaison des performances du BAM entre les 2 périodes. Les évolutions observées résultent des fluctuations saisonnières de la température de l'eau usée, et de l'air extérieur auxquelles la cuve d'alimentation est exposée. Elles sont représentatives des variations de température enregistrées dans les bassins de sites réels.

Les variations de température ont un impact sur les cinétiques biologiques et sur la filtration membranaire puisqu'elles affectent la viscosité du perméat et donc la pression transmembranaire (fonctionnement à flux constant). De plus, Jiang et al. (2005) ont montré que les résistances de colmatage sont plus élevées à basse température (13-14°C) qu'à plus haute température (17-18°C) ce qu'il explique de la manière suivante : à basse température l'augmentation de la viscosité induit une diminution du taux de cisaillement par l'aération, un flux de rétrodiffusion des particules plus faible et une biodégradation réduite qui peut entraîner une augmentation de la concentration en substances colmatantes dans le réacteur.

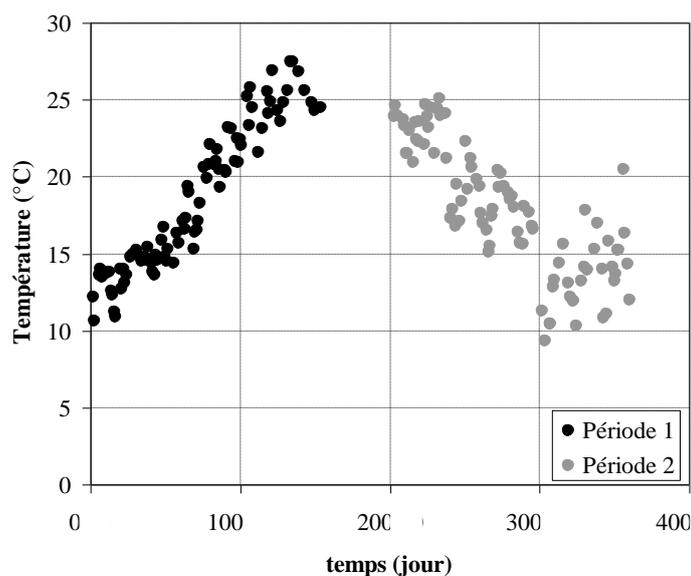


Figure IV-1 : Evolution de la température de la zone aérobie du BAM durant les deux périodes de fonctionnement

IV.1.1.2 Evolution du pH

Le graphique suivant présente l'évolution du pH au sein de la zone aérobie du BAM lors des périodes 1 et 2.

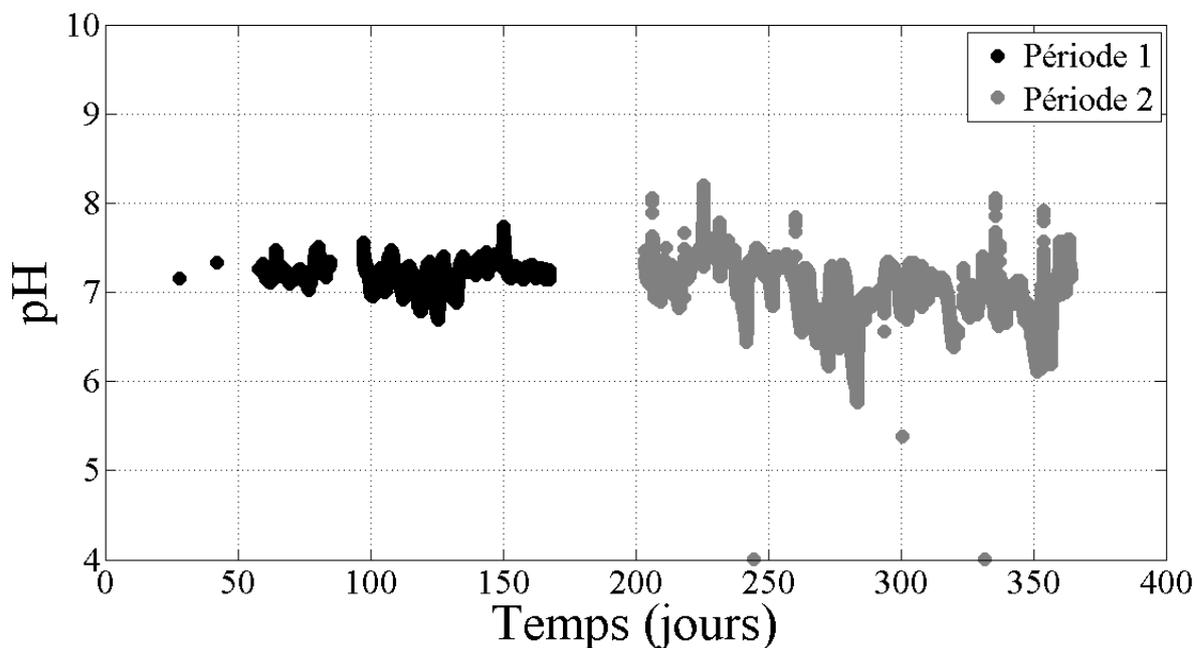


Figure IV-2 : Evolution du pH de la zone aérobie du BAM durant la période 1 et 2

Le pH est compris entre 6 et 8 durant toute la période de fonctionnement du pilote sans qu'aucune régulation de pH ne soit effectuée. La période à plus faible pH (< 6,5), comprise entre les jours 260 et 290 correspond à une baisse de rendement de la dénitrification (cf partie IV.1.4.2), entraînant donc une réduction de la restitution d'alcalinité par cette voie métabolique.

Cette période pourrait être alors favorable à la filtration par osmose inverse puisque aucune régulation de pH ne serait nécessaire pour empêcher la formation de colmatage inorganique.

IV.1.1.3 Evolution de la conductivité

Le graphique suivant présente l'évolution de la conductivité de l'alimentation, de la boue et du perméat du BAM lors des périodes 1 et du perméat BAM lors de la période 2. Les conductivités de la boue et de l'alimentation n'ont pas été mesurées en période 2 pour limiter le nombre d'analyses lors de la mise en route du couplage BAM-OI.

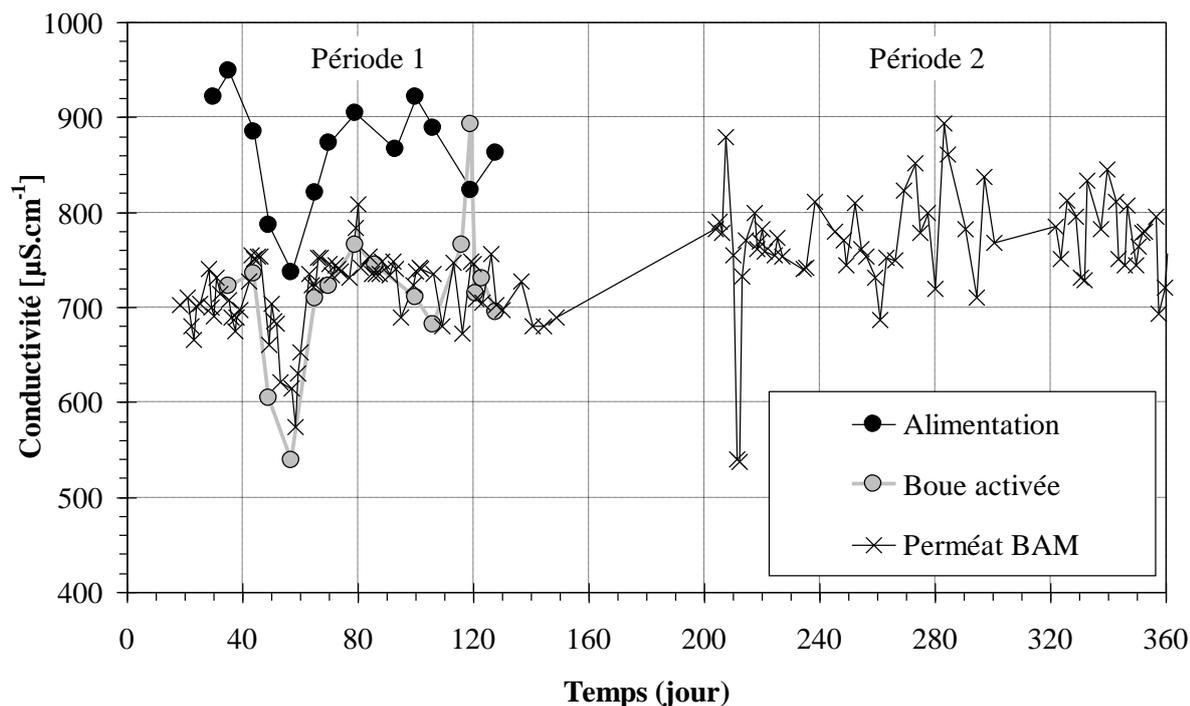


Figure IV-3 : Evolution de la conductivité de l'alimentation en eaux usées, de la boue activée, et du perméat du BAM pour la période 1 et du perméat du BAM pour la période 2

Il y a peu de variation de conductivité sur toute la période de fonctionnement du BAM. Les valeurs moyennes de la conductivité sont de $716 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour la période 1 (écart type = $41 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) et de $771 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour la période 2 (écart type = $59 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Le traitement par boues activées permet un abattement de 10 à 25 % de la conductivité des eaux usées. Comme attendu, à l'exception du jour 119, la conductivité du perméat du BAM est égale à celle de la boue activée, ce qui confirme que la membrane de microfiltration ne retient pas les ions. Le pic de conductivité observé le jour 119 dans le bioréacteur correspond à une alimentation atypique entre les jours 113 et 117. L'eau usée arrivant à la station, ce jour-là, étant extrêmement chargée lors du remplissage de cette bûchée, elle a été diluée avec de l'eau traitée de la sortie de la station pour atténuer le facteur de charge. Ceci a cependant causé un pic de charge organique d'un facteur 1,75 ainsi que la modification de la composition de l'alimentation avec des composés provenant d'une part des rejets exceptionnels et d'autre part de l'eau traitée par la station (nitrates, substances organiques faiblement dégradables, ...). Le pic de conductivité observé dans la boue n'ayant pas été retrouvé dans le perméat, on peut donc faire l'hypothèse qu'il était dû à une accumulation de molécules organiques chargées (ex : acides organiques) ne pouvant pas traverser la membrane.

La composition du perméat du BAM et les capacités d'élimination du BAM sont présentées plus en détail dans la partie IV.1.4.

IV.1.2 Caractéristiques de l'alimentation

Les deux figures suivantes présentent respectivement les concentrations en MES et en DCO de l'alimentation pour les périodes 1 et 2. Dans l'ensemble, la composition de l'alimentation est stable. Néanmoins quelques pics ont été observés avec des concentration parfois dix fois supérieures à la moyenne.

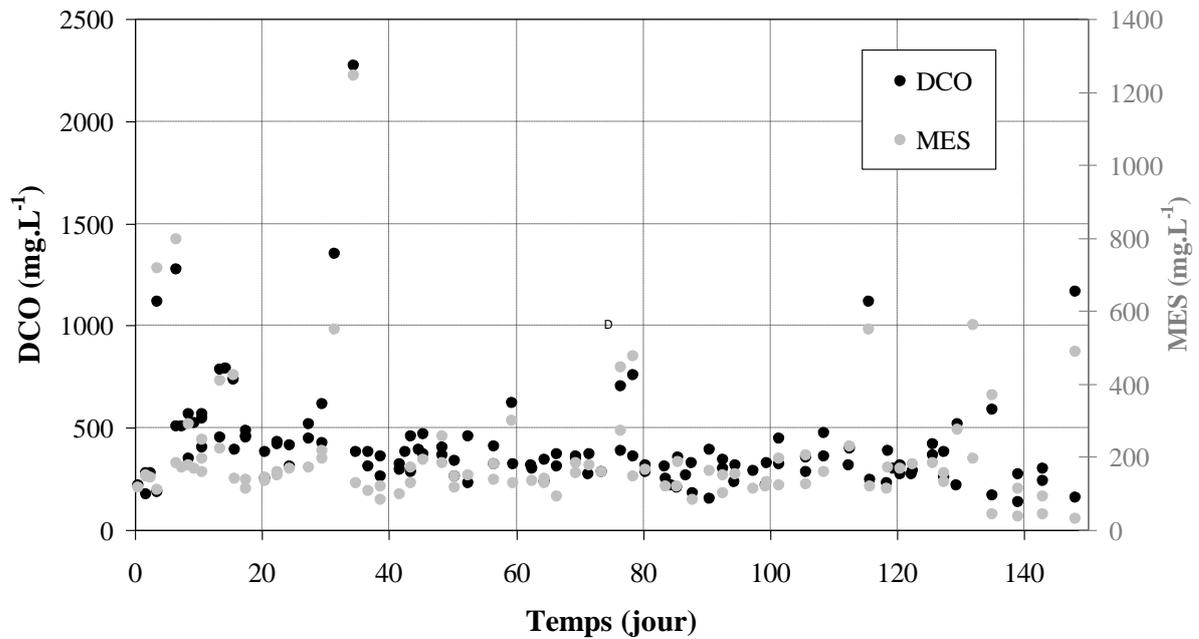


Figure IV-4 : DCO et MES de l'alimentation du BAM durant la période 1

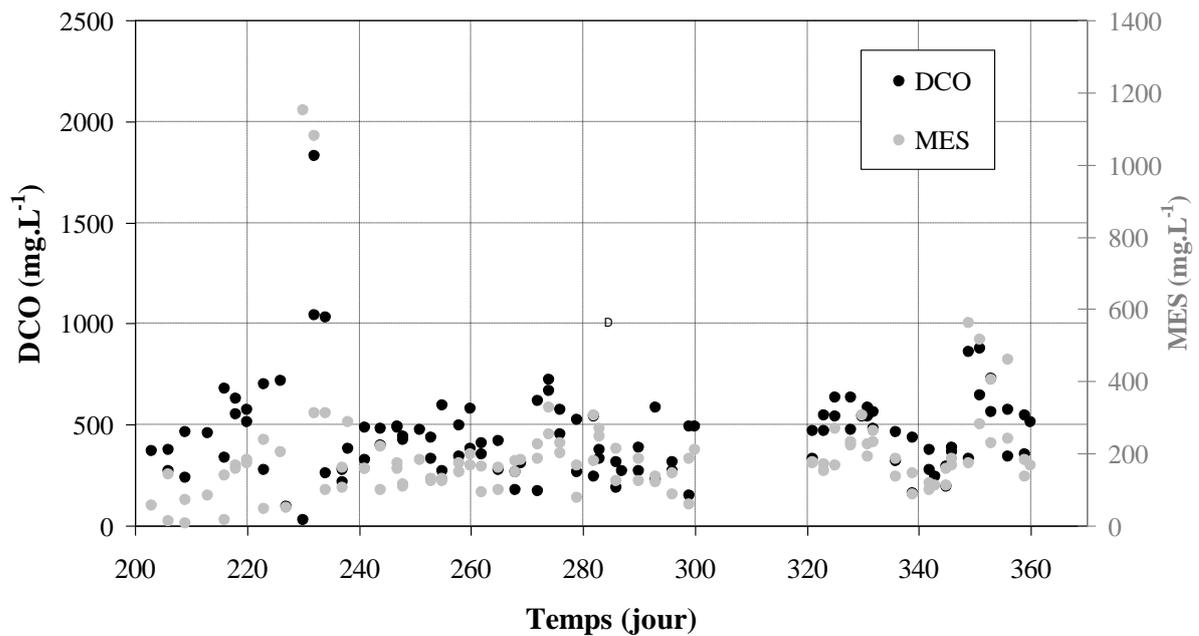


Figure IV-5 : DCO et MES de l'alimentation du BAM durant la période 2

Pour mettre en évidence la variabilité de l'alimentation en termes de DCO, la figure suivante présente de manière statistique la répartition des concentrations en DCO suivant la période. Les Box plots sont des représentations univariées d'échantillons de données quantitatives qui sont parfois appelées « diagrammes boîtes et moustaches ». C'est une représentation simple et assez complète puisque dans la version proposée par XLSTAT sont affichés le minimum, le 1er quartile, la médiane, la moyenne, le 3ième quartile, ainsi que les deux limites (les extrémités des « moustaches ») au-delà desquelles il peut être considéré que les valeurs sont anormales. La moyenne est affichée sous la forme d'un + rouge, et la médiane sous la forme d'une ligne noire.

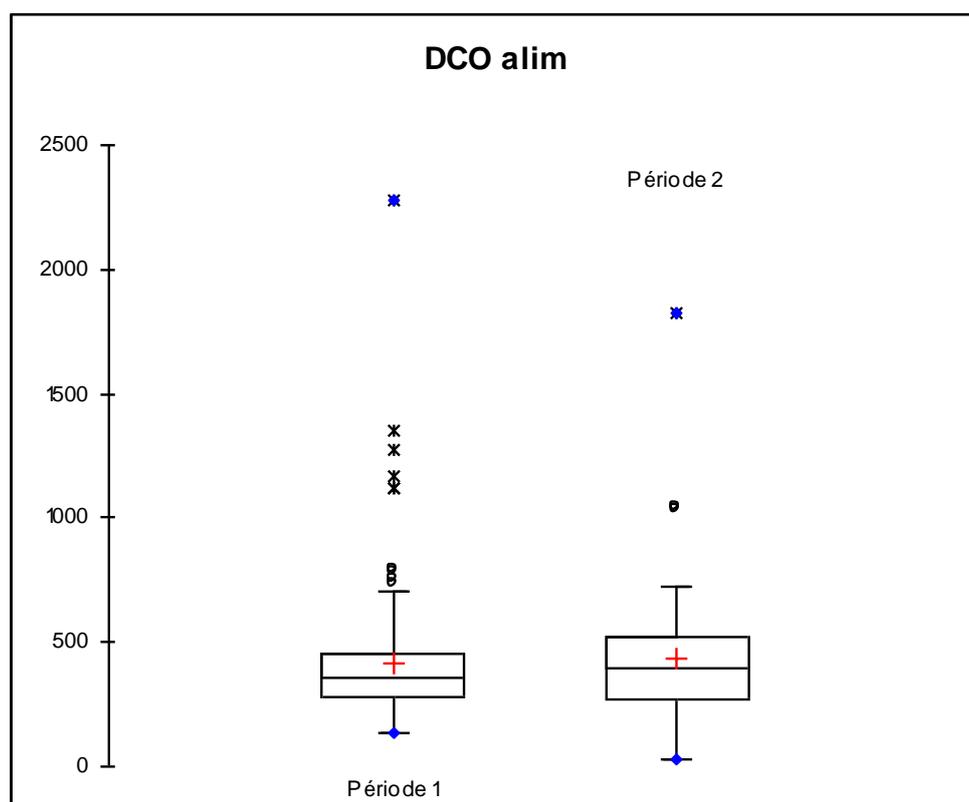


Figure IV-6 : Diagramme Box plot de la DCO de l'alimentation en fonction de la période

En conclusion de ces figures, les 2 périodes ont été caractérisées par une DCO d'alimentation comprise entre 300 et 500 mg/L. Néanmoins quelques bâchées ont présenté des concentrations supérieures à 1000 ppm.

IV.1.3 Propriétés de la boue

IV.1.3.1 Concentration en MES de la boue

De nombreuses études se sont intéressées à examiner l'influence de la concentration en MES sur le colmatage. Les conclusions à ce sujet sont dépendantes de la nature de l'effluent, du type de BAM et de ses conditions de fonctionnement utilisées. Les différentes études réalisées ont montré soit un effet négatif (Chang and Kim, 2005), soit inversement un effet positif (Brookes et al., 2006) ou soit aucun effet (Le-Clech et al., 2003, Lesjean et al., 2005) de l'augmentation de la concentration en MES sur le colmatage. Rosenberger et al (Rosenberger et al., 2005) précise qu'à des concentrations en MES inférieures à 6 g.L^{-1} , l'augmentation de la concentration cause une diminution du colmatage, alors qu'à des concentrations supérieures à 15 g.L^{-1} , un colmatage plus important est obtenu. Des variations de concentration en MES entre 8 et 12 g.L^{-1} ne paraissent cependant pas avoir d'effet significatif sur le colmatage.

Ainsi, dans cette étude, l'objectif de concentration en MES a été fixé à 10 g.L^{-1} avec des variations réellement comprises entre 8 et 14 g.L^{-1} . Les bilans de masse sont décrits dans l'annexe 4.1.

La Figure IV-7 présente l'évolution de la concentration en MES dans les boues, C_{ba} , et de la charge massique pour les périodes 1 et 2.

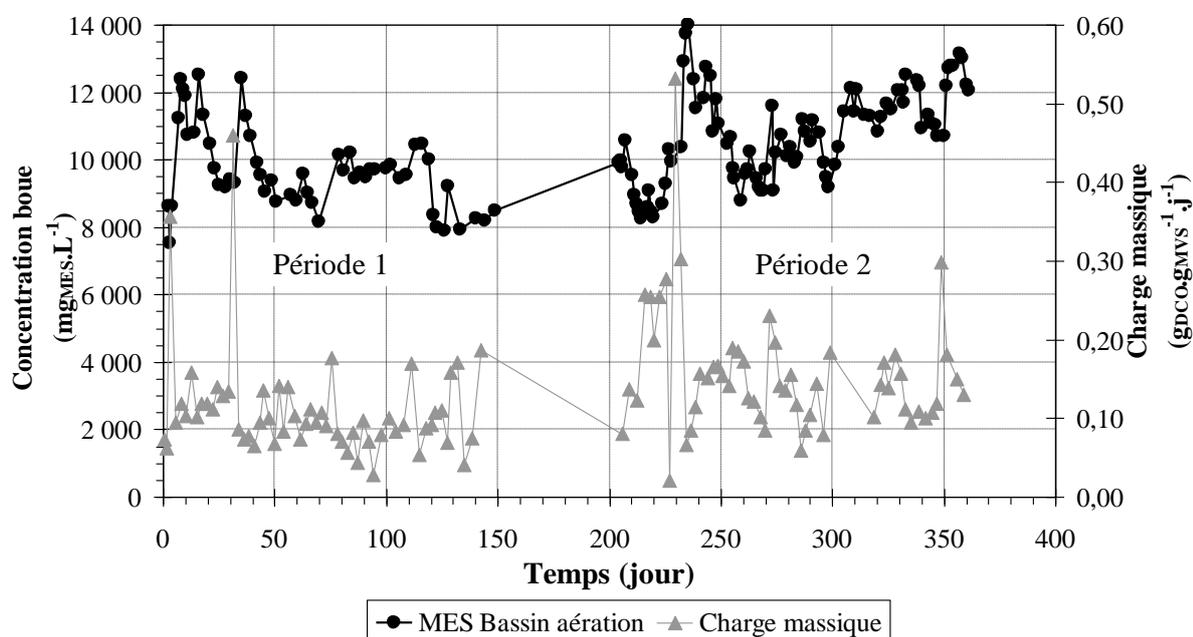


Figure IV-7 : Evolution des MES des boues de la zone aérobie et de la DCO de l'alimentation du BAM en fonction du temps lors des périodes 1 et 2.

Chaque pic de pollution de charge massique supérieure à $0,3 \text{ g}_{\text{DCO}} \cdot \text{g}_{\text{MVS}}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ a pour conséquence une augmentation de la production de boue et donc de la concentration en MES dans la zone aérobie. Lors de la période 1, C_{ba} étant contrôlé (cf chapitre matériel et méthode), sa valeur oscille entre 8 et

12 g.L⁻¹. Par contre, lors de la période 2 à âge de boue constant, à partir du 250^{ème} jour, C_{ba} augmente continuellement pour atteindre des valeurs proches de 13 g.L⁻¹.

La Figure IV-8 présente l'évolution des concentrations en MES des zones anoxie ([MES]_{ZA}) et aérobie ([MES]_{BA}) en fonction du temps ainsi que les ratios $\frac{[MES]_{ZA}}{[MES]_{BA}}$ calculés et mesurés lors de la période 1.

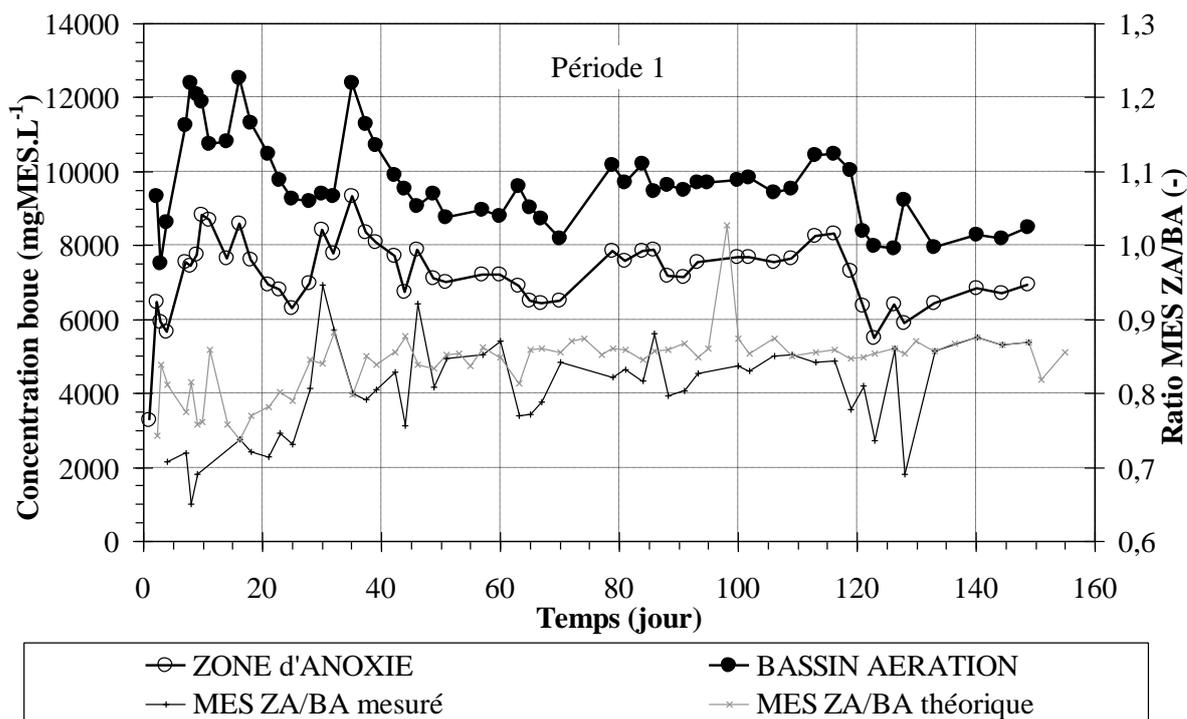


Figure IV-8 : Evolution de la concentration en MES des boues de la zone aérobie et de la zone anoxie ainsi que du ratio MES ZA/BA mesuré et calculé en fonction du temps lors de la période 1

La concentration en MES de la zone aérobie est comprise entre 8 et 12 g.L⁻¹. La concentration en MES de la zone anoxie est égale à 85% de C_{ba} ce qui est conforme aux valeurs théoriques pour un taux de recirculation de 400% (cf annexe 4.1). A noter que le ratio passe de 75% à 85% environ entre les jours 20 et 30 suite à l'augmentation du taux de recirculation de 300 à 400%. Durant la période 2, seules les concentrations en MES de la zone aérobie ont été mesurées.

IV.1.3.2 Age de boue

Les Figure IV-9 et Figure IV-10 présentent l'évolution des âges de boues traditionnel et dynamique (cf chapitre matériel et méthodes) en fonction du temps lors respectivement des périodes 1 et 2.

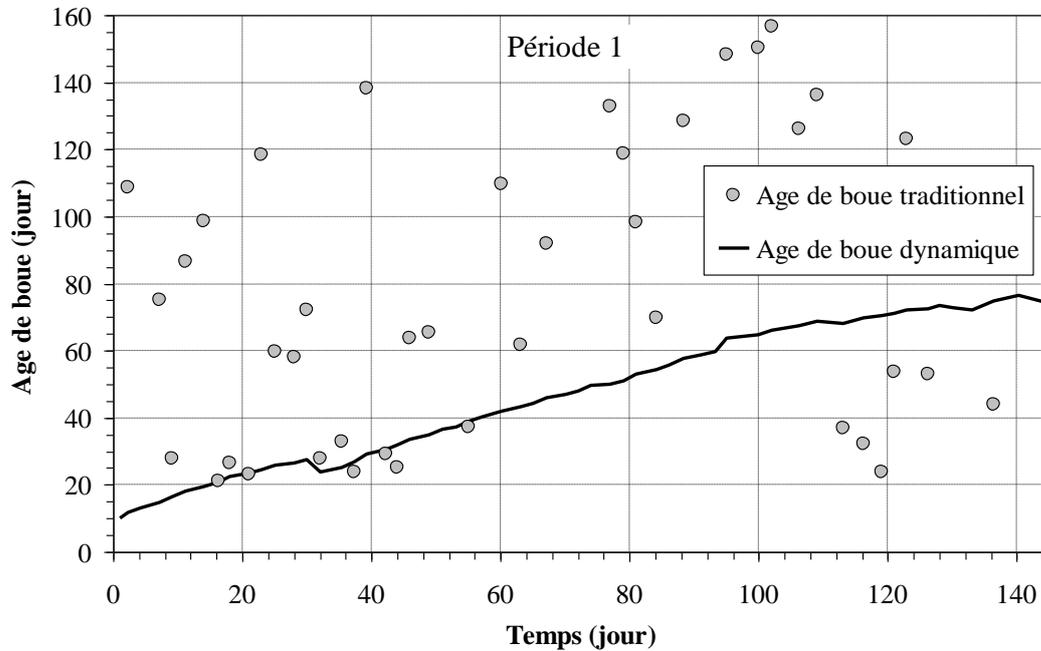


Figure IV-9 : Age de boue traditionnel et dynamique lors de la période 1

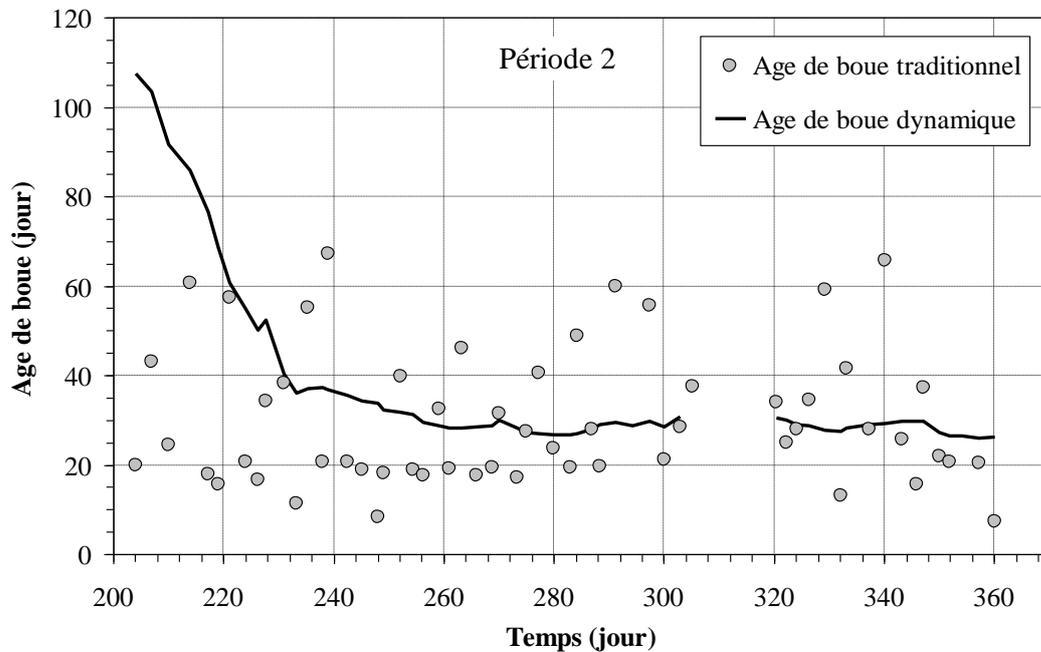


Figure IV-10 : Age de boue traditionnel et dynamique lors de la période 2

L'âge de boue traditionnel donne des résultats très dispersés que ce soit pour la période 1 ou 2 ce qui n'est pas le cas de l'âge de boue dynamique.

Durant la période 1, la moyenne des âges de boues instantanés est supérieure ou égale à 95 jours, alors que l'âge de boue dynamique augmente lentement et tend vers des valeurs stabilisées de 75 à 80 jours au bout de 4 mois de fonctionnement. Cette évolution progressive de l'âge de boue dynamique s'explique par la grande différence entre :

- l'âge de boue initial faible (10 jours) correspondant à l'âge estimé de la boue de la station de Portet sur Garonne, utilisée pour démarrer le pilote
- l'âge de boue en régime permanent très élevé, lié à la limitation de la charge volumique (et massique) imposée à la fois par le flux de perméat fixé à 12,9 LMH pour prévenir l'évolution du colmatage, et par la faible concentration des eaux usées (cf partie IV.1.2).

Lors de la période 2, l'objectif était de fixer l'âge de boue à 30 jours. On observe que cette valeur est effectivement obtenue à partir de 50 jours de fonctionnement et reste constante par la suite. De même, la moyenne des âges de boues instantanés est égale à 33 jours.

L'expérience à long terme couplant l'osmose inverse au BAM a donc débuté à partir du moment où l'âge de boue dynamique a été stabilisée, c'est-à-dire à $t = 237$ jours.

IV.1.3.3 Production de boue

Les Figure IV-11 et Figure IV-12 présentent le cumul des MES produites (par bilan massique à partir des analyses réalisées en fonction de la masse de DCO cumulée injectée dans le BAM. Le coefficient directeur présente le rendement de production de boue (Y_{obs}) exprimé dans cette étude en g_{MES}/g_{DCO} .

Lors de la période 1, deux phases distinctes sont observées (deux pentes différentes). Y_{obs} varie de 0,16 à 0,13 g_{MES}/g_{DCO} , soit de 0,13 à 0,11 g_{MVS}/g_{DCO} (avec un rapport MVS/MES égal à 0,82).

Lors de la période 2, Y_{obs} est constant et égal à 0,34 g_{MES}/g_{DCO} soit 0,30 g_{MVS}/g_{DCO} (avec un rapport MVS/MES égal à 0,87).

Par conséquent le rendement de production de boue diminue fortement lorsque l'âge de boue augmente.

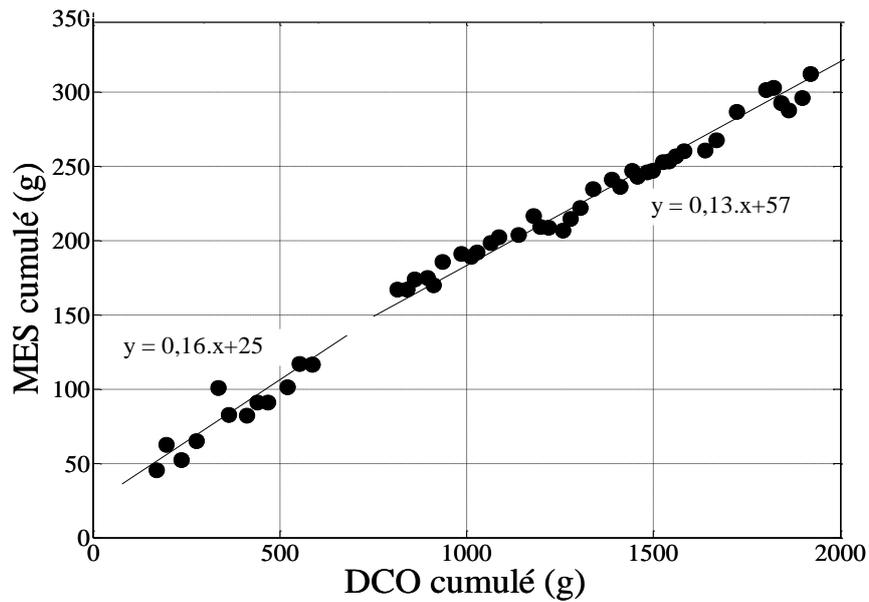


Figure IV-11 : Production de boue lors de la période 1

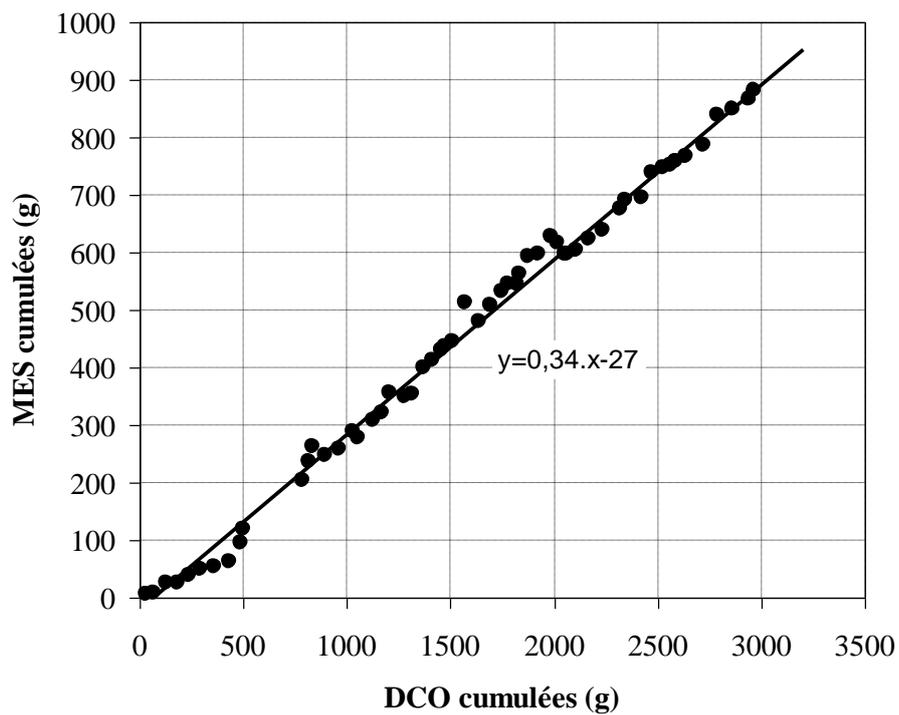


Figure IV-12 : Production de boue lors de la période 2

Ces résultats sont en accord avec la littérature. En effet, la Figure IV-13 présente les résultats de rendement de production de boue en fonction de l'âge de boue obtenus par divers auteurs lors d'études réalisés avec des BAM et des BAC. Elle fait ressortir que, pour de faibles valeurs de temps de séjour des boues, le rendement de production de boues est élevé. Dans ce cas, la croissance de la

biomasse est maximisée et mène donc à une production de MVS proche du rendement intrinsèque classique de $0,45 \text{ g}_{\text{MVS}}/\text{g}_{\text{DCO}}$ (Metcalf & Eddy 1991). Au contraire, à des âges de boues élevés, la production de boues diminue car les mécanismes plus lents de décès cellulaire, de lyse et d'hydrolyse des macromolécules prennent de l'importance et réduisent le rendement net (croissance – décès). La production de boues tend alors vers une valeur proche de $0,1$ à $0,12 \text{ g}_{\text{MVS}}/\text{g}_{\text{DCO}}$.

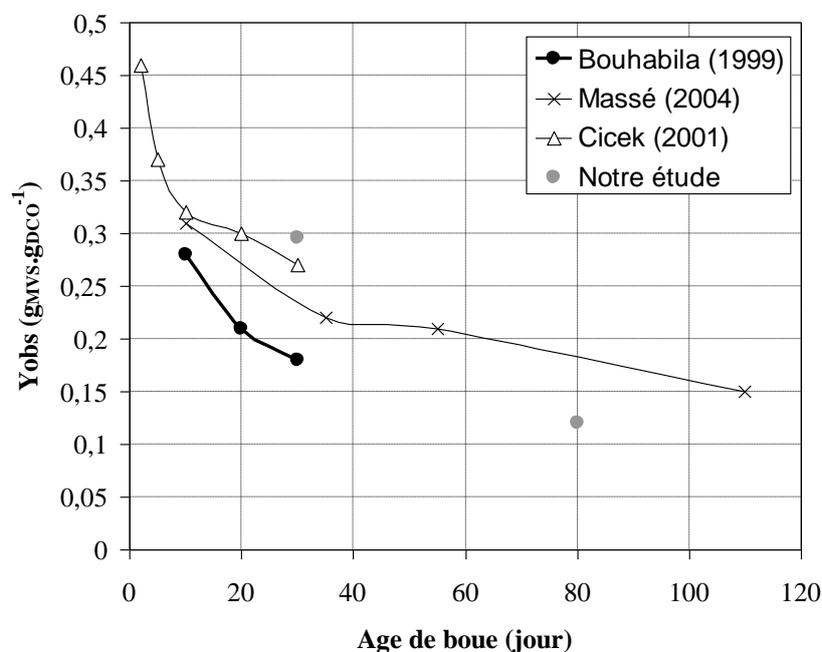


Figure IV-13 : Rendement de production de boue lors des périodes 1 et 2 comparée aux valeurs de la littérature ((Bouhabila, 1999),(Cicek et al., 2001),(Massé, 2004))

IV.1.4 Performances d'élimination du BAM

Cette partie a pour but, tout d'abord, d'évaluer les performances d'élimination d'un BAM à membranes planes immergées lors d'expériences à long terme sur un effluent réel. Ensuite, ces résultats permettront de caractériser la composition du perméat du BAM pour permettre d'interpréter les résultats obtenus avec le pilote d'osmose inverse.

IV.1.4.1 Performances d'élimination des composés organiques

Les indicateurs utilisés dans cette étude pour déterminer la composition en molécules organiques de l'alimentation, du surnageant de la boue et du perméat du BAM sont la DCO, le NPOC, les UVs à 210, 254 et 280 nm, les concentrations en protéines et polysaccharides et la fluorescence 3d.

Corrélation entre les indicateurs de matière organique

Il s'agit d'abord d'étudier les cinq groupes d'indicateurs de matière organique utilisés et de rechercher les corrélations entre eux pour ensuite choisir ceux qui semblent les plus pertinents pour

analyser le fonctionnement du BAM. Les corrélations sont étudiées à partir des tests de corrélations de Spearman et complétées par une approche graphique (nuages de point). Le test de corrélation de Spearman, basé sur les rangs, permet d'identifier tout type de relation monotone entre variables, sans se limiter aux relations linéaires. Les cases affichées en gras indiquent que les variations des deux indicateurs sont liées.

Matrice de corrélation (Spearman) : ALIM période 1					
Variables	DCO totale	COTf0.45	UV210 f0.45	UV254 f0.45	UV280 f0.45
DCO totale	1	0.072	0.086	0.225	0.226
COTf0.45	0.072	1	0.292	0.341	0.440
UV210 f0.45	0.086	0.292	1	-0.118	-0.051
UV254 f0.45	0.225	0.341	-0.118	1	1.000
UV280 f0.45	0.226	0.440	-0.051	1.000	1

Les valeurs en gras sont différentes de 0 à un niveau de signification alpha=0.05

Tableau IV-1 : Matrice de corrélation de Spearman pour l'alimentation du BAM durant la période 1

Matrice de corrélation (Spearman) : BOUE BA période 1					
Variables	DCO	COT	UV210	UV254	UV280
DCO	1	0.396	0.054	0.518	0.482
COT	0.396	1	-0.314	0.846	0.815
UV210	0.054	-0.314	1	-0.215	-0.197
UV254	0.518	0.846	-0.215	1	0.997
UV280	0.482	0.815	-0.197	0.997	1

Les valeurs en gras sont différentes de 0 à un niveau de signification alpha=0.05

Tableau IV-2 : Matrice de corrélation de Spearman pour le surnageant de la boue du BAM durant la période 1

Matrice de corrélation (Spearman) : PERMEAT période 1 (hors point extrême du 25/05/008)					
Variables	DCO	COT	UV210	UV254	UV280
DCO	1	0.215	-0.065	0.113	0.122
COT	0.215	1	0.337	0.597	0.471
UV210	-0.065	0.337	1	0.389	0.280
UV254	0.113	0.597	0.389	1	0.953
UV280	0.122	0.471	0.280	0.953	1

Les valeurs en gras sont différentes de 0 à un niveau de signification alpha=0.05

Tableau IV-3 : Matrice de corrélation de Spearman pour le perméat du BAM durant la période 1

Matrice de corrélation (Spearman) : PERMEAT période 2 du 1/12/09 au 12/02/2010							
Variabes	Protéines	Polysaccha	PR+PS	COT	DCO	UV254	UV280
Protéines	1	-0.035	0.671	-0.389	-0.347	-0.067	-0.048
Polysaccha	-0.035	1	0.593	0.385	-0.116	0.154	0.139
PR+PS	0.671	0.593	1	-0.108	-0.455	0.127	0.147
COT	-0.389	0.385	-0.108	1	0.428	0.672	0.667
DCO	-0.347	-0.116	-0.455	0.428	1	0.233	0.216
UV254	-0.067	0.154	0.127	0.672	0.233	1	0.993
UV280	-0.048	0.139	0.147	0.667	0.216	0.993	1

Les valeurs en gras sont différentes de 0 à un niveau de signification alpha=0.05

Tableau IV-4 : Matrice de corrélation de Spearman pour le perméat du BAM durant la période 2

Les principaux résultats obtenus à partir de cette étude statistique sont les suivants :

- Les UV254 et UV280 sont toujours très fortement corrélés, de manière linéaire. On peut donc se limiter à l'un des 2 paramètres pour l'analyse du procédé.
- Les UV210 ne sont corrélés avec aucun autre indicateur mesuré : Ils amènent donc une information complémentaire. La Figure IV-14 présente l'évolution de l'absorbance à 210 nm en fonction de la concentration en nitrate du perméat du BAM. Une relation linéaire entre les deux indicateurs est observée pour des concentrations en nitrate variant de 10 à 30 mg.L⁻¹. A noter que chaque échantillon a été dilué par 10 pour pouvoir obtenir des valeurs d'absorbances inférieures à 2. Les UV210 sont donc corrélés à la concentration en nitrates, dans la gamme de concentration étudiée.

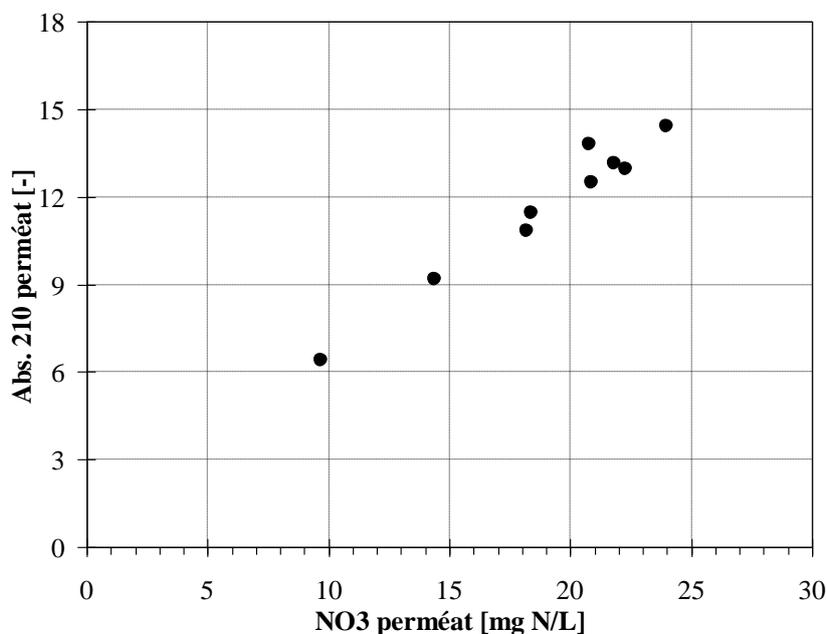


Figure IV-14 : Absorbance UV à 210 nm en fonction de la concentration en nitrate dans le perméat du BAM durant la période 2.

- Le COT est fortement corrélé aux UV254 et UV280 dans le surnageant de la boue et dans le perméat (cf Figure IV-15, Figure IV-16, Tableau IV-2, Tableau IV-3 et Tableau IV-4)), mais pas du tout dans l'alimentation (Tableau IV-1). La corrélation entre COT et UV254 étant un peu plus forte qu'avec les UV280, on choisira donc d'utiliser les UV254.

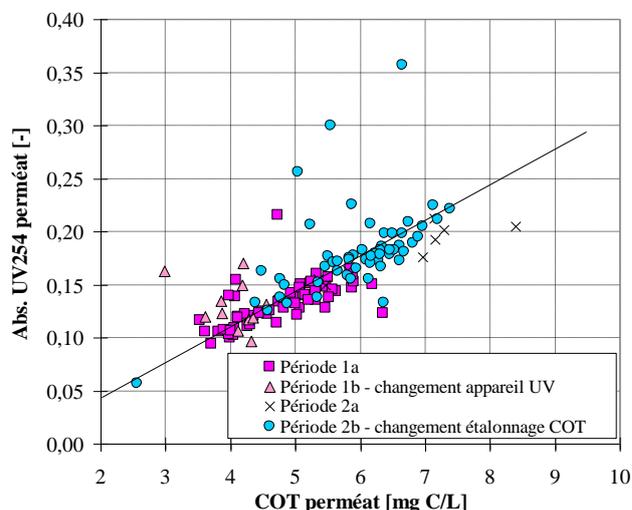


Figure IV-15 : Absorbance UV à 254 nm du perméat BAM en fonction de la concentration en COT dans le perméat du BAM

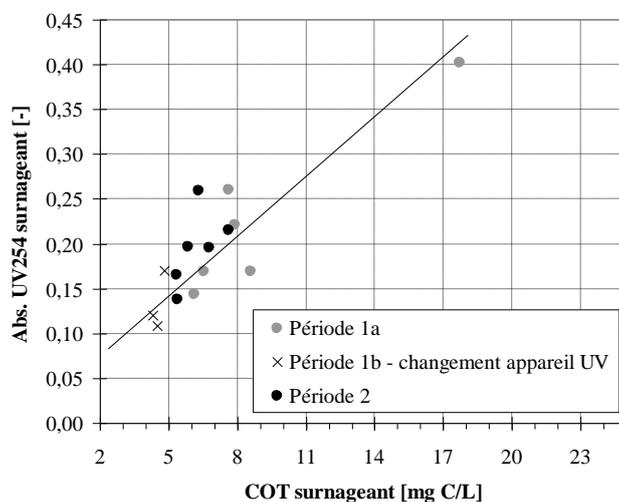


Figure IV-16 : Absorbance UV à 254 du surnageant du BAM en fonction de la concentration en COT dans le surnageant du BAM

- La DCO n'est corrélée avec aucun autre indicateur, pas même le COT. Pour l'alimentation, la raison est que l'on ne compare pas les mêmes fractions : la DCO n'a été analysée que sur l'eau usée brute, alors que les autres indicateurs ne sont mesurables que sur la fraction soluble (filtrée à 0,45 μm). Pour le surnageant et le perméat, les indicateurs ont bien été mesurés sur les mêmes fractions, mais on sait que la DCO devient peu fiable à des faibles concentrations. Or le perméat présentait toujours des concentrations en DCO inférieures à 50 mg/L.
- Les protéines et polysaccharides ne sont corrélés avec aucun autre indicateur dans le perméat.

En conclusion, la caractérisation de la matière organique de l'alimentation du pilote reposera essentiellement sur la DCO totale, dont la mesure est fiable pour des concentrations > 100 mg/L. La caractérisation de la matière organique du surnageant de la boue et du perméat reposera essentiellement sur le COT et l'absorbance UV254 ; l'objectif étant de relier la qualité de l'alimentation du BAM au perméat du BAM puis à leurs interactions éventuelles avec le procédé tertiaire.

Elimination de la demande chimique en oxygène (DCO) et du carbone organique total (COT)

La Figure IV-17 présente les performances d'élimination de la DCO par la boue activée seule (seulement durant la période 1) et par le BAM dans son ensemble (Boue activée + membrane). La boue activée présente des capacités d'élimination supérieures à 60 %, avec une moyenne de 75%. La DCO moyenne du surnageant est de 87 mg.L^{-1} sur la période 1 (écart type : 41 mg.L^{-1}). Ces performances d'élimination de DCO apparaissent cependant modestes par rapport à une boue activée classique en aération prolongée avec séparation gravitaire (clarificateur). La DCO soluble de l'eau traitée par un tel système est classiquement de 15 à 50 mg/L et le rendement correspondant supérieur à 90%.

Après filtration membranaire, l'élimination globale du BAM est supérieure à 90% quelle que soit la période de fonctionnement du BAM. La DCO du perméat du BAM est ainsi égale en moyenne à 17 mg.L^{-1} (écart type : 11 mg.L^{-1}). Ces résultats sont en accord avec les études déjà réalisées avec des BAM qui ont souligné des taux de rétention élevés (supérieurs à 70%) des matières organiques solubles en bioréacteurs à membranes (Lyko et al., 2007, Massé, 2004, Stricot, 2008). La faible performance apparente de la biodégradation (avant filtration) pourrait donc s'expliquer par l'accumulation de produits solubles retenus par la membrane au sein des boues.

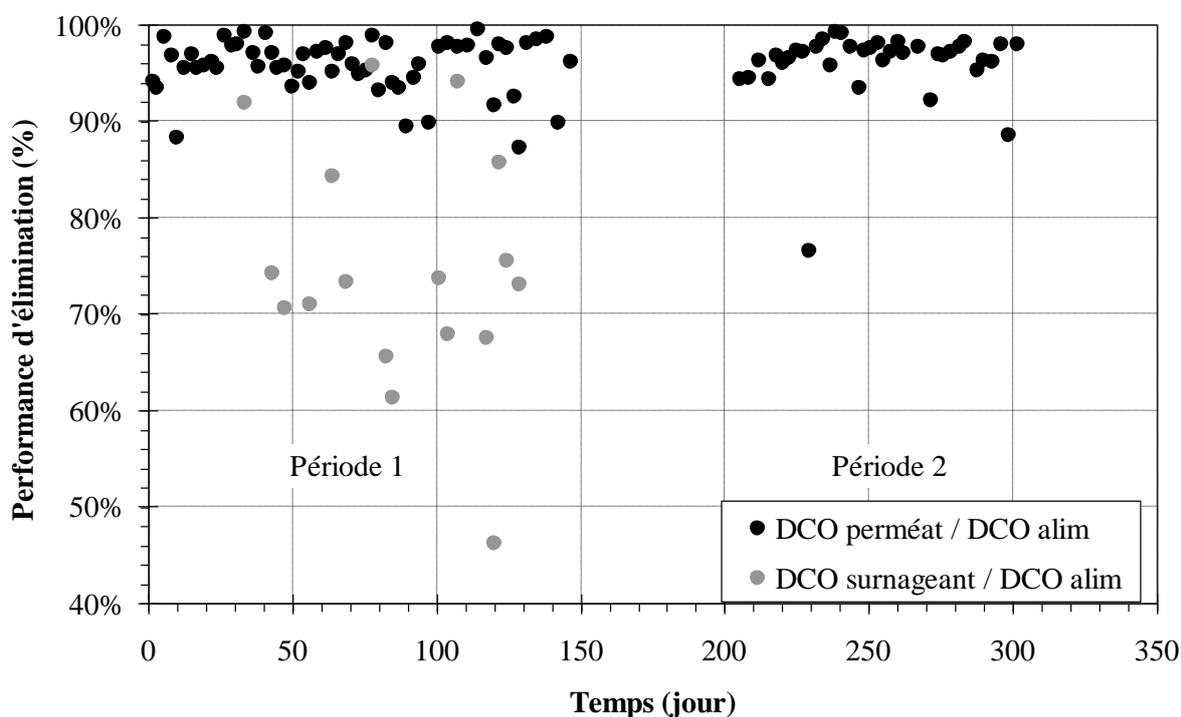


Figure IV-17 : Performance d'élimination de la DCO par la boue activée seule et par le BAM lors des périodes 1 et 2.

Les Figure IV-18 et Figure IV-19 montrent l'évolution de la concentration en carbone organique (NPOC), l'absorbance UV254 du perméat et la charge volumique (en DCO) du BAM. Quelle que soit

la période de fonctionnement, une baisse de la concentration en NPOC est notée lors des 50 premiers jours d'opération. Cette baisse peut s'expliquer premièrement par la diminution de la charge (observée seulement lors de la période 1), deuxièmement par l'acclimatation aux nouvelles conditions opératoires de la boue présentant ainsi une capacité de dégradation de plus en plus élevée. Troisièmement, un dépôt peut se développer à la surface de la membrane au cours de la filtration causant une diminution du diamètre de coupure du procédé membranaire et donc de plus fortes rétentions de certaines molécules. Par la suite, à partir du 50^{ème} jour, les concentrations en NPOC oscillent entre 4 et 6 mg.L⁻¹ pour la période 1 et entre 5 et 7 mg.L⁻¹ pour la période 2 suivant la charge volumique de l'alimentation. L'utilisation d'un BAM permet donc dans ces conditions de garantir une concentration en matière organique stable au cours du temps.

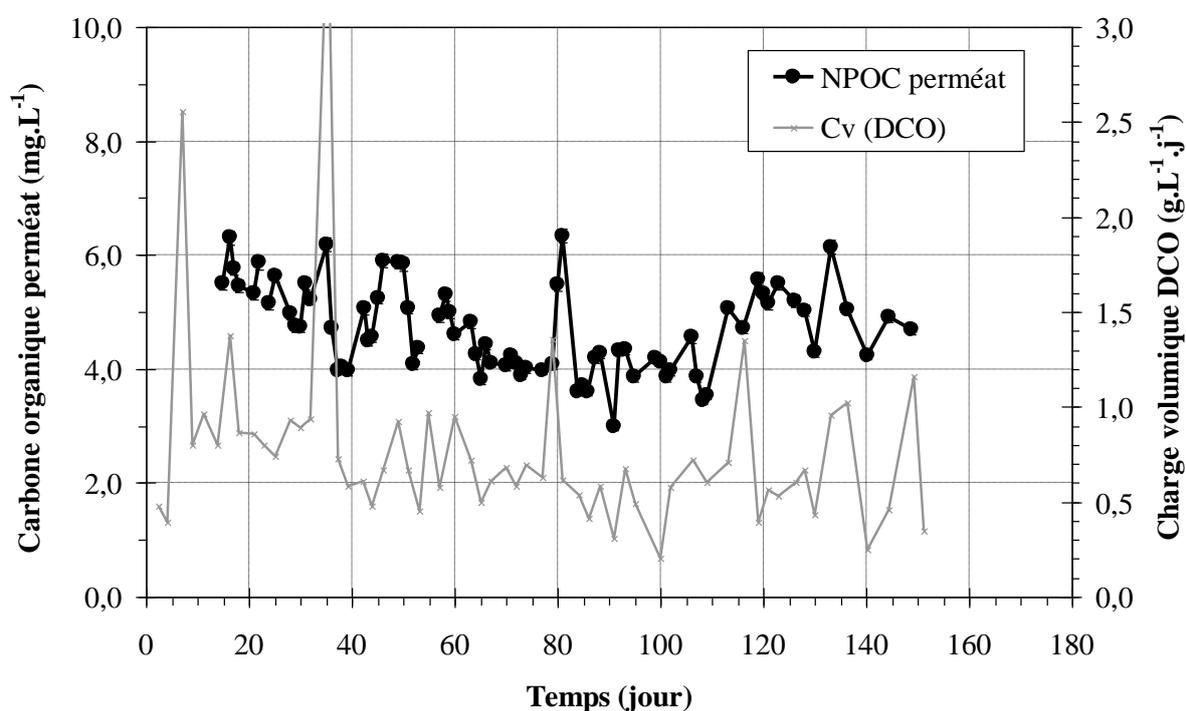


Figure IV-18 : Composition en NPOC du perméat du BAM en fonction de la charge volumique en DCO et du temps de fonctionnement du BAM lors de la période 1

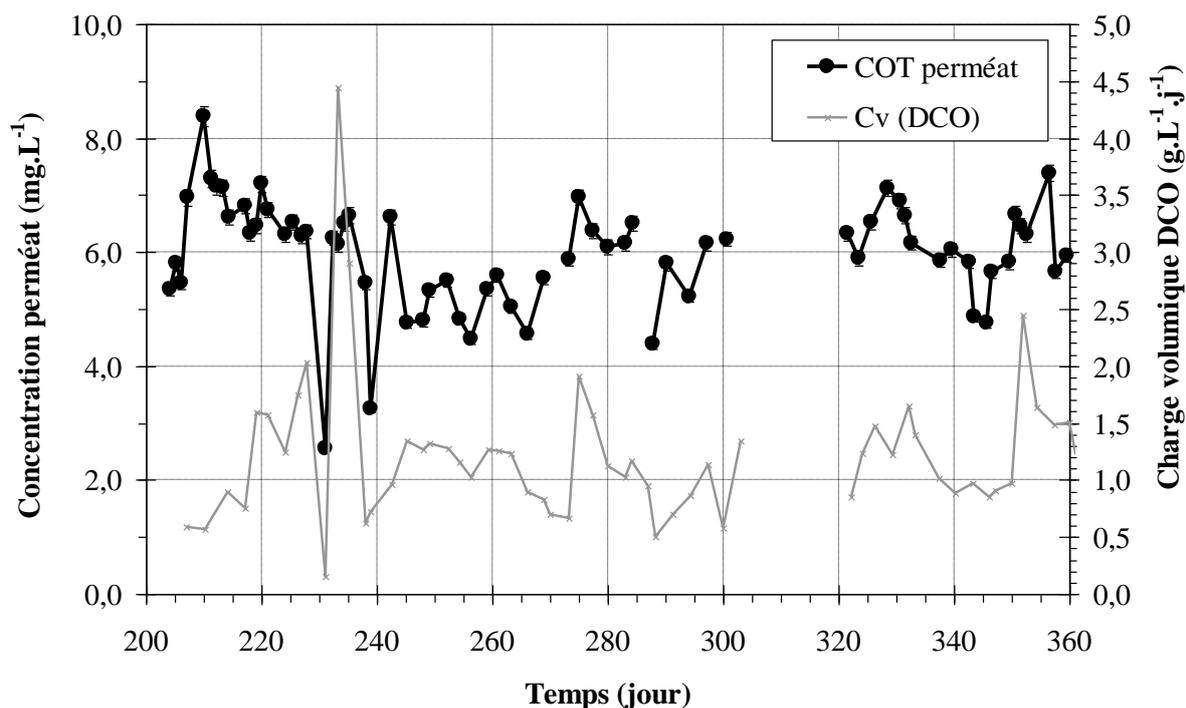


Figure IV-19 : Composition en NPOC du perméat du BAM en fonction de la charge volumique en DCO et du temps de fonctionnement du BAM lors de la période 2

La Figure IV-20 présente l'évolution de l'absorbance en UV254 du perméat du BAM lors des périodes 1 et 2. Pendant la période 1, l'absorbance à 254 nm fluctue peu (entre 0,1 et 0,15). Un pic est cependant présent après 120 jours de fonctionnement. Lors de la période 2, de plus amples variations de la réponse en UV à 280 nm sont observées avec notamment un pic important à t égal à 240 jours.

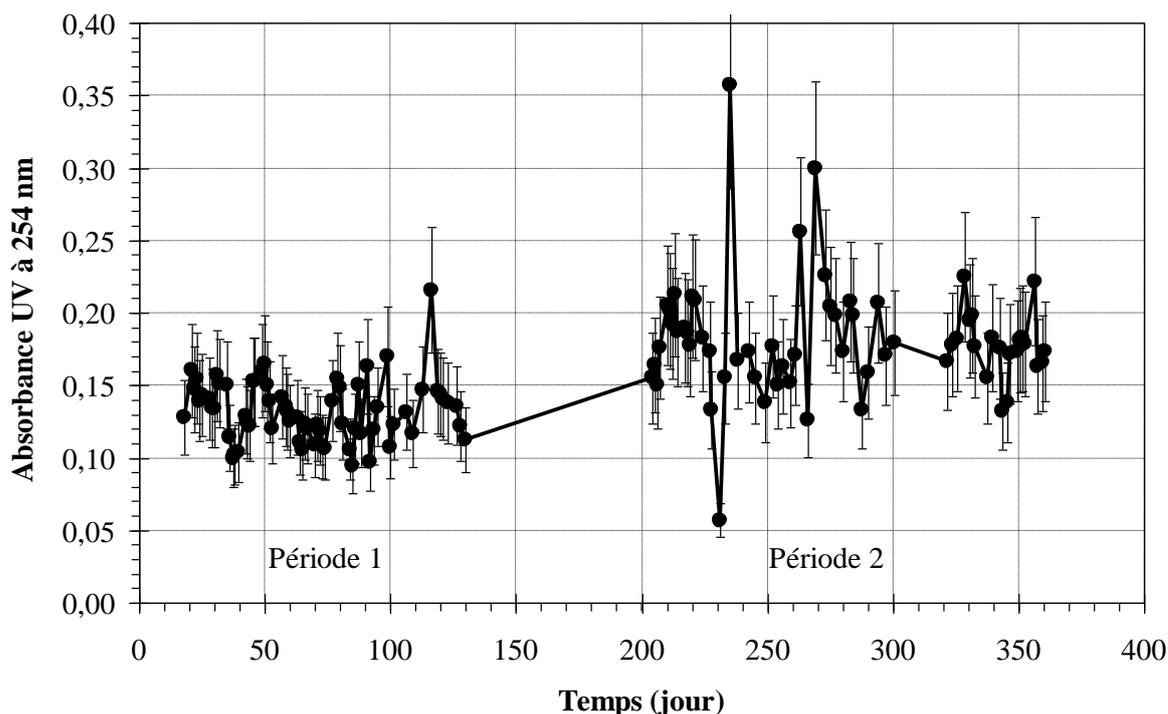


Figure IV-20 : Composition en UV 254 du perméat du BAM lors des périodes 1 et 2

De plus, les Figure IV-18, Figure IV-19 et Figure IV-20 montrent que la concentration moyenne en NPOC et en UV254 dans le perméat est plus faible en période 1 ($NPOC_{moyen} = 4,3 \text{ mg.L}^{-1}$) qu'en période 2 ($NPOC_{moyen} = 6,0 \text{ mg.L}^{-1}$). Une plus forte charge massique et un âge de boue plus faible mènent donc à une moins bonne qualité de perméat. La période 2 étant caractérisée par un flux de perméat plus important, la charge volumique moyenne en DCO est plus élevée et le temps de séjour hydraulique (TSH) plus faible. De plus, la concentration en MES varie peu quelle que soit la période (cf partie IV.1.3.1) ; la charge massique est ainsi plus élevée lors de la période 2 ($0,11 \text{ g}_{DCO} \cdot \text{g}_{MVS}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ pour la période 1 contre $0,15 \text{ g}_{DCO} \cdot \text{g}_{MVS}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$ pour la période 2). Il y a donc plus de matières organiques à dégrader par gramme de biomasse en période 2. Ces résultats ainsi que ceux en NPOC pourraient aussi correspondre à une concentration moyenne en produits microbiens solubles plus importante en période 2 ce qui est en accord avec la littérature (Barker and Stuckey, 1999, Lu et al., 2001, Rosenberger et al., 2006) qui montre des concentrations en produits microbiens solubles dans le surnageant plus fortes lorsque l'âge de boue diminue et lorsque la charge augmente.

Protéines, polysaccharides et absorbance UV

La composition du surnageant de BAM en produits microbien solubles (PMS) et leur impact sur le colmatage du BAM a fait l'objet de nombreuses études (Massé, 2004, Drews et al., 2006, Rosenberger et al., 2006). Certains de ces PMS ne sont pas retenus par la membrane du BAM et sont

donc présents dans le perméat. Massé (2004) a en effet mesuré des rétentions de protéines et de polysaccharides entre 70 et 80 % par des membranes à fibres creuses immergées. Dans le cas du couplage BAM-OI, la composition en protéines et en polysaccharides du perméat de BAM pourrait avoir un impact significatif sur le colmatage des membranes tertiaires et de NF et d'OI (Li et al., 2007, Mo et al., 2008). Nous nous sommes donc intéressés à partir du 270^{ème} jour, à la composition en protéines et polysaccharides du perméat du BAM. La Figure IV-19 présente l'évolution de ces paramètres ainsi que celle de l'absorbance des UVs à 280 nm.

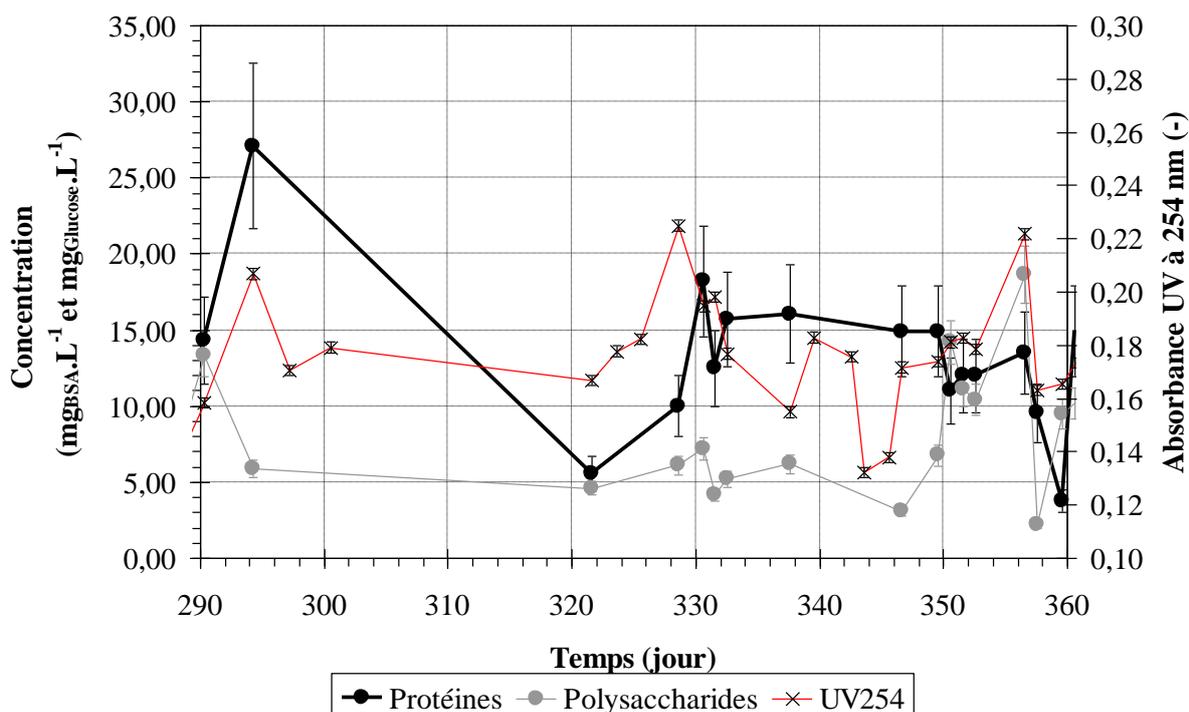


Figure IV-21 : Composition en UV 280, protéines et polysaccharides du perméat du BAM lors de la période 2

Les concentrations en protéines (courbe noire) et en polysaccharides (courbe grise) sont comprises respectivement entre 5 et 25 mg.L⁻¹ et entre 2 et 20 mg.L⁻¹ dans le perméat du BAM. Ces concentrations sont relativement faibles. Comme décrit sur Tableau IV-3 et Tableau IV-4, aucune corrélation entre protéine, polysaccharide et UV à 254 nm n'a pu être mise en évidence dans la gamme de variabilité de ces paramètres. Néanmoins, trois pics d'UV254 peuvent être observés à t égal à 294, 328 et 356 jours correspondant en parallèle à une augmentation ponctuelle des protéines ou des polysaccharides. L'indicateur UV254 (et l'UV280 qui lui est corrélé) pourrait ainsi permettre de détecter des variations de concentration en protéines comme décrit dans la littérature pour des solutions synthétiques de BSA. De plus amples études sur la corrélation entre les deux indicateurs en milieu réel sont néanmoins nécessaires car la tendance ne ressort pas clairement lors des 2 mois d'analyses effectués lors de cette étude.

Spectre de fluorescence 3d

Des analyses par fluorescence 3d ont aussi été réalisées en parallèle sur l'alimentation, la boue et le perméat du BAM dans le but de caractériser autrement les diverses matrices et de corrélérer si possible les observations de fluorescence avec certains paramètres de performance du BAM. Un objectif futur pourrait être d'acquérir des spectres in situ en ligne et en continu pour prédire le comportement du BAM. Lors de cette étude, le nombre de spectres collecté n'a cependant pas été suffisant pour réaliser ces corrélations. L'analyse des résultats a été effectuée en collaboration avec l'université Nueva de Lisboa (Portugal).

La Figure IV-22 présente le spectre d'une solution étalon de protéine (Bovine Serum Albumine, BSA) à $100 \text{ mg}_{\text{BSA}} \cdot \text{L}^{-1}$. Comme reporté dans la littérature, le maximum d'émission se situe pour un couple $\lambda_{\text{Exc}}/\lambda_{\text{Em}}$ de 280/345 nm. Cet étalon est analysé lors de chaque série d'essai pour pouvoir détecter une éventuelle dérive de l'appareil de mesure.

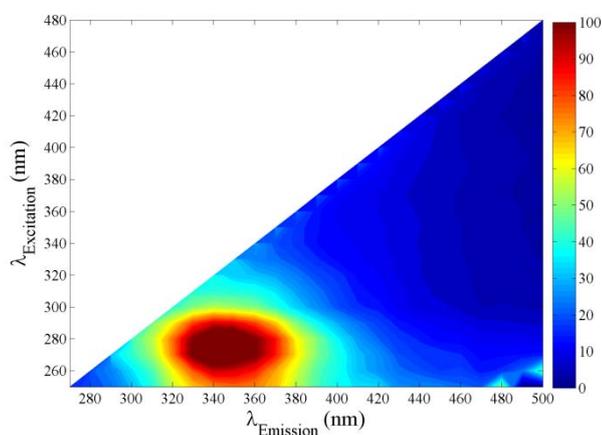


Figure IV-22 : Spectre 3d d'une solution à $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de Bovine Serum Albumine (BSA)

Les Figure IV-23, Figure IV-24 et Figure IV-25 présentent les réponses de l'alimentation, de la boue et du perméat du BAM à quatre temps correspondant à des valeurs en UV254 du perméat BAM élevées ($t=294 \text{ j}$ et $t=356 \text{ j}$) et faibles ($t=321 \text{ j}$ et $t=343 \text{ j}$) (cf Figure IV-21).

Les réponses d'émission pour le couple 280/345 montrent que la concentration en protéines dans les boues est supérieure à celle du perméat du BAM. La rétention des protéines par les membranes est donc significative. Par conséquent, les protéines apportées avec l'eau résiduaire urbaine et celles sécrétées par la biomasse s'accumulent dans le surnageant ce qui est vérifié sur les spectres puisque la réponse des boues est elle-aussi supérieure à celle de l'alimentation.

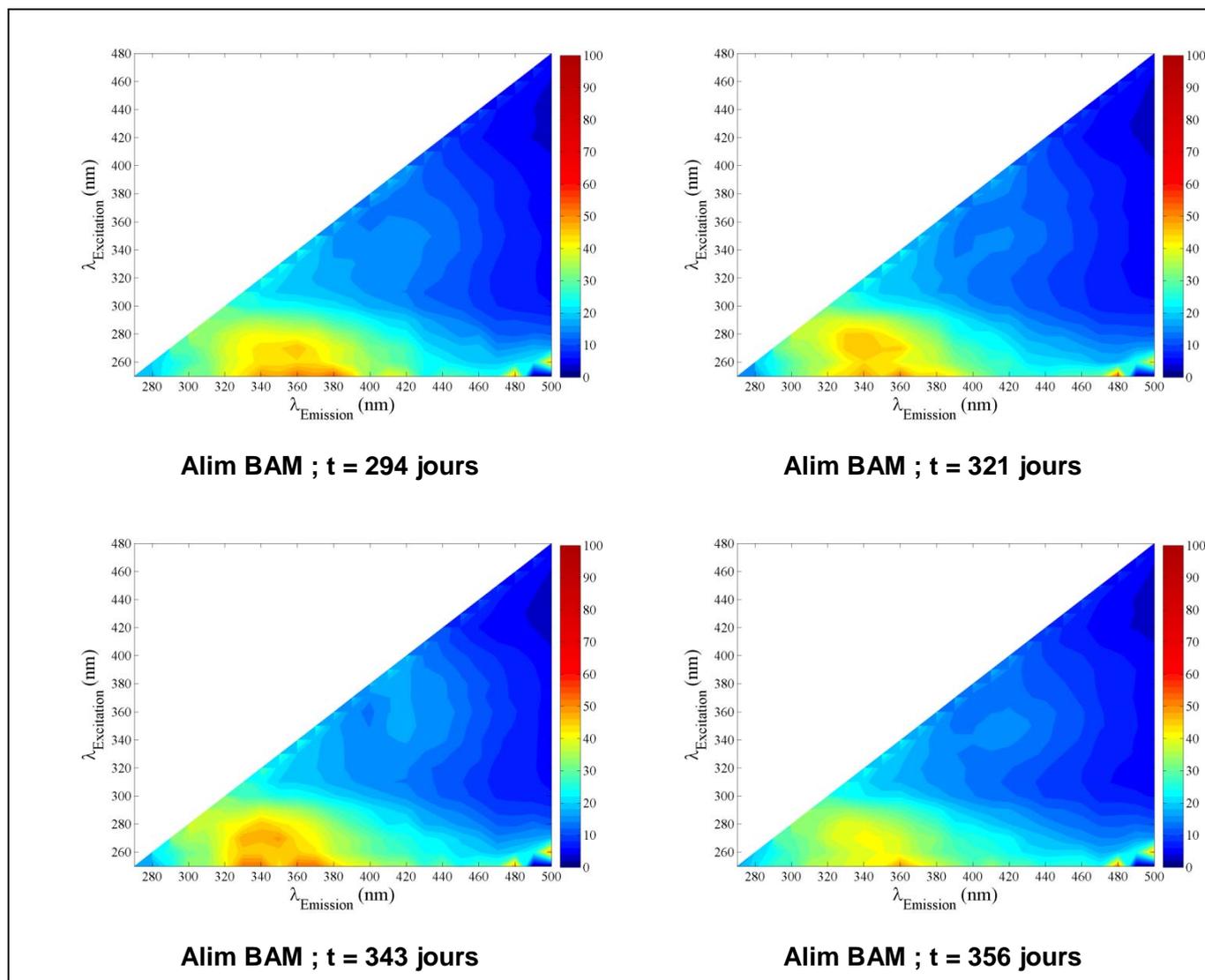
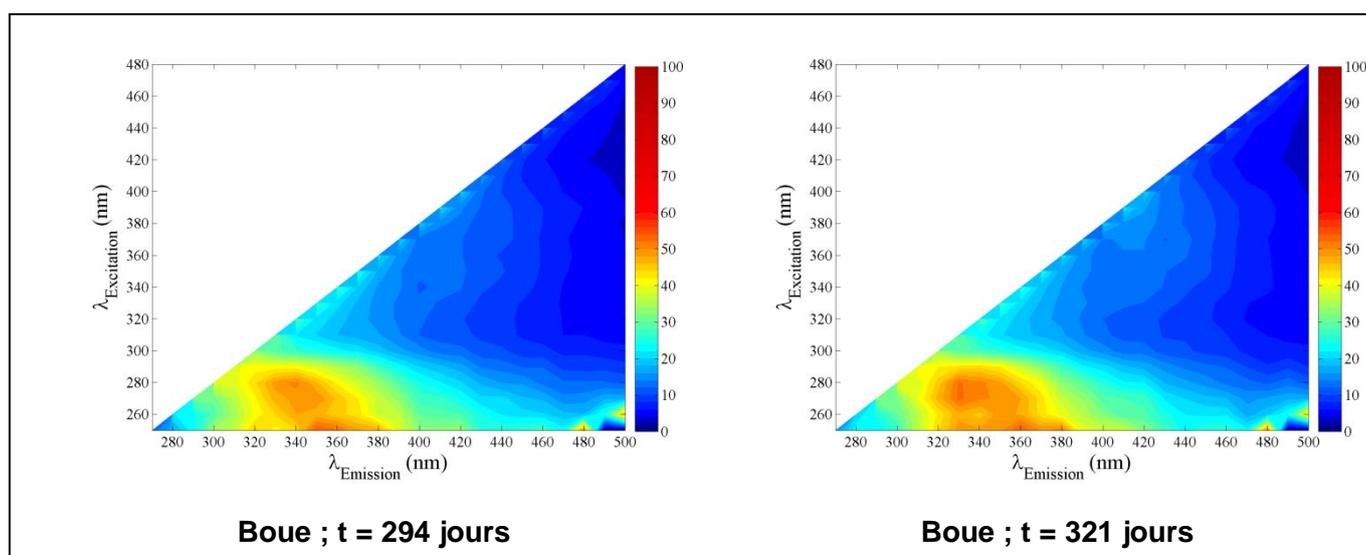


Figure IV-23 : Spectre 3d de l'alimentation du BAM à t = 294, 321, 343 et 356 jours



Le Figure IV-26 présente les valeurs d'émission du couple $\lambda_{Exc}/\lambda_{Em}$ de 280/345 nm pour les 4 dates ainsi que l'absorbance du perméat à 280 nm.

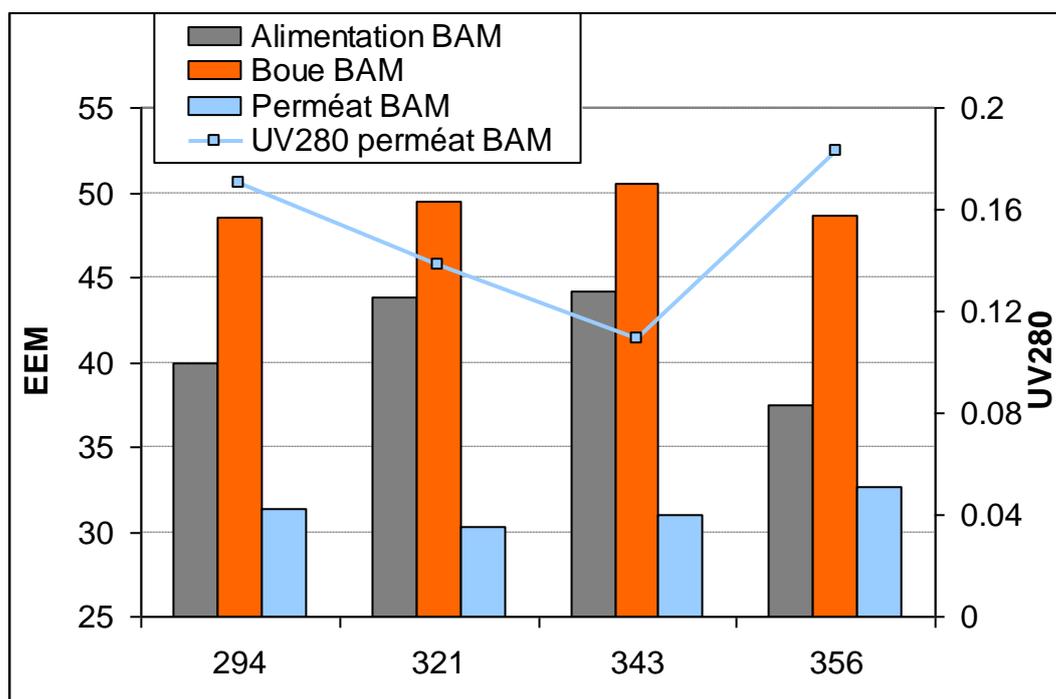


Figure IV-26 : Intensité d'émission de l'alimentation, de la boue et du perméat du BAM en fonction de la date d'analyse et des UV280

Les résultats de la Figure IV-26 montrent que des variations de forte amplitude (20%) sont observées sur l'alimentation. La réponse EEM de la boue est toujours supérieure à celle de l'alimentation, mais les protéines sont déjà fortement présentes dans l'alimentation. On peut donc considérer qu'une partie importante des protéines accumulées dans la boue pourrait provenir directement de l'eau usée.

Les évolutions de la réponse EEM de la boue sont beaucoup plus faibles que celles de l'alimentation mais la tendance est à une légère augmentation lorsque la réponse pour l'alimentation augmente.

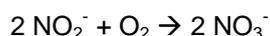
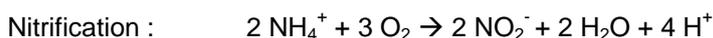
La fluorescence dans le perméat, en phase avec les UV280, est beaucoup plus faible que celle de la boue ce qui confirme la rétention des protéines par la membrane. Les variations de fluorescence sont faibles et la réponse tend à diminuer lorsque celle de la boue augmente. Ceci est difficilement explicable si ce n'est par l'état plus ou moins colmaté de la membrane, qui affecte la capacité de rétention des protéines. Ces résultats doivent cependant être tempérés du fait du peu de significativité d'une si faible variation.

IV.1.4.2 Performances d'élimination des composés azotés et phosphorés

Durant la période 1, des analyses de l'azote et du phosphore total et minéral ont été réalisées sur l'alimentation et sur le perméat. Lors de la période 2, les analyses ont été limitées à l'azote minéral et aux phosphates du perméat.

Azote

Les réactions de nitrification et de dénitrification sont présentées ci-dessous :



La Figure IV-27 présente la composition du perméat du BAM en ions ammonium et en nitrates en fonction de la charge volumique en azote total (NTK). La concentration en NH_4^+ est en dessous des limites de détection de l'appareillage analytique lors de toute la période de fonctionnement du BAM, excepté dans les premiers jours d'acclimatation et à t égal à 95 jours (panne d'aération du BAM). Le BAM permet une nitrification totale. Le rendement de l'étape de dénitrification est cependant faible puisque la concentration de nitrates observée dans le perméat du BAM est élevée. Ce phénomène peut s'expliquer par la combinaison de plusieurs phénomènes limitant la dénitrification dans la zone d'anoxie :

- un manque de DCO rapidement assimilable due au séquençage de l'alimentation. En effet la durée des phases d'alimentation de la zone d'anoxie avec de l'eau usée est minoritaire par rapport aux phases de filtration (cf chapitre 2). Or pendant ces phases la DCO facilement biodégradable apportée par l'eau usée est recirculée dans le système, et donc diluée et préférentiellement utilisée en aérobie.
- un apport d'oxygène, provenant à la fois du bassin aérobie par la recirculation, et de l'atmosphère par transfert de surface par l'agitateur. L'importance du transfert d'oxygène par la surface a été mise en évidence lors de la période 2. A t = 244 jours, le système d'agitation de la zone d'anoxie a été changé tout en conservant la même vitesse d'agitation. Cette modification a causé une nette augmentation de la concentration en nitrates dans le perméat (Figure IV-27). A t = 272 jours, la vitesse d'agitation a été réduite, ce qui a entraîné une augmentation du rendement de dénitrification.
- un temps de séjour hydraulique trop faible dans la zone d'anoxie. Il était égal en moyenne à 0,72 h pour la période 1 et de 0,65 h pour la période 2, alors que 1 à 2 h sont généralement préconisées.

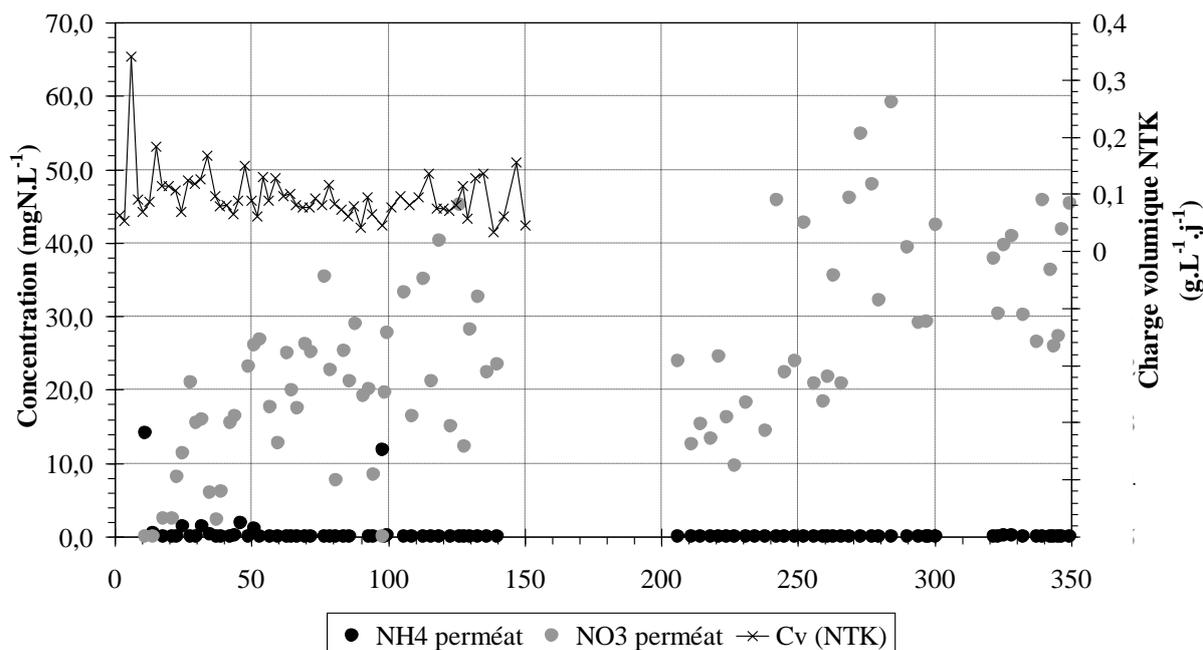


Figure IV-27 : Composition en NH_4^+ et NO_3^- du perméat du BAM en fonction de la charge volumique en NTK et du temps de fonctionnement du BAM lors de la période 1 et 2

La performance de dénitrification a un impact sur la concentration en nitrates mais aussi sur le pH du perméat (cf Figure IV-2). En effet, les réactions mises en jeu montrent que la nitrification abaisse le pH en produisant des H^+ et inversement pour la dénitrification. Un faible rendement de dénitrification comme celui de la période comprise entre les 244^{ème} et 272^{ème} jours cause donc une diminution de pH à des valeurs proches de 6.

Dans l'optique d'un couplage du procédé BAM avec un traitement tertiaire, un pH inférieur à 6,5 permet de réduire fortement le colmatage inorganique des membranes d'osmose comme démontré dans le chapitre 3. Par conséquent l'étape de nitrification aurait un effet positif en abaissant le pH et en éliminant les ions NH_4^+ qui peuvent précipiter sous forme de struvite en présence de magnésium et de phosphate. Inversement l'étape de dénitrification, en augmentant le pH du perméat, causerait une surconsommation d'acide lors de l'étape de régulation du pH du traitement tertiaire. Il serait nécessaire dans ce cas de figure de recirculer le rétentat d'osmose inverse en tête de station pour éviter un relargage important de nitrates en milieu naturel.

Phosphore

La Figure IV-28 présente l'évolution des concentrations en phosphore total de l'alimentation et du perméat pour la période 1 et en phosphate du perméat pour les périodes 1 et 2. Le phosphore total de l'alimentation est supérieur à celui du perméat. La différence correspond au phosphore assimilé dans la boue. Ce terme englobe la fraction de phosphate utilisée pour la croissance de la biomasse et une fraction de phosphore organique non biodégradable fixée dans les floccs.

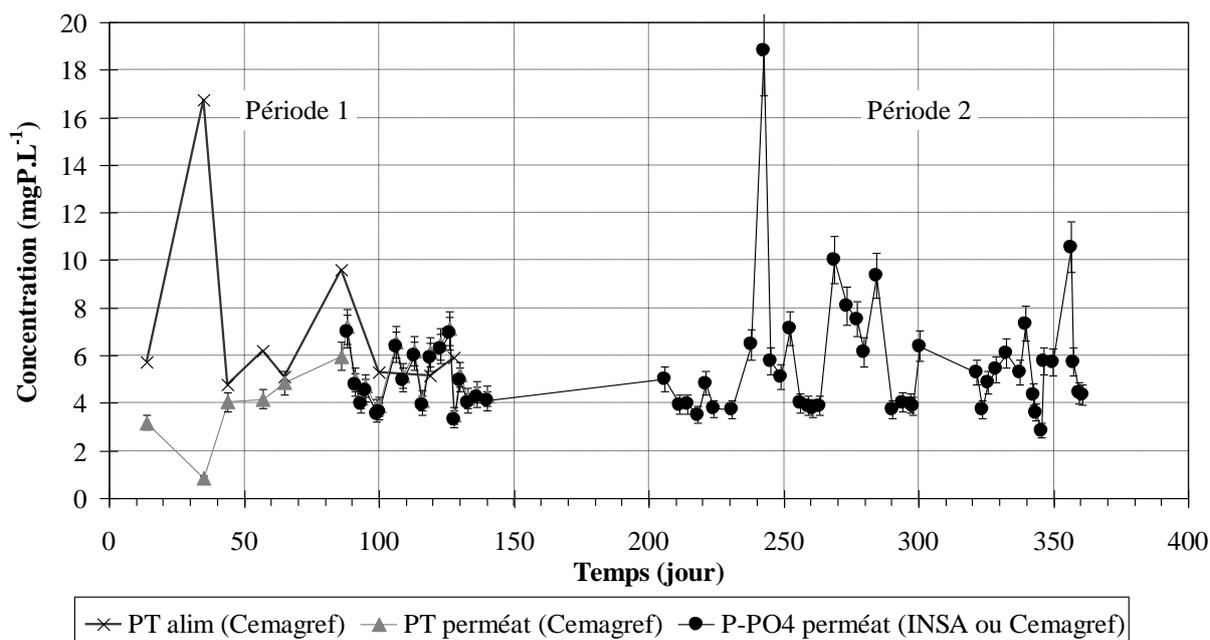


Figure IV-28 : Concentration en Phosphore total et Phosphate de l'alimentation et du perméat du BAM en fonction du temps de fonctionnement (Période 1 et 2)

Le phosphore du perméat se trouve très majoritairement sous forme de phosphates. Le phosphore organique (différence entre PT et P-PO₄) ne représente qu'environ 0,2 mg/L. Par conséquent tout le phosphore organique apporté par l'alimentation est soit retenu dans la boue soit hydrolysé en phosphate au sein du BAM.

Les concentrations en phosphates dans le perméat du BAM ont varié entre 4 et 10 mgP.L⁻¹. Seul un pic est observé à t=235 jours. Ce pic de phosphore est dû à un arrêt de l'agitation qui a eu pour conséquence de faire passer la boue en phase endogène au niveau de la zone anoxie. Cette phase a probablement causé une lyse de la biomasse et donc un relargage de phosphore, d'azote et de matière organique. L'azote et la matière organique ont pu être dégradés en zone aérobie mais le phosphore n'a probablement pas été suffisamment assimilé ce qui explique le pic au niveau du perméat.

De plus, quelles que soient les concentrations en phosphate, elles sont supérieures à celles imposées dans les rejets de STEP en zones sensibles à l'eutrophisation, qui doivent être inférieures à 1 ou 2 mgP.L⁻¹ (Arrêté du 22 juin 2007). En effet, la configuration du BAM ne permet pas de réaliser une déphosphatation biologique et aucun ajout de sel de fer ou d'aluminium n'a été réalisé pour précipiter les phosphates. Le chapitre 3 a montré cependant que la concentration en phosphates de l'alimentation du procédé tertiaire est un point important à contrôler pour éviter la formation de précipités de phosphate de calcium et de ses dérivés. L'impact des procédés de déphosphatation sur les performances du procédé tertiaire pourrait donc être une piste intéressante pour de futures études d'optimisation du couplage procédé secondaire-procédé tertiaire.

Composition du perméat en ions inorganiques

Le Tableau IV-5 présente la moyenne des concentrations en cations et anions sur les deux périodes de fonctionnement du BAM. La variation des concentrations en phosphate, nitrate et ammonium ont été décrites plus en détail dans les paragraphes précédents puisque leurs concentrations dans le perméat dépendent de l'activité de la biomasse et donc des paramètres de fonctionnement du bioréacteur.

	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	P-PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	N-NO ₃ ³⁻	Cl ⁻	N-NH ₄ ⁴⁺
Moyenne (mg/L)	73,0	7,7	16,4	63,6	5,2	61,7	24,9	50,0	0,5
Ecart type (mg/L)	6,3	1,2	4,5	9,5	3,4	9,3	13,0	9,1	2,3
Coefficient de Variation (%)	8,6	15,5	27,4	14,9	65,4	15,1	52,2	18,2	460

Tableau IV-5 : Concentration moyenne en cations et anions du perméat du BAM

IV.1.5 Etude du colmatage de la membrane du BAM lors des différentes périodes de fonctionnement.

Comme décrit dans le chapitre 2, le BAM a fonctionné à flux constant avec des cycles de filtration et de relaxation (alimentation). La période 1 est caractérisée par un flux net de $12,9 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ et un flux instantané de $17,3 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ contre respectivement 19,4 et $25,9 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ pour la période 2. Cette partie étudie donc l'influence des conditions opératoires du BAM sur ses performances de filtration en termes de colmatage. Dans le cas d'une filtration à flux constant, le colmatage est caractérisé par une augmentation de la pression transmembranaire (PTM) au cours du temps. La PTM étant liée à la perméabilité de la membrane par la loi des résistances en série, l'évolution de la perméabilité au cours du temps sera analysée ici en corrélant ces observations avec les caractéristiques de la boue et les rétentions présentées dans les parties IV.1.2 et IV.1.4.

IV.1.5.1 Période 1

La Figure IV-29 présente l'évolution de la perméabilité à 20°C et de la PTM de la membrane plane immergée du BAM en fonction respectivement du volume filtré et du temps. Trois étapes distinctes sont observées sur cette figure.

Entre les points A et B, une chute de perméabilité importante est observée résultant en une augmentation de la PTM d'une valeur moyenne de $0,0019 \text{ bar.j}^{-1}$. Ensuite, entre B et C, après 50 jours de fonctionnement, la perméabilité se stabilise autour de $200 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Enfin, entre C et D, après 4 mois de fonctionnement, la perméabilité chute de nouveau mais cette fois avec une forte augmentation de la PTM de $0,0068 \text{ bar.j}^{-1}$.

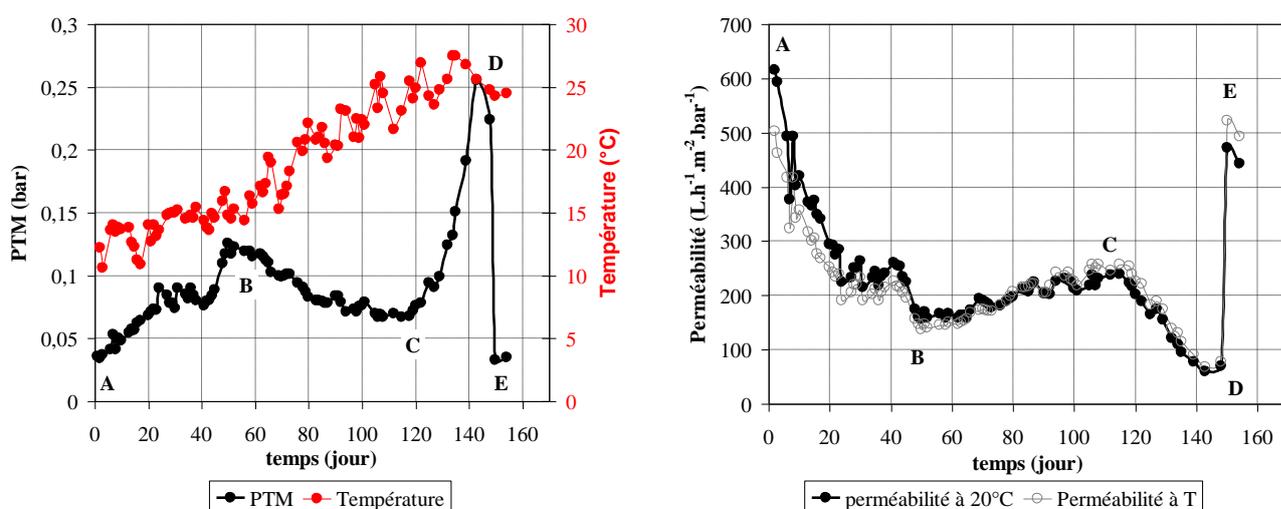


Figure IV-29 : Evolution de la perméabilité de la membrane du BAM et de la PTM en fonction du temps durant la période 1 (Flux net égal à $12,9 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$)

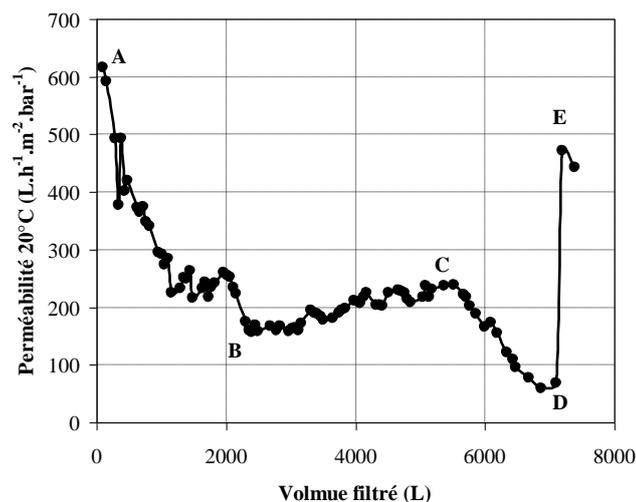


Figure IV-30 : Evolution de la perméabilité de la membrane du BAM en fonction du volume filtré durant la période 1 (Flux net égal à $12,9 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$)

Entre A et B, la chute de flux peut s'expliquer par l'accumulation de particules et de macromolécules transférées à la surface de la membrane par convection. Un dépôt et/ou un colmatage interne (par les macromolécules) se forment causant une résistance additionnelle au flux de perméat. Au cours de la filtration, les interactions entre particules, macromolécules et cations peuvent causer une diminution de la porosité du dépôt ce qui devrait se traduire par une augmentation des rétentions en soluté. C'est effectivement ce qui est observé lors de cette expérience. La Figure IV-18 montre une augmentation de la rétention en NPOC durant les 50 premiers jours de filtration correspondant justement à cette période de forte augmentation de PTM entre les points A et B.

A partir du point B, la stabilisation provisoire de la perméabilité pourrait s'expliquer par une baisse ou une stabilisation de la concentration en MES (cf Figure IV-8) et en EPS dans la phase liquide et donc du flux convectif de matière vers la surface de la membrane. Ceci pourrait alors s'équilibrer avec le flux de rétrodiffusion causant ainsi une stabilisation de l'épaisseur du dépôt, des phénomènes de polarisation de concentration et donc de la perméabilité de la membrane. Cette période entre B et C est donc caractérisée par une stabilisation de la perméabilité et des rétentions en NPOC (Figure IV-18).

Au point C ($t = 118$ jours), la bûchée d'alimentation correspondante a été diluée avec l'effluent de sortie de station conventionnelle. La matrice d'alimentation a donc été fortement modifiée. La Figure IV-20 présentant l'évolution de la réponse en UV254 du perméat montre un pic correspondant au passage à travers la membrane d'une concentration inhabituelle de molécules absorbant les UVs à 254 nm telles que pourraient l'être les protéines. Cette surconcentration pourrait donc être due à une augmentation de la concentration en protéines dans le surnageant (et donc à plus faible échelle dans le perméat) pouvant alors induire une modification de la structure et de la compressibilité du dépôt voire à terme la formation d'un gel de protéines à la surface de la membrane. Cette dérive brutale de la PTM, après une période durant laquelle elle était lente, a aussi été observée lors d'autres études (Le-Clech et al (2003), Massé et al (2004), Rosenberger et al (2006) et Ognier et al (2002)). Massé a

proposé l'hypothèse que la restructuration du dépôt par les protéines et la formation d'un gel de protéines étaient responsables de ce phénomène.

Enfin un premier rinçage et un premier nettoyage à l'éponge de la membrane ont été réalisés au point D après cinq mois de fonctionnement ce qui a permis de récupérer 76% de la perméabilité initiale. Après 5 mois de filtration, dans ces conditions opératoires, trois quart du colmatage est donc dû à la présence d'un dépôt en surface, et/ou d'un gel de molécules organiques qui peuvent en partie être éliminés par un nettoyage mécanique de la membrane. La part de colmatage irréversible par ce mode de lavage est causée par le colmatage interne par adsorption et par certains dépôts fortement adhérents tels certains biofilms.

IV.1.5.2 Période 2

La Figure IV-31 présente l'évolution de la perméabilité à 20°C de la membrane plane immergée du BAM au cours du temps lors de la période 2.

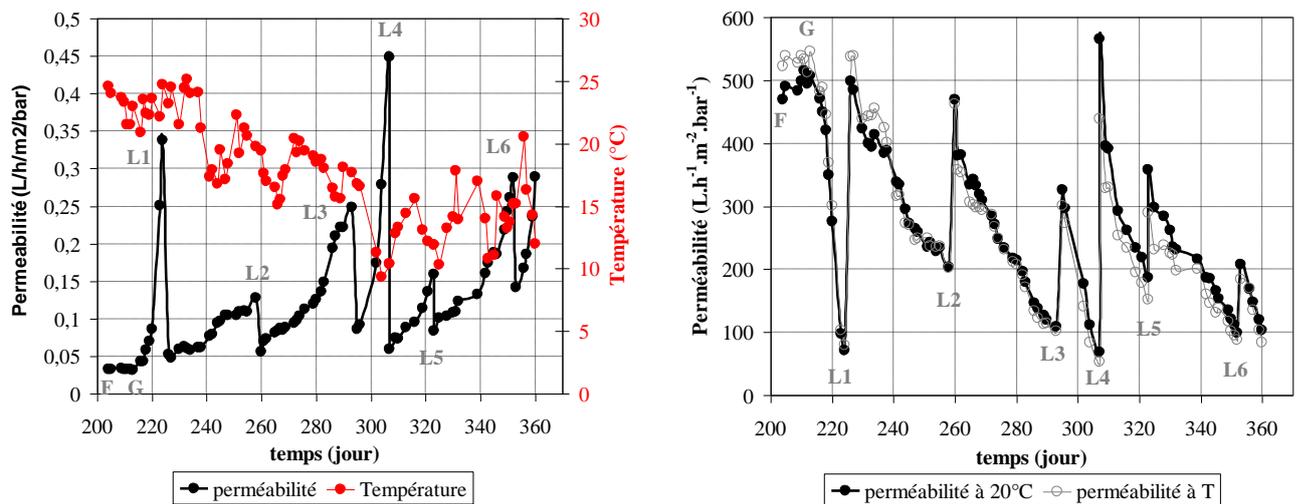


Figure IV-31 : Evolution de la perméabilité de la membrane du BAM et de la PTM en fonction du temps lors de la période 2 (Flux net égal à $19,4 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$)

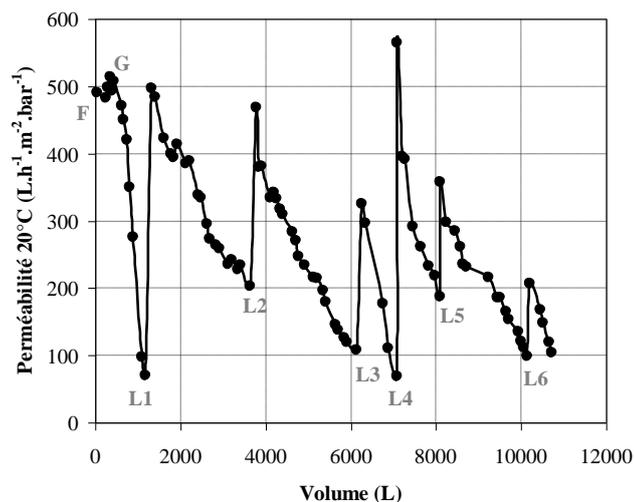


Figure IV-32 : Evolution de la perméabilité de la membrane du BAM en fonction du volume filtré lors de la période 2 (Flux net égal à $19,4 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$)

Le flux net a été augmenté de $12,4$ à $19,4 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ au point G. Ceci a provoqué une forte chute de perméabilité de 500 à $100 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$. De fréquents lavages et nettoyages à l'éponge (notés L1 à L6) ont été ensuite effectués pour maintenir un flux de $19,4 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ sur toute la période de fonctionnement. Néanmoins une baisse d'efficacité des lavages manuels est observée entre L1 et L3. En L4, un rétrolavage au chlore a été réalisé ce qui a permis de récupérer totalement la perméabilité de la membrane. Par la suite, la part du colmatage irréversible après nettoyage s'est accentuée jusqu'à l'arrêt de l'installation après 5 mois d'expérience.

Lors de la période 2, aucune relation n'a pu être mise en évidence entre la concentration en composés organiques et inorganiques du perméat et le colmatage. Les analyses réalisées sur le surnageant de la boue sont trop peu nombreuses pour conclure.

Cependant la comparaison des périodes 1 et 2 permet d'aboutir à deux constatations :

- La filtration d'un volume cumulé de $7\ 000 \text{ L}$ de perméat a nécessité 4 lavages pendant la période 2 et seulement 1 lavage pendant la période 1.
- Le COT moyen du perméat (hors pics exceptionnels) était de $4,7 \text{ mg/L}$ pendant la période 1 et de $6,2 \text{ mg/L}$ pendant la période 2.

On peut donc supposer que la première cause de l'intensification du colmatage pendant la période 2 est l'augmentation du flux net de matière vers la membrane, causée par l'augmentation du débit de filtration et/ou par l'augmentation de la concentration en matière organique colmatante de la boue.

IV.1.6 Conclusion

Le bioréacteur à membranes utilisé permet d'abattre fortement la DCO avec plus de 90% de rendement et les MES (100%) quelles que soient les conditions opératoires testées. De plus les variations de charge à traiter ont très peu d'impact sur la qualité du perméat. Néanmoins à plus fort âge de boue et à plus faible charge (période 1), le perméat présente des concentrations plus faibles en matières organiques (carbone organique, UV280). Ces conditions causent aussi un colmatage des membranes du BAM moins important, qui a requis un seul lavage durant 5 mois de fonctionnement lors de la période 1 contre six lors de la période 2. Une concentration plus importante en produits microbiens solubles dans le surnageant à plus faible âge de boue et à plus forte charge pourrait expliquer ces différences de colmatage.

IV.2 Comportement de la filière OI

Cette partie traite des performances du traitement tertiaire et plus précisément de la membrane osm-ESPA d'Hydranautics (cf chapitre 3) en termes de rétention et de colmatage lors de la filtration en continu du perméat du BAM installé sur la station d'épuration de Portet sur Garonne. Les caractéristiques de l'effluent d'alimentation de l'OI (perméat BAM) ont été décrites dans la partie IV.1.4. Durant la période 1 de fonctionnement du BAM, des tests de mise au point du couplage, à court terme, ont été réalisés et ont permis de sélectionner les paramètres optimaux de fonctionnement du couplage BAM-OI (chapitre 3). Durant la période 2, après stabilisation des performances du bioréacteur à membranes, le couplage à long terme avec l'OI a pu être réalisé en fixant la pression transmembranaire à 6 bars, le facteur de réduction volumique à 3 (productivité 66%) et la vitesse de circulation à $0,17 \text{ m.s}^{-1}$. Le pH de l'alimentation de l'unité d'OI a été régulé entre 6,0 et 6,5 pour la période de temps comprise entre t égal à 237 et 320 jours. Par la suite, jusqu'à la fin de l'expérience, le pH a été fixé à 5,0-5,5 ($320 < t < 360$ jours).

Dans un premier temps, les performances de rétention du pilote d'OI seront étudiées puis une attention toute particulière sera portée sur l'intensité et la caractérisation du colmatage de l'OI lors de cette période.

IV.2.1 Performances de rétentions du procédé d'OI à long terme

Les Figure IV-33, Figure IV-34 et Figure IV-35 présentent respectivement les rétentions des molécules organiques (NPOC et UV254), des cations et des anions par le procédé d'OI pendant toute la période de couplage avec le BAM. Les rétentions calculées sont des rétentions observées en prenant en compte la composition du perméat d'OI et celle du rétentat (échantillon prélevé au niveau de la purge de la boucle de recirculation).

Les rétentions en NPOC et en molécules absorbant les UVs à 254 nm sont supérieures à 95% lors de toute la période de filtration. La valeur moyenne de carbone organique dans le perméat est égale à $0,32 \text{ mg.L}^{-1}$ (écart type = $0,13 \text{ mg.L}^{-1}$). Les Figure IV-34 et Figure IV-35 montrent des rétentions supérieures à 98% pour les ions bi et trivalents alors que les ions monovalents ont des rétentions comprises entre 80 et 100%. Parmi les ions monovalents, le nitrate et le potassium présentent des rétentions plus faibles que les chlorures et le sodium ce qui est en accord avec l'étude de Yoon et al (Yoon et al., 2009). De plus, une diminution des rétentions est observée à partir de t égal à 320 jours lorsque le pH est abaissé à des valeurs proche de 5. Comme décrit dans le chapitre 3, plus le pH baisse, moins la membrane est électro-négative et donc moins les rétentions en molécules chargées sont grandes ce qui explique le phénomène observé lors de cette expérience.

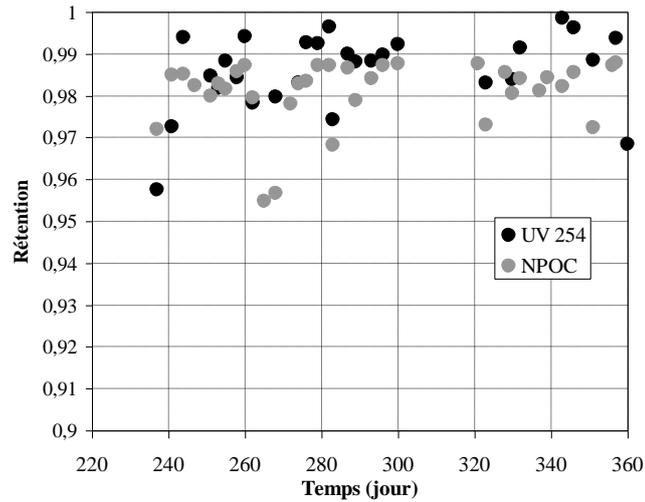


Figure IV-33 : Rétentions du carbone organique (NPOC) et des UV254 par la membrane osm-ESPA (incertitudes +/- 0,005 pour le NPOC et +/- 0,01 pour l'UV254)

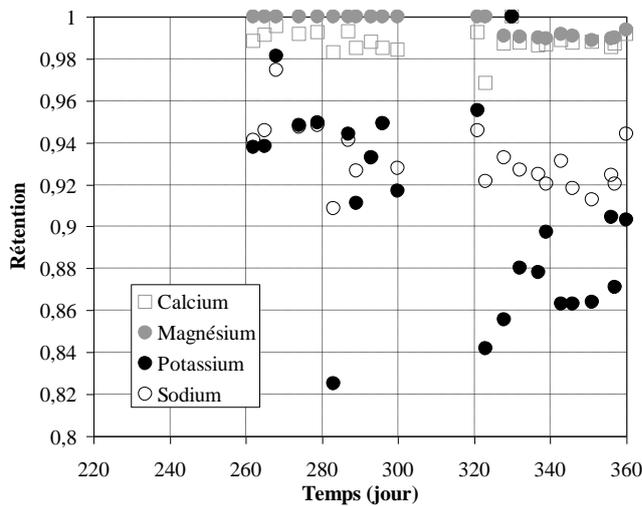


Figure IV-34 : Rétentions des cations par la membrane osm-ESPA (incertitude +/- 0,02)

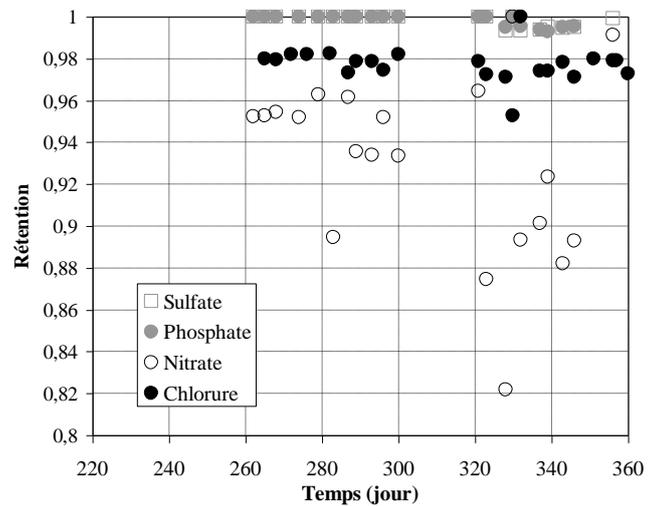


Figure IV-35 : Rétentions des anions par la membrane osm-ESPA (incertitude +/- 0,02)

Le tableau suivant synthétise les résultats obtenus en termes de qualité du rétentat et d'eau produite (perméat d'OI) sur toute la période de filtration

		Ca ²⁺ (mg.L ⁻¹)	Mg ²⁺ (mg.L ⁻¹)	K ⁺ (mg.L ⁻¹)	Na ⁺ (mg.L ⁻¹)	P- PO ₄ ³⁻ (mg.L ⁻¹)	SO ₄ ²⁻ (mg.L ⁻¹)	N- NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	Cl ⁻ (mg.L ⁻¹)	NPOC (mg.L ⁻¹)
Rétentat	Moyenne	213	22	42	163	15	167	82	265	17
	Ecart type	35	3	7	18	5	12	26	50	2
Perméat	Moyenne	2,61	0,08	4,09	11,05	0,03	0,39	6,98	6,04	0,33
	Ecart type	1,00	0,11	1,96	2,75	0,05	0,58	4,03	2,55	0,13

Tableau IV-6 : Concentration moyenne en cations, anions et NPOC du perméat du BAM

IV.2.2 Impact de composition du perméat BAM sur le colmatage de l'OI

Le tableau suivant présente la qualité du perméat BAM qui a été filtré par l'OI (égal à l'alimentation de l'OI) lors de la période 1 et lors de la période 2. L'effluent filtré lors de la période 2 présente une concentration en COT 50% plus élevée qu'en période 1.

	COT (mg.L ⁻¹)	UV254 (-)	Ca ²⁺ (mg.L ⁻¹)	Mg ²⁺ (mg.L ⁻¹)	P-PO ₄ ³⁻ (mg.L ⁻¹)	N-NO ₃ ⁻ (mg.L ⁻¹)	N-NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)
Période 1	4.7	0.132	63.5	8.1	4.1	23.4	0
Période 2	6.2	0.177	73.0	7.7	5.2	24.9	0

Tableau IV-7 : Composition de l'alimentation d'OI, sortie BAM en périodes 1 et 2

La Figure IV-36 présente la chute de flux de perméat d'OI occasionnée par les perméats de BAM de la période 1 et 2 présentés dans le tableau ci-dessus pour les mêmes PTM, FRV et pH. Une chute de flux plus importante est observée lors de la période 2, soit avec l'effluent le plus chargé en COT. Les conditions de fonctionnement du BAM à flux de perméat et charge plus élevés ainsi qu'un TSH et un TSB plus faible ont donc eu pour conséquences un perméat de BAM de moins bonne qualité qui a causé un colmatage plus important de la membrane d'OI.

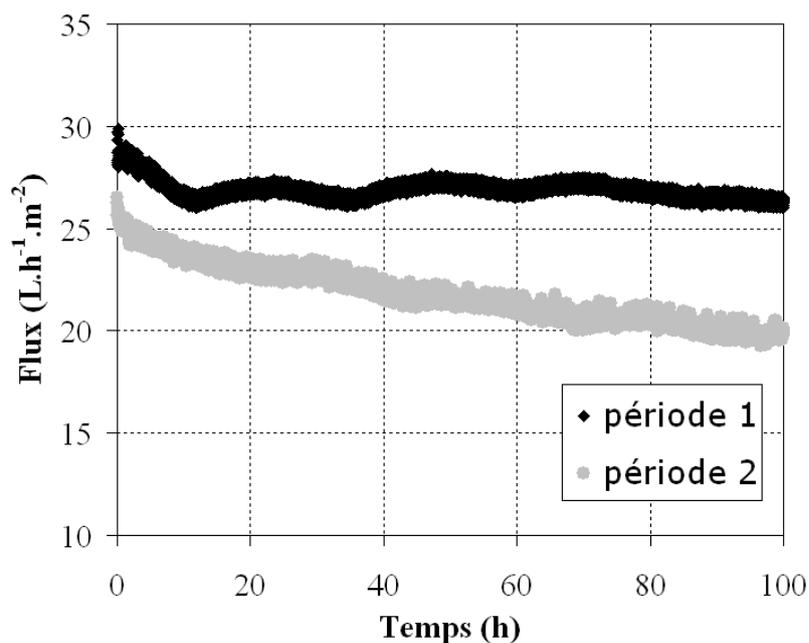


Figure IV-36 : Evolution du flux de perméat de la membrane osm-ESPA lors du couplage à long terme avec le BAM. PTM = 6 bars, FRV = 3, $v = 0,15 \text{ m.s}^{-1}$, $5,5 < \text{pH} < 6,5$

IV.2.3 Colmatage de la membrane d'OI à long terme

La Figure IV-37 présente l'évolution de la perméabilité de la membrane osm-ESPA lors de la filtration du perméat du BAM à une PTM de 6 bars et un FRV de 3. Durant les premiers jours d'expérience, une chute importante de perméabilité est observée. Elle est due lors des premières heures à la montée en concentration dans la boucle de recirculation d'un facteur de concentration de 1 à 3 entraînant une hausse du gradient de pression osmotique. A t égal à 4 jours, une forte concentration de 19 mg/L de P-PO_4^{3-} est observée dans le perméat BAM avec pour conséquence une forte chute de flux du procédé d'OI. Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu dans le chapitre précédent sur le rôle prépondérant de la précipitation de phosphate de calcium sur le colmatage du procédé tertiaire dans une filière de réutilisation des eaux usées. Par la suite, la baisse de la concentration en phosphate dans le perméat du BAM couplé à la régulation de pH entre 5,5 et 6,5 a permis une chute lente et linéaire de la perméabilité durant les 120 jours d'expériences. Quelques hausses de perméabilité à t égal à 280 et 293 correspondent à des fortes baisses de pH. Lorsque le pH revient à des valeurs supérieures à 5,5, la perméabilité retrouve sa valeur d'avant le pic de pH. La valeur finale de la perméabilité au bout de 4 mois d'expérience est alors égale à environ 50% de la perméabilité initiale.

La seule régulation de pH (aucune utilisation d'agent antitarte) à des valeurs inférieures à 6,5 a donc permis de faire fonctionner le couplage BAM-OI pendant près de 4 mois sans qu'aucune opération de maintenance ne soit réalisée quelle que soit la composition du perméat du BAM.

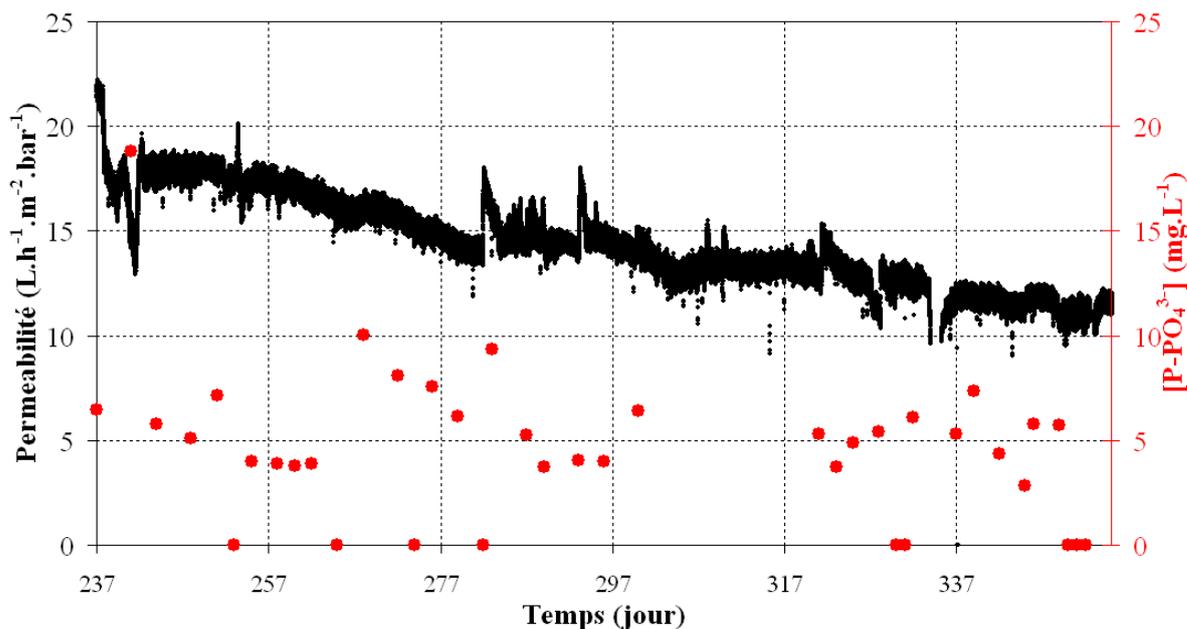


Figure IV-37 : Evolution de la perméabilité (à 20°C) de la membrane osm-ESPA lors du couplage à long terme avec le BAM. PTM = 6 bars, FRV = 3, $v = 0,15 \text{ m.s}^{-1}$ en fonction de la concentration en P-PO_4^{3-} (pH compris entre 6,0 et 6,5 pour la période de t égal à 237 et 320 jours puis le pH a été fixé à 5,0-5,5 ($320 < t < 360$ jours)).

Le Tableau IV-8 synthétise les résultats obtenus avec les différents lavages réalisés

Nettoyage réalisée	Perméabilité à 20°C ($\text{L.h}^{-1}.\text{m}^2.\text{bar}^{-1}$)	%total de gain depuis le premier lavage/perte de perméabilité	% par rapport à LP_0
Membrane neuve	4,7	-	-
Membrane colmatée à la fin de l'expérience	Perméabilité avec effluent réel = 1,60	-	34%
	Perméabilité à l'eau ultrapure = 2,41	-	51%
+ nettoyage par frottage au gant et à l'eau déminéralisée de la surface de la membrane colmatée	2,7	12%	57%
+ lavage acide	3,1	32%	67%
+ lavage basique	4,6	96%	98%

Tableau IV-8 : Impact des différents lavages réalisés sur la perméabilité de la membrane

Dans le but de mieux caractériser la structure et la composition de la couche colmatante, des échantillons de membrane ont été prélevés à la fin de l'expérience et analysés par le MEB et le détecteur EDS. Divers lavages (à l'eau, par frottage au gant, à l'acide chlorhydrique à pH2 et à la soude à pH12) ont été ensuite réalisés successivement sur le même échantillon pour évaluer leur efficacité et la réversibilité du colmatage. Enfin, des analyses complémentaires de NPOC, d'anions et de cations ont été effectuées sur les eaux de lavage pour mieux identifier la composition du dépôt.

Les différences de perméabilité observées entre la fin de l'expérience et la mesure à l'eau ultrapure sont dues à la différence de pression osmotique et de polarisation de concentration de l'effluent filtré et de l'eau ultrapure (environ égal à 1,40 bar dans le cas d'un effluent de perméat BAM à FRV=3, cf Chapitre III).

La première étape de nettoyage par frottage de la membrane au gant a permis d'enlever le dépôt de faible adhérence présent à la surface de la membrane comme le montrent les photos (a et b) et les analyses MEB (c et d) et EDS (e et f) de la Figure IV-38. D'après les analyses EDS, le dépôt est constitué de carbone, d'oxygène, et de traces de phosphore, de calcium, de silice et de chrome. La régulation de pH a donc permis de limiter la formation de dépôt à base de calcium (phosphate et carbonate de calcium, cf chapitre 3). Après le premier lavage, seules les molécules présentes dans la couche active de la membrane propre (C, O et S) sont observés ce qui signifie que toute trace de dépôt de composés inorganiques analysable par le détecteur EDS a été éliminée par cette étape de nettoyage.

Les analyses des eaux de lavage ont permis de déterminer la composition de cette couche faiblement adhérente. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV-9. Le dépôt est composé principalement de molécules organiques et de très peu d'ions. Le couplage BAM-OI avec régulation de pH engendre donc la formation d'un dépôt constitué principalement de molécules organiques et/ou de biofilm constitué de traces de molécules inorganiques (calcium notamment).

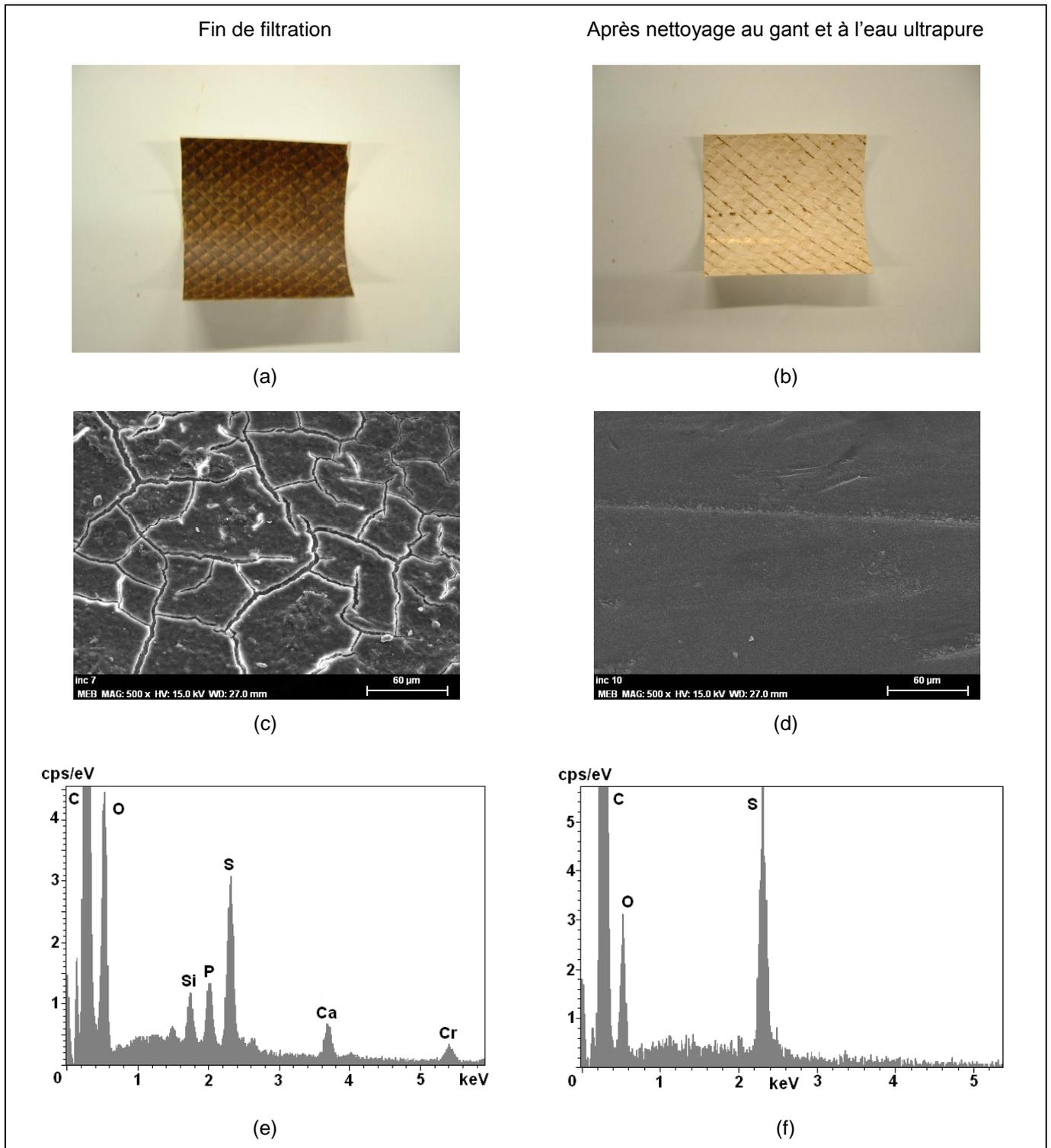


Figure IV-38 : Photos, analyses MEB (X500) et EDS de la membrane colmatée à la fin de la filtration (respectivement a, c et e) et après nettoyage au gant et à l'eau ultrapure (respectivement b, d et f)

Néanmoins, comme le montre le Tableau IV-8, seulement 12% de la perméabilité à l'eau ultrapure est récupéré après le premier nettoyage. Le dépôt résultant de la filtration de cet effluent secondaire

de BAM a donc peu d'impact sur les performances de filtration du procédé d'OI. Ce résultat a également été observé par Ogawa et al (Ogawa et al., 2009).

NPOC (mg.m ⁻²)	Cl ⁻ (mg.m ⁻²)	NO ₃ ⁻ (mg.m ⁻²)	SO ₄ ²⁻ (mg.m ⁻²)	PO ₄ ³⁻ (mg.m ⁻²)	Na ⁺ (mg.m ⁻²)	NH ₄ ⁺ (mg.m ⁻²)	K ⁺ (mg.m ⁻²)	Mg ²⁺ (mg.m ⁻²)	Ca ²⁺ (mg.m ⁻²)
460 +/- 60	1,6 +/- 0,4	u.d	2,5 +/- 0,6	0,16 +/- 0,04	7,7 +/- 1,7	0,31 +/- 0,07	2,4 +/- 0,5	3,1 +/- 0,7	30,6 +/- 6,5

Tableau IV-9 : Composition du dépôt éliminé par frotage de la membrane au gant

Le lavage acide a ensuite permis de récupérer 20 % de la chute de perméabilité contre 64 % pour le lavage basique (cf Tableau IV-8). Le lavage acide est utilisé pour éliminer principalement le colmatage inorganique. En effet, une baisse de pH permet d'augmenter la solubilité de nombreux sels et donc de dissoudre les sels précipités à la surface de la membrane. Néanmoins, selon les spectres EDS réalisés (Figure IV-38), aucun dépôt de composé inorganique n'était encore présent après la première étape de lavage. Le lavage acide a donc probablement éliminé une partie du colmatage organique. Le lavage basique a ensuite permis de désorber la matière organique résiduelle adsorbée à la surface ou à l'intérieur de la membrane. Ainsi, après les 3 lavages successifs, 98% de la perméabilité initiale a pu être récupéré.

IV.3 Conclusion

Un bioréacteur à membranes planes immergées a fonctionné pendant un an sur le site de traitement des eaux usées de Portet sur Garonne exploité par la société SAUR. Des eaux usées domestiques réelles ont ainsi été traitées suivant deux périodes de conditions opératoires distinctes. Durant la période 1, le BAM a fonctionné à flux constant ($12,9 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) en contrôlant la concentration en MES (10 g.L^{-1}). Ces conditions ont engendré un âge de boue croissant jusqu'à 80 jours. Lors de la période 2, l'âge de boue a été maintenu constant à 30 jours et le flux à $19,4 \text{ l.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

A âge de boue élevé et flux faible, le BAM a fonctionné 5 mois sans maintenance sur la membrane. Le profil de chute de flux a révélé trois étapes successives distinctes : (i) vitesse de colmatage importante due à la formation d'un dépôt, majoritairement en surface et au colmatage interne, (ii) stabilisation du flux, et (iii) chute de flux importante due à la compressibilité du dépôt par insertion de protéines. La prépondérance du colmatage par dépôt en surface est confirmée par le test par lavage à l'eau qui a montré plus de 80 % de réversibilité. Les 20 % restant peuvent être dus à l'adsorption, au colmatage interne ou à la formation d'un dépôt fortement adhérent à la surface. Lors de la période 2, l'augmentation du flux et la diminution de l'âge de boue sont responsables d'un colmatage important des membranes. De nombreux lavages à l'eau et un rétrolavage au chlore sont alors nécessaires pour maintenir le flux constant.

En plus des performances en termes de colmatage, les conditions opératoires de la période 1 ont aussi permis d'obtenir un perméat de meilleure qualité avec notamment près de 25% de carbone organique en moins. Quelle que soit la période, les indicateurs de qualité analysés sont relativement stables dans le temps et la charge massique en entrée du BAM a souvent très peu d'influence sur la qualité du perméat. Les conditions de fonctionnement appliquées lors de la période 1 paraissent donc plus favorables au couplage avec l'OI. Néanmoins, le couplage à long terme n'a pu être effectué qu'en période 2.

Lors de la période 2, le couplage du procédé d'osmose inverse au BAM a été réalisé en effectuant une régulation de pH ($\text{pH} < 6,5$) mais sans aucun ajout d'agent antitartre. Une faible chute de flux, linéaire sur toute la période de filtration, a été observée sans qu'aucune maintenance (lavages) ne soit réalisée. Comme indiqué lors des expériences à court terme (cf chapitre 3), la régulation de pH a permis de fortement limiter le développement du colmatage inorganique. Comparé aux résultats précédents qui montraient que le dépôt était responsable de 100% de la chute de flux, le dépôt formé à long terme, composé principalement de matière organique influe très peu sur la résistance de filtration (12%). Le colmatage observé est alors essentiellement dû à l'adsorption de molécules organiques à la surface de la membrane.

En termes de rétention, la membrane osm-ESPA retient très bien la matière organique et les ions bivalents. Des rétentions relativement faibles des ions monovalents sont cependant observées à un pH proche de 5.

Les faibles variations de composition du perméat BAM observé n'ont, par ailleurs, pas eu d'impact sur les performances de l'OI, ni sur les rétentions, ni sur le colmatage.

Dans le but de pouvoir faire fonctionner le couplage BAM-OI dans de bonnes conditions tout en limitant l'ajout d'additifs, il pourrait être intéressant de jouer sur le rendement de dénitrification. En effet une diminution du rendement cause une diminution du pH, ce qui pourrait être bénéfique pour l'OI. Il faudrait alors optimiser les conditions de fonctionnement pour que le taux de nitrate du perméat soit tout de même inférieur à celui préconisé par la législation.

De plus, ce pilote a fonctionné sans déphosphatation ce qui explique les fortes concentrations en phosphate observées dans le perméat du BAM. Les phosphates, comme étudié dans le chapitre 3, peuvent précipiter facilement en présence de calcium et provoquer un fort colmatage inorganique de l'OI sans régulation de pH. Il apparaît donc important d'optimiser le traitement de ces phosphates soit par voie physico-chimique, soit par voie biologique. La voie biologique paraît la plus adaptée puisque la voie physico-chimique fait appel à l'ajout de chlorure ferrique ou de sels d'aluminium, susceptibles à leur tour de précipiter au sein des modules d'OI. Inversement, l'ajout de chlorure ferrique cause une chute de pH favorable à la filtration par OI.

Chapitre V : Interactions entre micropolluants, procédé secondaire et procédé tertiaire

Les études réalisées dans les chapitres précédents ont évalué les performances de la filière BAM-OI en termes de colmatage et de rétention d'indicateurs usuels de qualité des eaux tels que la DCO, le COT, la conductivité etc...sans qu'aucun dopage en micropolluants ou en microorganismes ne soit effectué.

Les études se focalisent de nos jours sur certaines substances dangereuses, persistantes, bioaccumulables qui peuvent provoquer une intoxication des organismes affectés en perturbant certaines fonctions vitales pouvant aller jusqu'à la mort. Les agents actifs provenant de l'industrie pharmaceutique (PhAC), les perturbateurs endocriniens (EDC), les pesticides, les hydrocarbures aromatiques polycycliques et les métaux sont les principales cibles de la recherche sur le traitement des eaux usées. Ces molécules ne sont pas totalement retenues par les procédés secondaires ainsi que le montrent les études réalisées dans le cadre du projet ANR Ampère et du projet Européen Poséidon. En sortie de procédé secondaire, les micropolluants sont rarement présents en grande quantité (de l'ordre de quelques dizaines de ng.L^{-1} , jusqu'à $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ (DEHP, AMPA)) et ne causent pas d'effets immédiats sur la santé mais leur caractère rémanent devrait obliger à réduire leur quantité, voire à les éradiquer. Dans le cadre de la réutilisation des eaux usées domestiques, il est donc nécessaire, pour atteindre à la fois les limites prescrites par la directive cadre européenne portant sur les rejets en milieu naturel (Décision n°2455/2001/CE du 20 novembre 2001) et/ou celles de la production d'eau potable (arrêté du 11 janvier 2007 du code de la santé publique), d'utiliser un procédé tertiaire tel que l'osmose inverse ou la nanofiltration. Ce chapitre a donc pour objectif d'étudier les interactions entre micropolluants, micro-organismes et le couplage procédé secondaire – procédé tertiaire.

Dans un premier temps, les interactions entre micropolluants, microorganismes et les membranes d'OI et de NF seront étudiées. Un intérêt tout particulier sera porté sur la filtration de solutions à très faible concentration en micropolluants en interaction avec une matrice d'effluent secondaire réelle (cf chapitre bibliographie).

Deuxièmement, les capacités de rétention de toute la filière BAM-OI seront analysées à partir du pilote mis en place sur la station des eaux usées domestiques de Portet sur Garonne.

Enfin, l'objectif de la dernière partie est d'étudier l'impact d'un pic de micropolluant créé délibérément et de manière contrôlée dans l'alimentation en eaux usées domestiques sur les performances du couplage BAM-OI. En effet, des études (Avella et al., 2010, Delgado et al., 2009, Lesage, 2005) ont montré qu'un dopage en molécules toxiques ou inhibitrices peut engendrer un relargage de produits microbiens solubles et en conséquence un colmatage important des membranes du traitement secondaire. Ces résultats ont cependant été obtenus lors de dopages à des concentrations élevées sur de longues périodes caractéristiques du traitement des effluents industriels ou hospitaliers. Dans le cadre de la réutilisation des eaux usées, de fortes augmentations de la concentration en micropolluants peuvent avoir lieu mais seulement de façon momentanée suite à un relargage accidentel ou criminel dans le réseau d'eaux usées.

V.1 Description des micropolluants et microorganismes sélectionnés

Les micropolluants et microorganismes ont été utilisés pour doper les solutions lors de filtration avec la cellule batch (métaux, HAPs, pesticides, phages MS2, E. Coli) et injectés en tête du couplage BAM-OI (médicaments, pesticides, solvants)

V.1.1 Micropolluants

V.1.1.1 Les indicateurs inorganiques

Quatre métaux ont été sélectionnés. Le Cadmium, le Nickel, le Plomb et le Chrome. Ils sont tous suivis dans le cadre du contrôle réglementaire et sanitaire des eaux en France. Le Cadmium, le Nickel et le Plomb font aussi partie des 33 substances prioritaires de l'annexe X de la directive cadre européenne.

V.1.1.2 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (ou HAP) étudiés dans le cadre de ce projet sont présentés dans le Tableau V-1. La présence des HAPs dans les eaux est en grande partie due à la combustion de bois et de charbon dans les secteurs résidentiel et tertiaire. D'autres rejets importants sont dus au transport automobile (surtout diesel) et à l'industrie (raffineries, dépôts d'hydrocarbures, cokerie et métallurgie, traitement des déchets, industrie du caoutchouc, chimie, etc.). Cette contamination des eaux a lieu par le biais du ruissellement d'eaux en provenance de zones urbaines ou industrielles ou par celui de dépôts atmosphériques. D'autres sources de présence dans les eaux sont les rejets industriels directement dans les eaux (les huiles usagées par exemple). Ces sources nombreuses et variées sont à l'origine d'une présence assez importante de HAPs dans l'environnement, à la fois dans les eaux (surtout dans les sédiments et les matières en suspension) et dans les sols.

	Formule brute	Masse moléculaire (g/mol)
Benzo[a]pyrène	C ₂₀ H ₁₂	252
Benzo[b]fluoranthène	C ₂₀ H ₁₂	252
Benzo[ghi]pérylène	C ₂₂ H ₁₂	276
Benzo[k]fluoranthène	C ₂₀ H ₁₂	252
Indéno[1,2,3-cd]pyrène	C ₂₂ H ₁₂	276

Tableau V-1 : Hydrocarbures aromatiques polycycliques étudiés

V.1.1.3 Les pesticides

Dans le cadre des essais sur cellule batch et pilote, les triazines et urées ainsi que leurs métabolites les plus usuels ont été retenus. Ces molécules sont présentées dans le Tableau V-2 avec leur formule brute, leur masse moléculaire et leur hydrophobicité (Log Kow). Les log Kow ont été collectés à partir du logiciel « LOGKOW/KOWWIN Program » de la société SRC.

Les triazines sont des herbicides organo-azotés apparus lors des années cinquante dans le domaine de l'agriculture. Elles font partie des plus anciennes familles de pesticides et des plus utilisées pour les molécules encore autorisées. Bien que certaines aient été interdites plus ou moins récemment (en France, l'usage de l'atrazine est interdit depuis 2001 et celui de la terbutylazine depuis 2003) ou que d'autres soient en voie de l'être (en France, les traitements à base de Diuron ne seront plus autorisés d'ici la fin de l'année 2008), les niveaux de contamination de certaines eaux restent élevés du fait de la rémanence de ces produits, notamment dans les sols.

Pesticides	Formule brute	Masse moléculaire (g/mol)	Log Kow *
Atrazine	$C_8H_{14}ClN_5$	216	2,82
Diuron	$C_9H_{10}Cl_2N_2O$	233	2,67
Isoproturon	$C_{12}H_{18}N_2O$	233	2,84
Simazine	$C_7H_{12}ClN_5$	202	2,40
Carbendazine	$C_9H_9N_3O_2$	191	1,55
Chlortoluron	$C_{10}H_{13}ClN_2O$	213	2,58
Cyanazine	$C_9H_{13}ClN_6$	241	2,51
Linuron	$C_9H_{10}Cl_2N_2O_2$	249	2,91
Metamitron	$C_{10}H_{10}N_4O$	202	1,44
Metazachlore	$C_{14}H_{16}ClN_3O$	278	2,38
Methabenzthiazuron	$C_{10}H_{11}N_3OS$	221	2,65
Metobromuron	$C_9H_{11}BrN_2O_2$	259	2,51
Metolachlore	$C_{15}H_{22}ClNO_2$	284	3,24
Metribuzine	$C_8H_{14}N_4OS$	214	1,49
Monolinuron	$C_9H_{11}ClN_2O_2$	215	2,26
Monuron	$C_9H_{11}N_2OCl$	199	2,03
Neburon	$C_{12}H_{16}Cl_2N_2O$	275	4,15
Norflurazon	$C_{12}H_9ClF_3N_3O$	303	2,19
Propazine	$C_9H_{16}ClN_5$	230	3,24
Terbutryn	$C_{10}H_{19}N_5S$	241	3,77
Terbutylazine	$C_9H_{16}ClN_5$	230	3,27
1,34 Chlorophenylurea	$C_7H_6Cl_2N_2O$	205	2,00
Atrazine hydroxy	$C_8H_{15}N_5O$	197	2,09
Atrazine-déséthyl DEA	$C_6H_{10}ClN_5$	188	1,78
Atrazine-desisopropyl DIA	$C_5H_8ClN_5$	174	1,39
Terbutylazine-deséthyl	$C_7H_{12}ClN_5$	202	**
Terbutylazine-hydroxy	$C_9H_{17}ClN_5O$	247	**
Diflufenicanil	$C_{19}H_{11}F_5N_2O_2$	394	3,53
Epoxyconazole	$C_{17}H_{13}ClFN_3O$	330	**
Pentachlorophénol	C_6HCl_5O	266	4.74

Tableau V-2 : Pesticides étudiés et pentachlorophénol

V.1.1.4 Les résidus médicamenteux

Les médicaments sélectionnés sont répertoriés ci-dessous. Ils ont été injectés en tête du pilote BAM-OI.

Médicament	Classe thérapeutique	Formule	Masse moléculaire (g/mol)
Acide salicylique	Analgésique	C ₇ H ₆ O ₃	138
Bromazépan	Antidépresseur	C ₁₄ H ₁₀ BrN ₃ O	316
Ibuprofène	Anti-inflammatoire	C ₁₃ H ₁₈ O ₂	206
carbamazépine	Antiépileptique	C ₁₅ H ₁₂ N ₂ O	236
paracétamol	Anti-inflammatoire	C ₈ H ₉ NO ₂	151
amoxicilline	Antibiotique	C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₅ S	365

Tableau V-3 : Médicaments étudiés

V.1.2 Microorganismes

V.1.2.1 Les bactéries

Toutes les bactéries qui peuvent vivre dans l'intestin se retrouvent en forte concentration dans les eaux usées, en entrée de station d'épuration. Parmi ces bactéries, certaines sont pathogènes et susceptibles de provoquer des infections.

Afin de détecter la contamination fécale, et donc la présence de ces bactéries, les normes proposent souvent un suivi des E. Coli. En effet, Escherichia Coli est une bactérie présente chez tous les humains et normalement non pathogène. Du fait de sa présence chez les humains et de sa faible multiplication dans les eaux, cette bactérie est un indicateur très pertinent de la contamination fécale et donc du niveau d'épuration des eaux. Le suivi (analyse dans l'alimentation et dans le perméat) des coliformes a aussi été réalisé. Ce suivi permet de détecter une plus vaste famille de bactéries et apporter des indications quant à la qualité microbiologique des eaux épurées. De plus des contrôles d'efficacité de désinfection peuvent être réalisés par un suivi de la flore totale (22 et 36°C). Cette analyse permet de détecter toutes formes de bactéries sans cependant les identifier.

V.1.2.2 Les virus

Le risque viral n'est jamais pris en compte dans les paramètres définis par les normes de réutilisation des eaux, probablement en raison de la difficulté des mesures. Pourtant les virus présentent un risque important pour la santé humaine. Ce sont des pathogènes de petite taille (environ 10⁻⁹ m), mille fois plus petits qu'une bactérie (environ 10⁻⁶ m).

Lors des phases de test, le suivi des phages MS2 dont les caractéristiques physiques sont proches de celles des virus (en taille et en charge ; Dow et al 1998), a pu permettre d'évaluer la qualité de filtration de particules biologiques de petite taille par une membrane de filtration tertiaire. La production de phage est aisée et permet un dosage simple et non dangereux.

V.2 Interactions entre micropolluants, microorganismes et procédé tertiaire de nanofiltration et d'osmose inverse

Dans le but d'étudier les capacités de rétention en micropolluants et microorganismes par les membranes d'OI et de NF, des filtrations de solutions synthétiques sont réalisées.

Les membranes nano-NF90 et osm-ESPA ont été sélectionnées pour cette étude suite aux résultats présentés au chapitre 3. Les filtrations ont été réalisées sur la cellule de filtration batch à une pression constante de 8 bars et répétées chacune trois fois. Les coliformes, les phages MS2, 5 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs), des métaux et des pesticides ont été choisis en accord avec la liste de substances prioritaires définie par la directive cadre européenne. Les concentrations en micropolluants et microorganismes des solutions d'alimentation (au début de la filtration) sont présentées sur le Tableau V-4. Les dopages sont alors réalisés soit dans une matrice d'eau ultrapure (NF et OI), soit dans une matrice d'effluent secondaire de BAM (perméat du BAM du Bono ;seulement dans le cas de l'OI) dans le but d'étudier l'impact de l'interaction entre les micropolluants et la matrice réelle sur les performances des membranes tertiaires.

Micropolluants et microorganismes	HAPs	Pesticides + Pentachlorophenol	Cadmium	Chrome, Nickel, Plomb	Phage MS2	Coliforme
Concentrations visées	1 µg/L chacun	1 µg/L chacun	50 µg/L	500 µg/L chacun	$2,5 \cdot 10^8$ pfu/mL	$2,5 \cdot 10^5$ cfu/mL

Tableau V-4 : Concentrations visées lors des dopages en micropolluants et microorganismes

Cette étude décrit donc premièrement les capacités de rétention en micropolluants et microorganismes des membranes sélectionnées selon la matrice filtrée. Deuxièmement l'impact de la présence de micropolluants et de microorganismes sur les performances des membranes en termes de colmatage est analysé.

V.2.1 Capacité de rétention des micropolluants et microorganismes par les membranes nano-NF90 et osm-ESPA

Toutes les capacités de rétention présentées dans cette partie ont été calculées à partir de la concentration de l'alimentation au début de la filtration et de la concentration moyenne du perméat (l'ensemble du perméat est collecté pendant toute la durée de la filtration) lors des trois répétitions réalisées dans les mêmes conditions selon l'équation V-1. Ces rétentions sous-estiment donc les rétentions réelles puisqu'elles ne prennent en compte ni le gradient de polarisation de concentration, ni l'augmentation du FRV lors de la filtration. Le volume filtré est de 450 mL (FRV égal à 10) pour une durée de filtration moyenne de 3 heures.

$$\bar{R} = 1 - \frac{\bar{C}_p}{C_0} \quad \text{équation V-1}$$

Avec

\bar{R} Capacité de rétention apparente d'un soluté par rapport à une membrane donnée (-)

C_0 Concentration en soluté de la solution d'alimentation ($\mu\text{g.L}^{-1}$)

\bar{C}_p Concentration moyenne des perméats des trois filtrations réalisées dans les mêmes conditions ($\mu\text{g.L}^{-1}$)

V.2.1.1 Performances de rétention des métaux

La Figure IV-10 présente les capacités de rétention par NF et OI de quatre métaux (le cadmium, le plomb, le chrome et le nickel) au sein de matrices d'eau ultrapure et de perméat de BAM.

Pour une matrice d'eau ultrapure, une rétention de 96 à 100 % est obtenue par la nano-NF90, quel que soit le métal filtré. L'osm-ESPA présente des rétentions légèrement inférieures, comprises entre 92 et 97%, ce qui est en accord avec l'étude de Ozaki et al (Ozaki et al., 2002) qui montre que la filtration par OI de solutions de concentrations inférieures à 50 mg.L^{-1} de NaCl ne permet pas d'obtenir des rétentions supérieures à 95 % en sels. Il émet l'hypothèse qu'à plus fortes concentrations, les répulsions entre molécules chargées sont plus importantes et permettent de meilleures rétentions.

De plus, la différence observée entre NF et OI peut s'expliquer par le plus faible potentiel zêta de la couche active de la membrane de NF (-14,2 mV à pH7) par rapport à la membrane d'OI (-7,7 mV). Ceci favorise les répulsions électrostatiques entre molécules chargées et la surface de la membrane et donc les rétentions.

La filtration par la membrane osm-ESPA du perméat de BAM (Le Bono) dopé permet d'obtenir des concentrations en métaux dans le perméat d'OI en dessous des limites de détection de l'appareillage analytique. De plus fortes rétentions sont donc observées avec la matrice de perméat de BAM qu'avec celle d'eau ultrapure. Les attractions électrostatiques entre la matière organique chargée négativement à pH neutre (acides humiques par exemple) et les métaux pourraient alors contribuer à former des complexes mieux retenus par la membrane d'OI.

De plus la présence de calcium et de magnésium dans le perméat de BAM du Bono à des concentrations respectives de 25,0 et 9,8 mg.L⁻¹ ne paraît pas causer une diminution des rétentions. Par contre, Ozaki et al (2002) et Yoon et al (2009) ont observé, avec des effluents synthétiques de calcium, de magnésium et de métaux, une baisse du potentiel zêta de la surface de la membrane en présence de calcium et magnésium causant une chute des rétentions des métaux. Les phénomènes observés pour des effluents réels sont donc plus complexes.

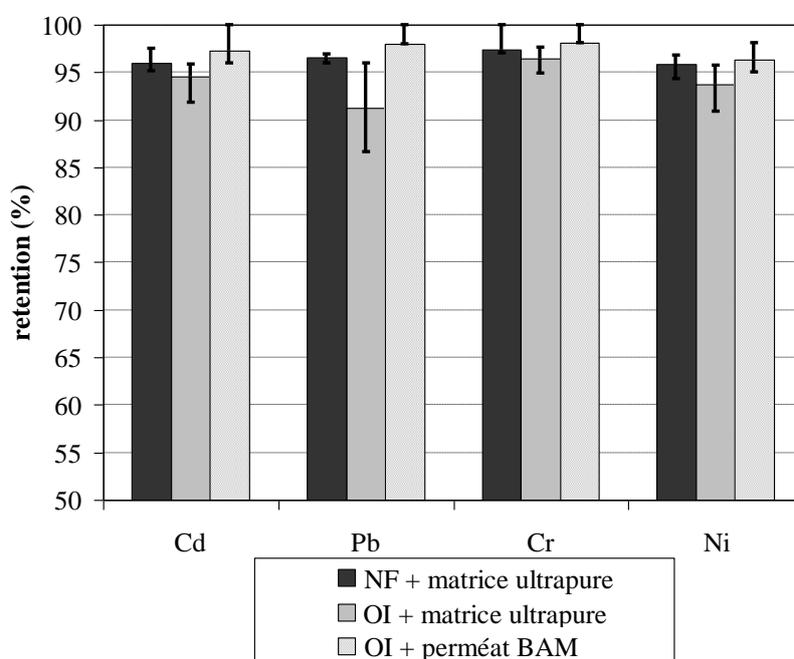


Figure V-1 : Capacités de rétention des métaux par la NF (nano-NF90) et l'OI (osm-ESPA) pour les matrices d'eau ultrapure et de perméat BAM à pH7; Concentrations de l'alimentation : 50 µg.L⁻¹ pour le cadmium, 500 µg.L⁻¹ pour le plomb, le chrome et le nickel (PTM = 8 bars)

V.2.1.2 Performances de rétention de molécules organiques (pesticides et HAPs)

Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs)

Cinq HAPs ont été testés lors de cette étude : le benzo(a)pyrène, le benzo(b)fluoranthène, le benzo(g,h,i)perylène, le benzo(k)fluoranthène et le indeno(1,2,3-cd)pyrène. Lors des six filtrations de solutions d'eau ultrapure et de perméat de BAM dopées, la concentration en HAPs du perméat est toujours inférieure aux limites de détection de l'appareillage analytique. La rétention de ces composés est donc considérée ici comme totale. Du fait de leurs structures principalement composées de cycles

aromatiques, les HAPs sont des molécules peu flexibles qui sont alors facilement retenues par les membranes de NF et d'OI par exclusion stérique. Ces résultats sont en accord avec les fortes rétentions des molécules absorbant les UVs à 254 nm (telles que le sont les HAPs) observées dans les chapitres précédents.

Pesticides et perturbateurs endocriniens

La Figure V-2 et le Tableau V-5 présentent les rétentions de pesticides et du pentachlorophénol (perturbateur endocrinien) ainsi que leur concentration dans le perméat après filtration de solutions d'eau ultrapure dopées à environ 1 µg.L⁻¹. Pour les composés dont la concentration dans le perméat est inférieure à la LQ, le taux de rétention a été fixé égal à 1 - LQ/C_{alim}. La membrane d'OI (osm-ESPA) présente des rétentions supérieures à celles de la NF (nano-NF90). Pour l'OI, seules deux molécules présentent des taux de rétention inférieurs à 60 % : l'hydroxy-terbutylazine (36%) et le 1,3,4-chlorophényl-urée (55%). Dans le cas de la NF, cinq molécules sont rejetées à moins de 60% : la carbendazine (20%), le déséthyl-atrazine (43%), le déisopropyl-atrazine (51%), le monuron (54%) et le 1,3,4-chlorophényl-urée (56%).

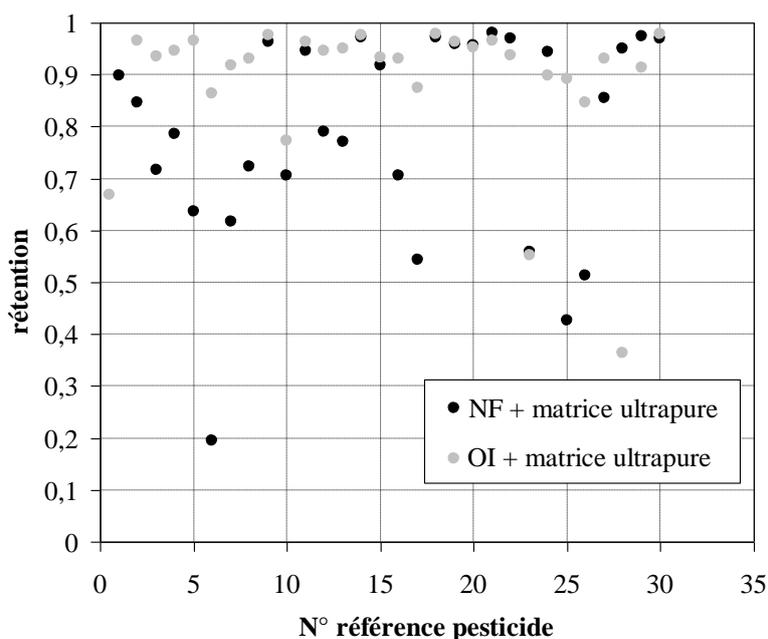


Figure V-2 : Capacités de rétention des pesticides par la NF (nano-NF90) et l'OI (osm-ESPA) dans la matrice eau ultrapure à pH 7; les références des pesticides sont listées dans le Tableau V-5

Les Figure V-3 et Figure V-4 présentent les rétentions des membranes de NF et d'OI respectivement en fonction de l'hydrophobicité et de la masse molaire des solutés filtrés (cf Tableau V-2). Dans le cas de la nanofiltration, pour la plupart des solutés, plus la masse molaire et l'hydrophobicité des composés sont grandes, meilleures sont les rétentions. Cette tendance est vérifiée sur l'OI mais est moins nette du faite des fortes rétentions observées sur toute la gamme étudiée. La carbendazine, le déséthyl-atrazine, le déisopropyl-atrazine, le monuron et le 1,3,4-

chlorophényl-urée sont, parmi les molécules testées, celles qui présentent la plus faible masse molaire et/ou hydrophobicité ($\log K_{ow}$). Elles sont par conséquent les moins bien rejetées.

Tableau V-5 : Capacités de rétention des micropolluants organiques et qualité du perméat obtenu par OI et NF en fonction de la matrice

Réf	Micropolluants	Concentration de l'alimentation			Concentration des perméats de NF et d'OI et retentions dans matrice eau ultrapure				Concentrations des perméats d'OI et retentions dans matrice perméat BAM	
		Matrice eau ultrapure (ng/L)		Matrice perméat BAM (ng/L)	Rétention (%)		Concentration (ng/L)		Rétention (%)	Concentration (ng/L)
		NF	OI		NF	OI	NF	OI		
1	Pentachlorophenol	418	505	1041	90	67	43	166	>98	<20
2	Atrazine	848	887	824	85	96	130	31	>97	<20
3	Diuron	1153	306	1026	72	>93	326	<20	>98	<20
4	Isoproturon	1305	520	926	79	94	280	28	97	26
5	Simazine	736	960	777	64	96	267	34	96	32
6	Carbendazine	826	977	1026	20	86	665	133	97	29
7	Chlortoluron	700	487	1026	62	92	268	40	97	29
8	Cyanazine	869	1068	993	78	93	187	73	97	25
9	Linuron	1106	854	980	93	>97	77	<20	>97	<20
10	Metamitron	624	661	851	29	73	441	107	92	62
11	Metazachlore	1332	854	915	96	>96	55	<20	>97	<20
12	Methabenzthiazuron	882	165	995	79	94	184	23	>97	<20
13	Metobromuron	884	510	990	77	>93	203	<20	>98	<20
14	Métolachlore	739	544	915	>97	>97	<20	<20	>97	<20
15	Metribuzine	857	664	1103	88	93	101	45	96	37
16	Monolinuron	821	287	1058	68	90	264	27	97	23
17	Monuron	687	640	860	48	87	355	80	95	40
18	Neburon	719	930	822	>97	>97	<20	<20	>97	<20
19	Norflurazon	785	529	1205	95	>96	38	<20	>98	<20
20	Propazine	640	426	803	94	>95	35	<20	>97	<20
21	Terbutryn	1068	585	776	>98	>96	<20	<20	>97	<20
22	Terbutylazine	649	317	734	96	>93	27	<20	>97	<20
23	1,34 Chlorophenylurea	917	346	936	56	55	405	155	88	108
24	Atrazine hydroxy	366	945	457	84	90	59	96	>95	<20
25	Atrazine-desethyl (DEA)	1223	730	775	26.8	89	895	79	94	47
26	Atrazine-desisopropyl (DIA)	1059	599	736	39	84	644	92	90	68
27	Terbutylazine-desethyl	791	612	733	80	93	158	42	95	30
28	Terbutylazine-hydroxy	1019	218	736	96	36	42	138	95	34
29	Diflufenicanil	756	233	1052	>97	>91	<20	<20	>98	<20
30	Epoxyconazole	658	920	1027	>97	>97	<20	<20	>98	<20

Ces résultats sont cohérents avec ceux décrits dans la littérature (Bellona et al., 2004, Nghiem et al., 2004, Ozaki and Li, 2002) qui ont montré que l'hydrophobicité et la masse molaire des molécules organiques sont des paramètres clés pour leur rétention par les membranes de NF et d'OI. La tendance observée dans la littérature principalement avec des résidus médicamenteux peut donc être étendue à la filtration de solutions de plusieurs pesticides à de faibles concentrations.

Néanmoins, les rétentions par OI de l'hydroxy-tertbutylazine et du pentachlorophénol, du fait de leur plus grande masse molaire et/ou hydrophobicité, devraient être supérieures à respectivement 37% et 67%. Ces résultats illustrent la complexité des interactions entre un soluté et la surface de la membrane et donc la difficulté de prévoir la rétention d'un composé donné.

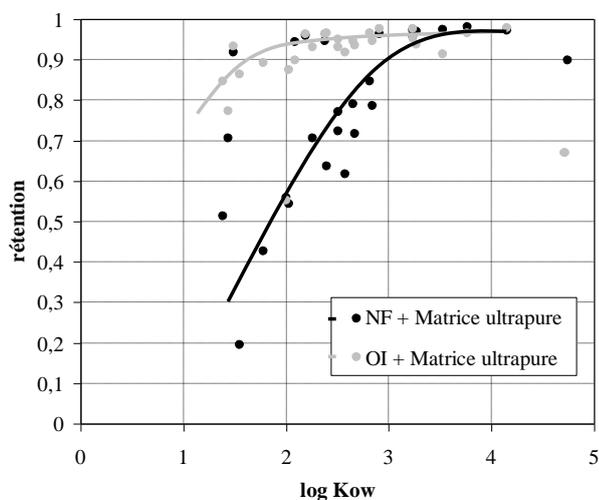


Figure V-3 : Capacités de rétention des pesticides par la NF (nano-NF90) et l'OI (osm-ESPA) dans la matrice eau ultrapure en fonction de leur hydrophobicité à pH 7 (PTM = 8 bars)

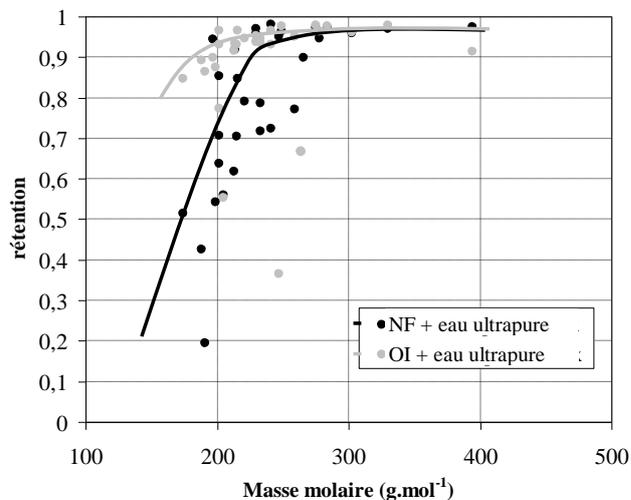


Figure V-4 : Capacités de rétention des pesticides par la NF (nano-NF90) et l'OI (osm-ESPA) dans la matrice eau ultrapure en fonction de leur masse molaire à pH 7 (PTM = 8 bars)

La Figure V-5 et le Tableau V-2 présentent les rétentions en pesticides et en pentachlorophénol de la membrane osm-ESPA lors de la filtration d'une matrice d'eau ultrapure et de perméat de BAM. Les rétentions lors de la filtration de la matrice de perméat de BAM sont pour tous les solutés testés supérieures à celles obtenues avec la matrice d'eau ultrapure. Les interactions entre les pesticides et la matrice de perméat de BAM et notamment leur adsorption sur la matière organique de l'effluent réel permettraient donc de plus fortes rétentions. Cette étude souligne donc l'importance de quantifier les rétentions en présence de matrices réelles complexes. La question qui se pose à terme et qui n'est pas traitée dans cette étude est d'analyser le devenir des micropolluants dans les boues.

Malgré ces interactions, la metamitron, le 1,3,4 chlorophenylurée et la DIA présentent toujours des rétentions relativement basses (proches ou inférieures à 90%) du fait de leur faible hydrophobicité et/ou masse molaire.

Les interactions avec la matrice réelle permettent de fortement augmenter les rétentions et d'atténuer l'impact de l'hydrophobicité et de la masse molaire du soluté sans toutefois permettre des

réentions totales. Ces résultats ont été également observés dans des études récentes de Kimura et al (2009), Plakas et al (2009) et Schäfer et al (2010). Ils ont en effet montré l'impact bénéfique d'une matrice de composés organiques synthétiques (acides humiques, tensioactifs, cellulose) ou réelle sur les réentions de perturbateurs endocriniens, de triazines et de produits pharmaceutiques.

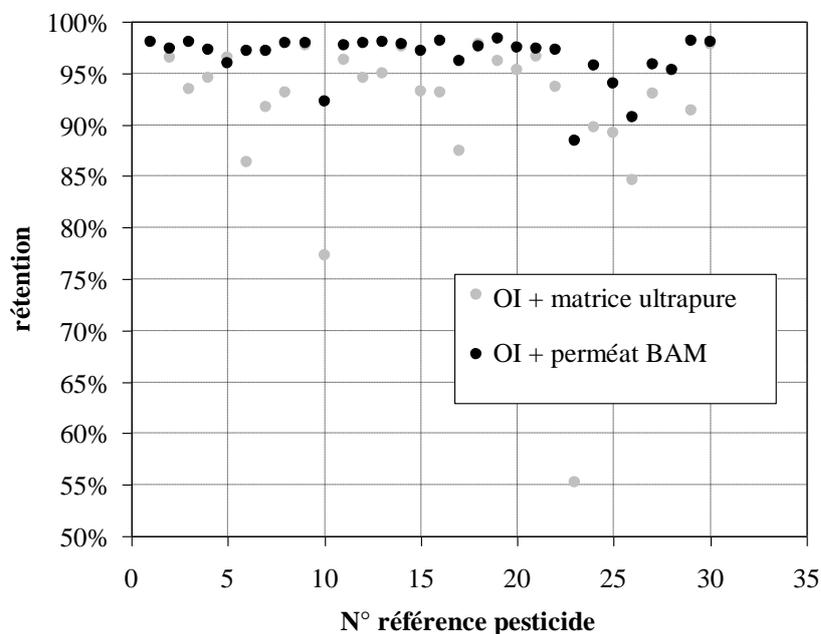


Figure V-5 : Réention des pesticides par l'osm-ESPA en fonction de la matrice : eau ultrapure ou perméat BAM à pH 7 (PTM = 8 bars); les références des pesticides sont listées dans le Tableau V-5

V.2.1.3 Performances de réention des micro-organismes

Le Tableau V-6 présente les capacités de réention des membranes nano-NF90 et osm-ESPA en coliformes et en phages MS2 lors du dopage de matrices d'eau minérale et de perméat de BAM. La matrice « eau minérale » a été choisie à la place de la matrice « eau ultrapure » pour éviter tout choc osmotique et ainsi limiter la lyse des microorganismes lors de la filtration (Furiga et al., 2009).

Les résultats de filtration confirment que les perméats sont exempts de coliformes. Les membranes de NF et d'OI présentent des abattements totaux en coliformes, quelle que soit la concentration de l'alimentation et la matrice filtrée (3 à 7 log d'abattement). Deuxièmement, des abattements totaux de phages MS2 de 5 à 7 log sont aussi observés lorsque aucune flore totale n'est détectée dans le perméat. Les membranes saines présentent donc des réentions totales en microorganismes, que ce soit en phages MS2 ou en coliformes.

Lorsque la membrane est contaminée, quelques phages sont observés dans le perméat d'OI et de NF, alors que la réention en coliformes reste totale. L'hypothèse de fuites au niveau du joint entre la membrane, l'alimentation et le perméat, ne parait pas envisageable dans le cas de cette expérience car cela causerait probablement un passage de coliformes. Par conséquent, le passage de phages MS2 peut être dû soit à des imperfections de la surface de la membrane (large distribution de la taille

des pores par exemple) ou soit à une détérioration de la structure de la membrane par une bactérie. Avant chaque filtration, la cellule est désinfectée au chlore puis rincée abondamment pour éviter toute trace de chlore actif résiduel. Le tuyau en acier inox du perméat subit une désinfection supplémentaire au bec bunsen. Malgré ces précautions, des bactéries autres que les coliformes (flore totale) sont détectées dans certains cas dans le perméat. Du fait du protocole rigoureux de désinfection, la présence de flore totale dans le perméat met en évidence qu'une contamination de la membrane est possible avant filtration. Cette contamination provient probablement du protocole de stockage de la membrane (conservation au sein du module industriel puis stockage dans de l'eau ultrapure). Une analyse plus approfondie des membranes contaminées a alors été réalisée et a révélé la présence de *Delftia Acidovorens*, une bactérie aérobie souvent identifiée dans les eaux usées et les boues activées (Wen A, 1999). Elle utilise préférentiellement les organosulfonates comme source de carbone (Denger K, 2008) ce qui pourrait expliquer sa présence au sein de la structure de la membrane de NF et d'OI composée en partie de polysulfone.

En prenant l'hypothèse d'une biodégradation de la membrane par la bactérie *Delftia acidovorens*, les trous créés seraient alors trop petits pour permettre aux coliformes (environ 1 µm de diamètre) de traverser la membrane mais suffisamment grands pour les phages (environ 30 nm de diamètre).

Membrane	Matrice	Concentration de l'alimentation en coliformes (cfu/mL)	Concentration du perméat en coliformes (cfu/mL)	Concentration de l'alimentation en phages MS2 (pfu/mL)	Concentration du perméat en phages MS2 (pfu/mL)	Présence de flore interférente
NF	Eau minérale	10 ³ à 6,00 10 ⁴	0	8,00 10 ⁵	0	non
NF	Eau minérale	10 ³ à 6,00 10 ⁴	0	8,00 10 ⁵	6 to 175	oui
OI	Eau minérale	1,00 10 ⁷	0	4,30 10 ⁷	0	non
OI	Eau minérale	6,00 10 ⁵	0	3,73 10 ⁷	1540	oui
OI	Perméat BAM	5,00 10 ⁶	0	3,45 10 ⁸	3	non

Tableau V-6 : Capacité de rétention des microorganismes par l'OI (osm-ESPA) et la NF (nano-NF90) à une PTM de 8 bars

Le nombre d'expériences étant limité, ces résultats ne permettent pas de tirer de conclusions définitives sur les rétentions de phages par les membranes d'OI et de NF utilisées dans cette étude. Elles nous mettent en garde cependant contre l'utilisation des coliformes comme seul indicateur de qualité microbiologique d'un effluent mais aussi sur la nécessité de contrôler précautionneusement toutes les étapes des procédés membranaires de la fabrication, au stockage et à l'utilisation.

En conclusion, les membranes d'OI et de NF présentent des rétentions totales en coliformes mais certaines imperfections au niveau de la surface de la membrane peuvent permettre le passage de nanoparticules telles que les virus. Des recherches plus avancées sont donc nécessaires en prenant en compte l'impact des défauts et du vieillissement de la membrane au cours de la filtration sur les rétentions en virus.

V.2.2 Impact des interactions entre micropolluants, microorganismes et la matrice sur le colmatage des membranes de NF et d'OI

V.2.2.1 microorganismes

La Figure V-6 présente les chutes de flux des membranes osm-ESPA et nano-NF90 engendrées par la filtration de solutions d'eau minérale dopées en microorganismes.

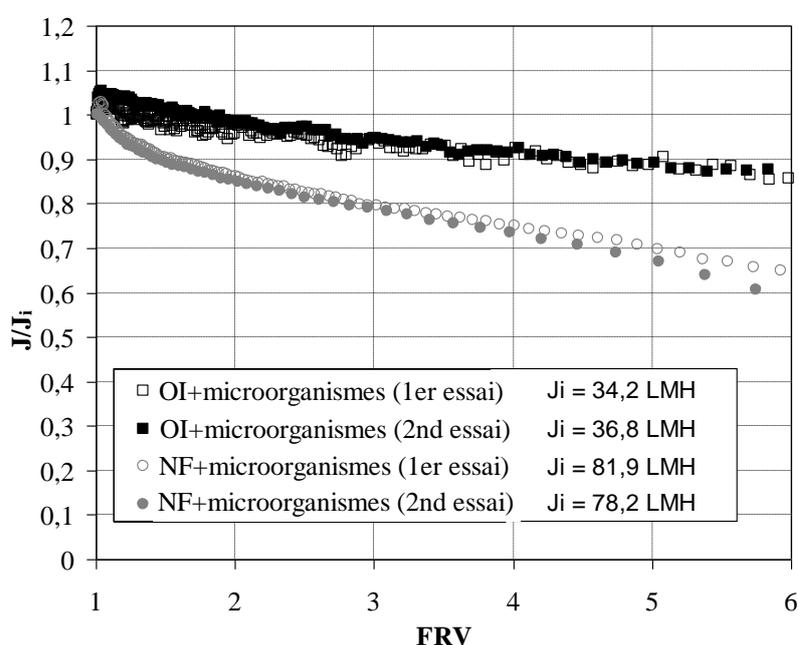


Figure V-6 : Evolution du flux des membranes osm-ESPA et nano-NF90 lors de la filtration de solution de micro-organismes et d'eau minérale (PTM = 8 bars)

La NF présente des chutes de flux plus importantes que l'OI à un même FRV (40% de chute de flux à FRV = 6 pour la NF contre 15% pour l'OI). Les coliformes et les phages qui peuvent être considérés comme des particules de diamètre respectif de 1 μm et 30 nm environ causent donc probablement un colmatage interne de la membrane de NF comme observé dans le chapitre 3.

V.2.2.2 Micropolluants

La Figure V-7 présente les chutes de flux des membranes osm-ESPA et nano-NF90 lors de la filtration de solutions d'eau ultrapure dopées en HAPs, métaux et pesticides. Comme observé précédemment la chute de flux de la NF est supérieure à celle de l'OI, quel que soit le soluté filtré. De plus, la filtration de pesticides cause un colmatage plus important que les métaux.

Les pesticides étudiés, dans l'ensemble hydrophobes, peuvent s'adsorber à la surface de la membrane (elle-même hydrophobe). La chute de flux est alors causée par l'effet combiné de l'adsorption et de l'augmentation de pression osmotique.

Dans le cas des métaux, seule l'augmentation du gradient de pression osmotique, du fait de la rétention des métaux par répulsions électrostatiques, peut expliquer cette chute de flux.

Enfin, dans le cas de la filtration de HAPs par OI, une augmentation du flux est observée. Ceci est probablement dû à l'adsorption des HAPs à la surface de la membrane qui cause soit une détérioration de sa couche active, soit des répulsions électrostatiques provoquant un gonflement de la membrane. Ceci cause alors une diminution de la résistance de la membrane (Bellona et al., 2004, Ducom et al, 1999)

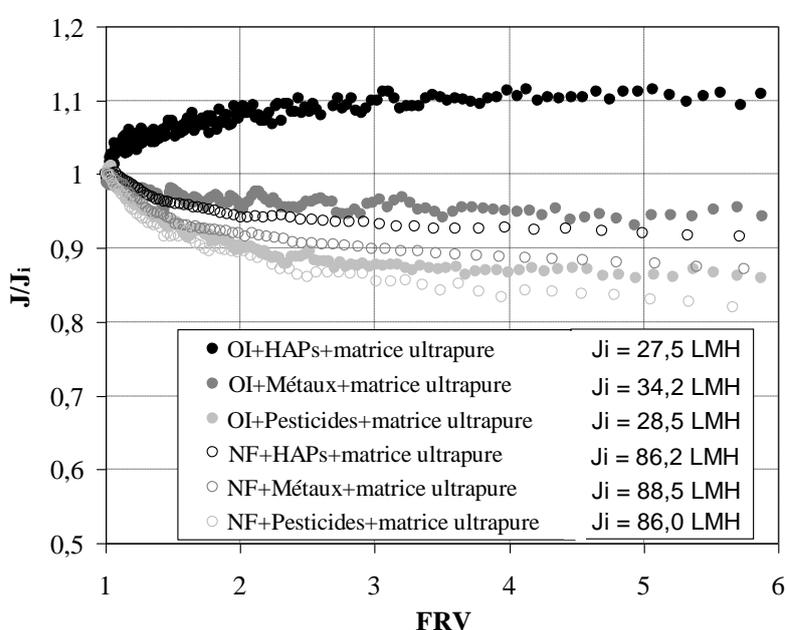


Figure V-7 : Evolution du flux des membranes osm-ESPA et nano-NF90 lors de la filtration de solution de HAPs, métaux et pesticides et d'eau ultrapure (PTM = 8 bars)

La Figure V-8 présente l'évolution de la chute de flux lors de la filtration de solutions de perméat de BAM dopées en micro-organismes et en micropolluants. La filtration de HAPs cause de nouveau une augmentation du flux comparé à la filtration de la matrice « Perméat BAM » seule. Par contre, aucun impact des autres solutés n'est observé lorsqu'ils sont en interaction avec la matrice du perméat de BAM. Ceci est probablement dû à la concentration de solutés injectée qui est faible devant celle de la matrice du perméat de BAM. Les effets observés précédemment lors de la filtration de solutions d'eau ultrapure dopées sont donc probablement masqués par le colmatage causé par la matrice de perméat de BAM elle-même.

Dans le cas du fonctionnement en continu d'un couplage BAM-OI, les micropolluants auront donc peu d'impact sur le colmatage du procédé tertiaire. Néanmoins, leur présence au sein du BAM peut modifier la composition du surnageant et donc du perméat du BAM ce qui pourrait causer alors un

colmatage important de la membrane d'OI. Les résultats de cette étude sont discutés dans la partie V.4.

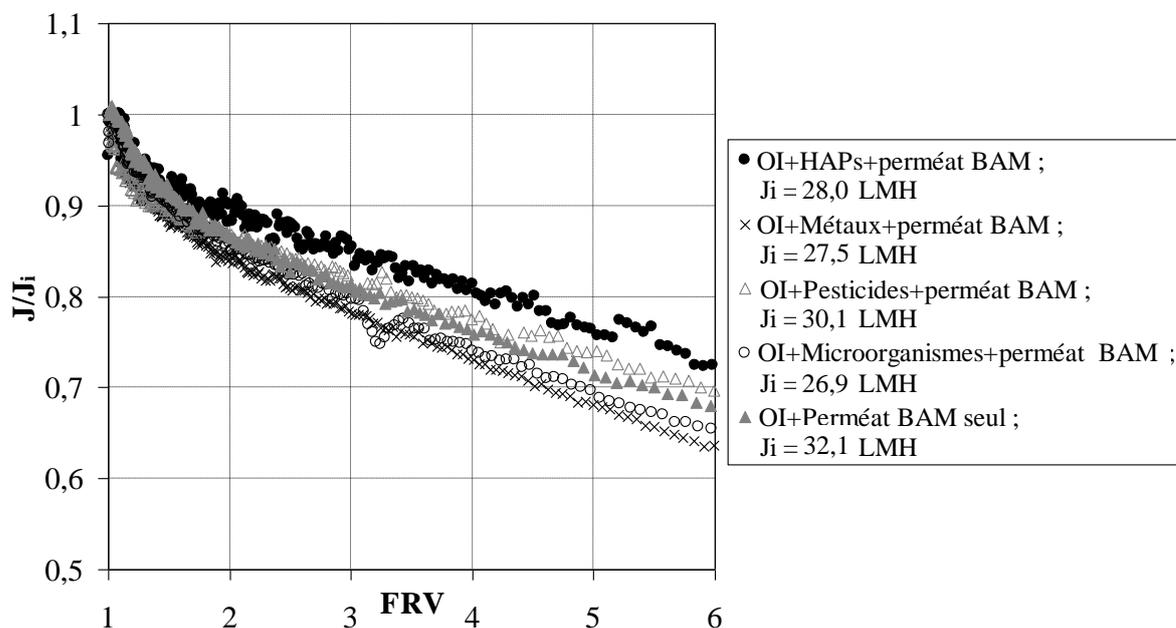


Figure V-8 : Evolution du flux de la membrane osm-ESPA lors de la filtration de solutions de perméat de BAM dopé en microorganismes et micropolluants (PTM = 8 bars)

V.2.3 Conclusion

L'objectif de l'étude était d'évaluer les performances de membranes d'OI et de NF pour la filtration de solutions contenant des micropolluants à faible concentration et des microorganismes. Des résultats en matrice « eau ultrapure » et « perméat de BAM » ont été obtenus.

Les membranes de NF et d'OI présentent de très fortes rétentions de toutes les molécules testées, notamment celles ciblées par la directive cadre européenne. Pour la plupart des tests réalisés, la membrane d'OI est cependant plus performante que celle de NF, principalement pour les pesticides qui sont très bien retenus excepté ceux de très faible poids moléculaire et de faible hydrophobicité. Comme mentionné par plusieurs auteurs, la rétention des pesticides est corrélée au log K_{ow} et au poids moléculaire des molécules. Ces expériences ont montré que cette conclusion est vérifiée lors de l'injection de pesticides à de très faibles concentrations et pour un mélange de 30 molécules différentes. Par contre, lorsque les mêmes molécules sont injectées dans une matrice de perméat de BAM, les taux de rétention augmentent et les concentrations dans le perméat sont, pour la plupart des composés, inférieures aux limites de détection des méthodes utilisées.

L'étude portant sur les microorganismes a montré que lorsque la membrane était parfaitement intègre, des rétentions supérieures à 5 log de virus et bactéries sont observées. Néanmoins, dès qu'une membrane est contaminée, une quantité non négligeable de virus peut traverser les membranes d'OI. Les protocoles de conservation et de mise en place des membranes ainsi que la

conservation de leur intégrité tout au long de leur utilisation sont donc des paramètres cruciaux pour garantir une qualité de perméat sans microorganismes.

En termes de colmatage, la dose injectée de micropolluants et de microorganismes cause un léger colmatage des membranes pour les injections en eau ultrapure mais aucune différence n'a été observée lorsqu'ils sont injectés dans une matrice de perméat de BAM.

V.3 Performances de rétention des micropolluants et des microorganismes par le couplage BAM-OI

La partie précédente s'est intéressée aux rétentions de micropolluants par le procédé tertiaire lors d'expériences à court terme avec une membrane neuve. D'après la bibliographie, la rétention des micropolluants organiques peut être influencée par divers mécanismes. D'après l'étude de Nghiem et al (2009), le dépôt formé lors de filtrations par NF de solutions synthétiques d'acides humiques peut causer une diminution du diamètre de coupure de la membrane et donc une augmentation des rétentions des micropolluants organiques. Le colmatage peut aussi modifier les propriétés de surface de la membrane (Nghiem et al 2009, Yangali-Qunitanilla et al (2009) et Verliefe et al (2009)). Les capacités de rétention des membranes tertiaires varient alors (en positif comme en négatif) suivant l'hydrophobicité et la charge du micropolluant et de la surface de la membrane colmatée. Ces expériences à court terme réalisées à partir de solutions synthétiques montrent donc l'importance que peut avoir le colmatage sur les rétentions de micropolluants.

Cette partie traite donc de la rétention de microorganismes et de micropolluants à la fois par le BAM et par l'OI lors de leur couplage à long terme dans des conditions proches de la réalité industrielle. Ces résultats permettront donc d'analyser l'impact d'une filtration prolongée et donc du vieillissement et du colmatage de la membrane sur les rétentions de micropolluants et de microorganismes.

V.3.1 Rétention des microorganismes

Le Tableau V-7 suivant montre les résultats de rétention en microorganismes obtenus lors d'une campagne d'analyse effectuée après 37, 39 et 46 jours de fonctionnement du couplage BAM-OI en période 2. Quelle que soit la campagne d'analyse, le BAM présente des rétentions totales en E.Coli et en phages MS2. Le couplage à de l'OI a une utilité essentielle qui est de garantir l'absence de microorganismes dans l'eau traitée en cas de rupture de la membrane du BAM. Il peut donc jouer le rôle de double barrière.

Micro-organisme	Temps de fonctionnement Couplage BAM-OI (jours)	Concentration Alimentation BAM (cfu/mL ou cpu/mL)	Concentration Perméat BAM (cfu/mL ou cpu/mL)	Concentration Perméat OI (cfu/mL ou cpu/mL)
E.Coli	37	$3,90 \cdot 10^7$	1	0
	39	$4,80 \cdot 10^7$	1	0
	46	$4,90 \cdot 10^7$	1	0
Pages MS2	37	$1,55 \cdot 10^6$	0	0
	39	$9,18 \cdot 10^5$	0	0
	46	$4,51 \cdot 10^5$	0	0

Tableau V-7 : Rétention de microorganismes par le couplage BAM-OI

V.3.2 Rétention des micropolluants

V.3.2.1 Pesticides

L'étude portant sur la rétention des pesticides a été traitée par les partenaires du projet REEBIM (SAUR et Eau de Paris) lors de campagnes réalisées sur le site de traitement des eaux résiduaires domestiques de Le Bono en couplant un BAM (échelle industrielle) et un pilote d'OI (échelle semi-industrielle). Ils ont montré la présence dans l'eau brute de la station de quelques pesticides (fipranil, diflufenicanil, carbofuran, atrazine, tertbutryn, néburon, monuron, metabromuron, métamitron, carbendazine, simazine, diuron) à des concentrations toujours inférieures à 200 ng.L^{-1} . Le traitement par BAM paraît pouvoir n'abattre qu'une partie de cette pollution mais le traitement d'affinage par OI permet d'obtenir un effluent exempt de tout pesticide (concentrations inférieures aux limites de détection).

V.3.2.2 Produits pharmaceutiques

Cette étude s'intéresse donc plus particulièrement aux capacités de rétention en produits pharmaceutiques présents dans l'alimentation en eau brute de la station d'épuration de Portet sur Garonne par le pilote couplant les procédés BAM et OI.

Le Tableau V-8 présente les concentrations en produits pharmaceutiques de l'eau brute (alimentation du BAM), du perméat du BAM et du perméat d'OI lors de 2 campagnes d'analyses ponctuelles réalisées après 39 et 46 jours de fonctionnement du couplage BAM-OI. Parmi les composés analysés, l'aspirine, le 2-hydroxyibuprofène (un métabolite de l'ibuprofène), le kétoprofène, le naproxène, le paracétamol, le diclofénac, le bromazépan, le bézafibrate et la carbamazépine sont les produits pharmaceutiques les plus fréquemment présents dans l'eau brute. Ceci est cohérent avec l'étude récente de Miegé et al (2009) qui a synthétisé les résultats de plus de 100 publications portant sur la présence des produits pharmaceutiques dans les eaux brutes et dans les effluents de traitements secondaires (BAM et BAC). L'étude a en effet montré que les composés cités

précédemment présentent tous des concentrations moyennes dans les eaux brutes supérieures en moyenne au $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Quel que soit le produit pharmaceutique, le couplage BAM-OI permet d'abattre presque totalement la charge d'alimentation. En effet, des concentrations de quelques dizaines de ng.L^{-1} sont détectables dans le perméat de BAM, notamment pour le sotalol, le propranolol et le bromazépan alors que l'OI permet un affinage efficace en réduisant les quantités retrouvées en dessous de leur limite de quantification. Néanmoins, du fait du caractère ponctuel de ces campagnes, des expériences supplémentaires ont été réalisées en répétant plusieurs analyses sur les perméats du BAM et de l'OI au cours du temps à partir d'une même alimentation.

Classes Thérapeutiques	Molécules	Limite de quantification LQ (ng/L)	Analyse 1 (39 jours)			Analyse 2 (46 jours)		
			Alim BA M	Perméat BAM	Perméat OI	Alim BA M	Perméat BAM	Perméat OI
antibiotiques	Amoxicilline trihydrate	45	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
antibiotiques	norfloxacine	12	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
antibiotiques	Ofloxacine	11	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
antibiotiques	Oxytétracycline	6	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
antibiotiques	Roxythromycine	7	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	90
antibiotiques	Spiramycine	59	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	98	< LQ
antibiotiques	Triméthoprime	3	< LQ	12	4	< LQ	30	< LQ
betabloquants	Acébutolol	3	< LQ	10	< LQ	< LQ	81	< LQ
betabloquants	métoprolol	4	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
betabloquants	propranolol	3	< LQ	21	18	7	288	9
betabloquants	Sotalol hydrochloride	6	< LQ	102	25	< LQ	184	< LQ
analgésique	Acide salicylique	21	316,6	< LQ	< LQ	1023	< LQ	< LQ
analgésique	Néfopam	3	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
antiinflammatoire	Ibuprofène	10	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
métabolite antiinflammatoire	2-hydroxyibuprofène	22	547	51	25	459	< LQ	< LQ
antiinflammatoire	kétoprofène	13	1655	< LQ	< LQ	3149	89	< LQ
antiinflammatoire	Naproxène	44	728	< LQ	< LQ	1667	< LQ	< LQ
antiinflammatoire	Paracétamol	9	1643	< LQ	< LQ	2240	39	< LQ
antiinflammatoire	Diclofénac sodium	53	692	< LQ	< LQ	1033	< LQ	< LQ
antidépresseurs	fluoxétine	23	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
antidépresseurs	bromazépan	54	< LQ	< LQ	< LQ	687	531	< LQ
antidépresseurs	Diazépan	222	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
hypolipéminant	gemfibrozil	6	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
hypolipéminant	Clofibrate	48	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
hypolipéminant	bézafibrate	35	659	48	< LQ	616	< LQ	< LQ
hypolipéminant	Fénofibrate	20	51	< LQ	< LQ	78	< LQ	< LQ
antiépileptique	Primidone	2	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ
antiépileptique	carbamazépine	4	464	50	25	461	< LQ	10

Tableau V-8 : Concentrations de l'eau brute (Alim BAM), du perméat de BAM et du perméat d'OI en produits pharmaceutiques lors de 3 campagnes d'analyses après 37, 39 et 46 jours de fonctionnement du couplage BAM-OI.

Plusieurs analyses ont été réalisées au cours du temps pendant 45 heures sur l'eau brute, le perméat du BAM et le perméat d'OI. Les caractéristiques des produits pharmaceutiques sélectionnés, leur rétention moyenne par le BAM de cette étude et celles observées dans la littérature (moyenne portant sur des procédés secondaire BAM ou BAC) sont présentées dans le Tableau V-9.

Produit Pharmaceutiques	Rétentions moyennes de cette étude (%)	Capacité de rétention Miège et al (2009) (%)	Constante de dégradation moyenne Joss et al (2006) ($L \cdot g_{MES}^{-1} \cdot jour^{-1}$)	Masse molaire ($g \cdot mol^{-1}$)	Log Kow
Norfloxacine	77	82	-	319,3	-0,31
Ofloxacine	41	-	-	361,4	-0,2
Oxytétracycline	43	-	-	460,4	-2,87
Tétracycline	43	63	-	444,4	-1,33
Triméthoprime	65	17	-	290,1	0,91
Acide salicylique	99	100	$8 < k < 10$	138	2,24
Paracétamol	94	100	$58 < k < 240$	151,2	0,46
Diclofénac	70	31	$< 0,1$	318,1	0,70
Kétoprofène	89	40	-	254,3	3,00
Naproxène	91	75	$0,4 < k < 1,9$	230,1	3,18
Ibuprofène	98	74	$9 < k < 35$	206,1	3,97
Bézafibrate	52	68	$2,1 < k < 4,5$	361,8	4,25
Carbamazépine	40	9	$< 0,01$	236,3	2,45
Bromazepam	82	-	-	316,1	1,93

Tableau V-9 : Rétention en produits pharmaceutiques du BAM de cette étude comparé à celles de l'étude de Miège et al (2009) et aux constantes de dégradation par les procédés secondaires (Joss et al, 2006)

Comme décrit abondamment dans la littérature, le procédé secondaire BAM ne permet pas d'éliminer totalement les produits pharmaceutiques. Les composés tels que l'ibuprofène, le paracétamol et l'acide salicylique sont très bien dégradés. Inversement, la carbamazépine et certains antibiotiques passent à travers le BAM et présentent moins de 50% d'élimination. Ces rétentions sont supérieures à celles observées par Miège et al (2009).

Les Figure V-9, Figure V-10 et Figure V-11 présentent à la fois les concentrations des perméats du BAM et de l'OI obtenues au cours du temps en fonction de celle de l'alimentation respectivement pour les antibiotiques, les autres produits pharmaceutiques présents à moins de $1 \mu g \cdot L^{-1}$ dans l'alimentation et ceux présents à plus de $1 \mu g \cdot L^{-1}$.

Dans la majorité des cas, la membrane d'OI permet d'affiner le traitement et d'obtenir une concentration en produits pharmaceutiques inférieure aux limites de détection. Les molécules de masse molaire et/ou d'hydrophobicité les plus élevées telles que les antibiotiques, le diclofénac, le bézafibrate, le kétoprofène et le naproxène sont très bien retenues. La carbamazépine présentant une

masse molaire et une hydrophobicité moyenne passe légèrement mais est tout de même efficacement retenue compte tenu de sa concentration dans le perméat du BAM (rétention supérieure à 96%). Les composés tels que le bromazépam, le paracétamol, l'ibuprofène et l'aspirine sont présents dans le perméat d'OI à des concentrations pouvant atteindre quelques dizaines de nanogrammes par litre. Ceci est probablement dû à leur faible masse molaire et/ou à leur hydrophilicité. Les plus faibles taux de rétentions observés, respectivement de 77%, 67%, 26% et 18% sont, de plus, fortement minorés car ils ne prennent en compte ni le facteur de concentration ni la polarisation de concentration au sein du procédé (Rétentions observées).

Quel que soit le composé, le couplage du BAM et de l'OI permet d'obtenir des rendements d'élimination globaux supérieurs à 95% et des concentrations maximales dans le perméat de l'OI de 200 ng.L⁻¹.

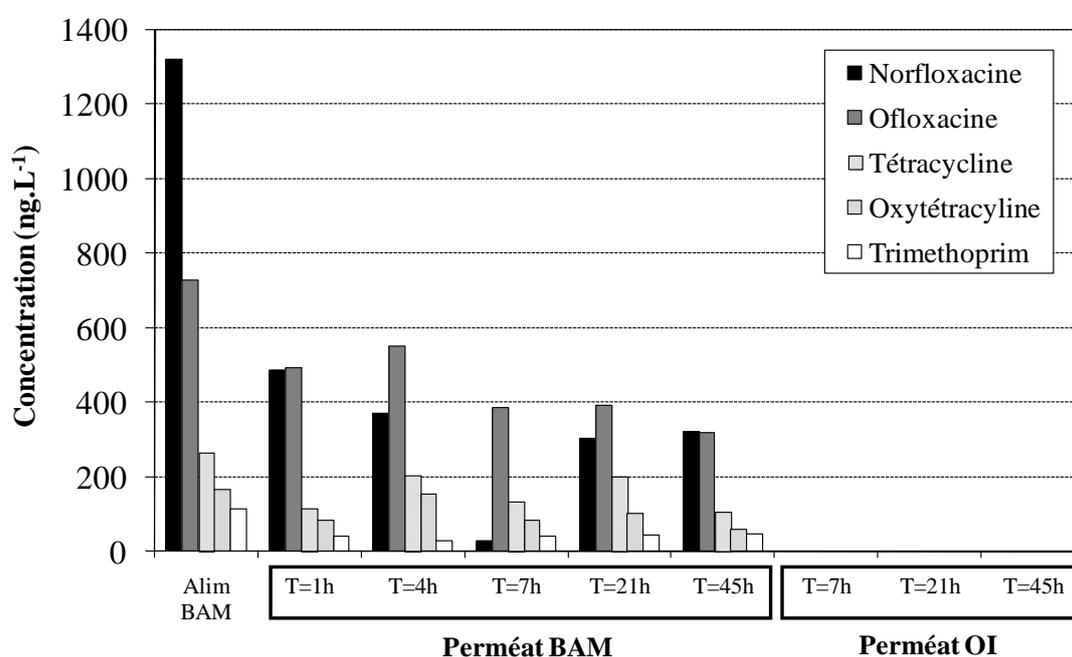


Figure V-9 : Concentration en antibiotiques de l'alimentation du BAM, du perméat BAM et du perméat d'OI

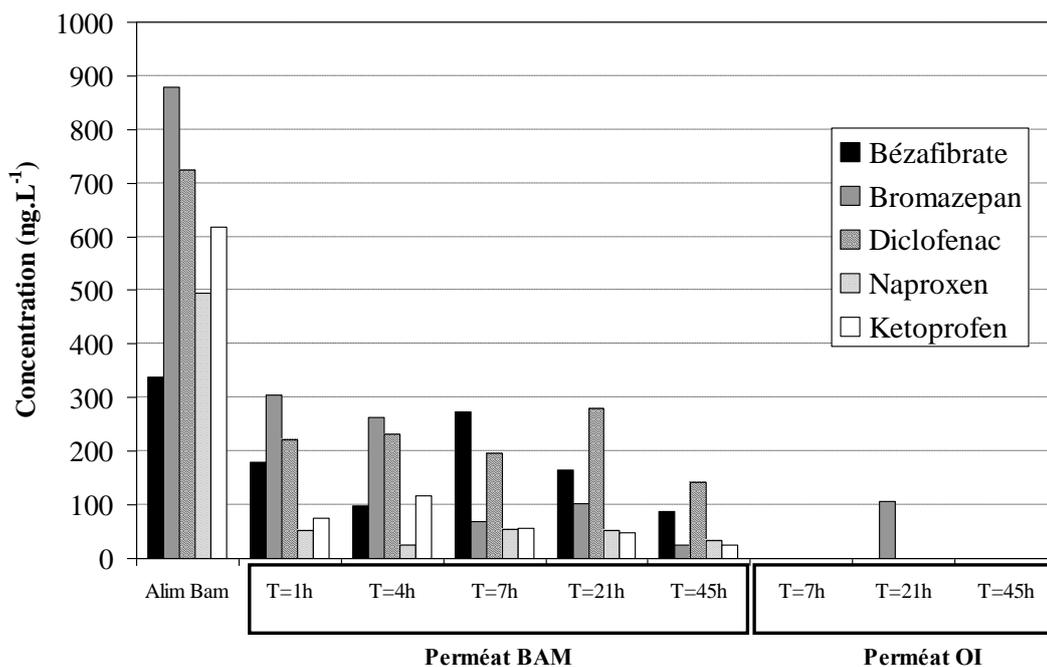


Figure V-10 : Concentration en produits pharmaceutiques de l'alimentation du BAM, du permétat BAM et du permétat d'OI pour les composés présentant des concentrations initiales inférieures à 1µg.L⁻¹

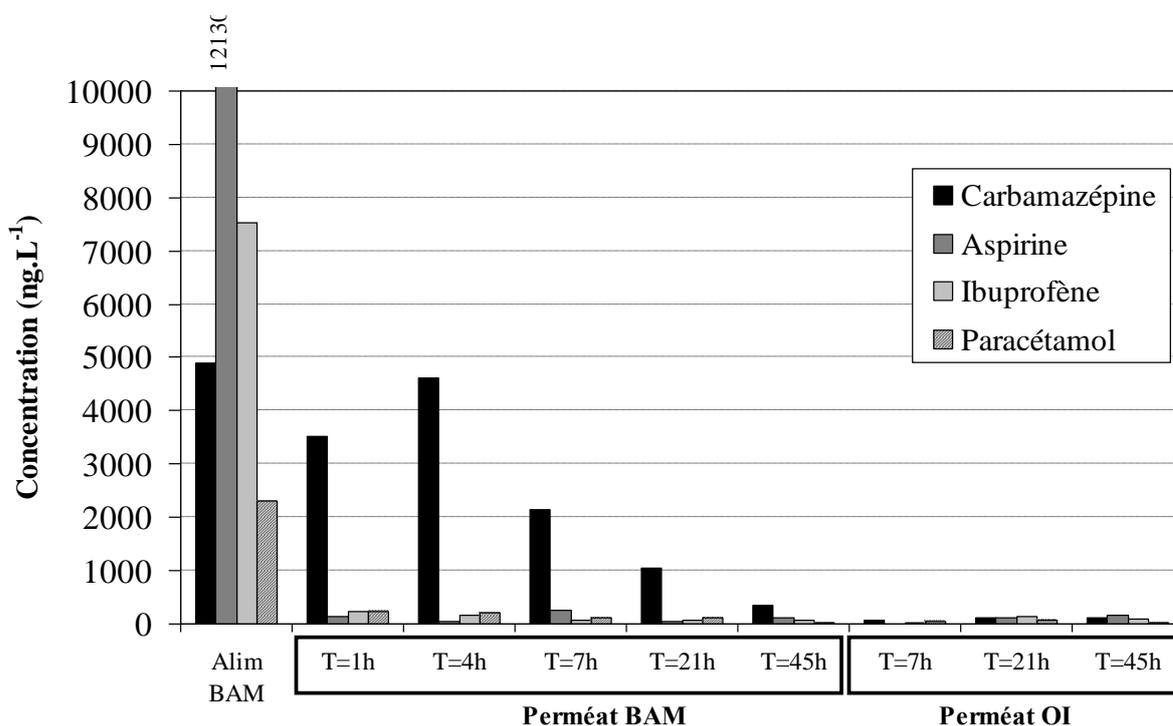


Figure V-11 : Concentration en produits pharmaceutiques de l'alimentation du BAM, du permétat BAM et du permétat d'OI pour les composés présentant des concentrations initiales supérieures à 1µg.L⁻¹

V.4 Impact d'un pic de micropolluants sur les performances du couplage BAM-OI.

Les parties précédentes ont traité de la qualité des eaux et donc des performances de rétention par les procédés BAM et OI de micropolluants présents en très faibles quantités (à des concentrations inférieures à quelques microgrammes par litre). Ces études ont ainsi montré de très fortes rétentions par le couplage BAM-OI de ces micropolluants. La présence de ces micropolluants au sein du bioréacteur, à des concentrations supérieures à celles pour lesquelles la biomasse s'est acclimatée, pourrait néanmoins causer un relargage par cette biomasse de produits microbiens solubles (PMS) résultant en un colmatage important des membranes du BAM mais aussi de l'OI et donc en une chute de productivité du couplage BAM-OI.

Les expériences de dopage reportées dans la littérature ont été réalisées dans le cas de traitement d'effluents industriels (Lesage, 2005) ou hospitaliers (Avella, 2010 ; Delgado, 2009). De fortes concentrations en micropolluants ont été, dans ces cas, injectées pendant une longue période causant une augmentation de la concentration en PMS du surnageant et un colmatage des membranes du BAM après plus d'une dizaine de jours de dopage.

Dans le cadre de la réutilisation des eaux usées domestiques, comme présenté dans la partie précédente, de nombreux micropolluants sont présents dans les eaux brutes à des concentrations très fluctuantes mais inférieures à la dizaine de microgrammes par litre. Cette étude a donc pour objectif d'analyser l'impact d'un relargage ponctuel de micropolluants dans les eaux brutes sur les performances du couplage BAM-OI, en prenant en compte deux cas de figure :

- Un pic de micropolluants (solvants et produits pharmaceutiques) à des concentrations de 10 à 100 fois supérieures à celles de l'eau brute classique. Le solvant étant ajouté ici pour solubiliser les produits pharmaceutiques.
- Un pic de micropolluants (solvant) à de très fortes concentrations (quelques centaines de mg.L^{-1})

Les dopages ont été réalisés tout d'abord en discontinu puis directement au sein de la boue activée du pilote BAM.

V.4.1 Réponse de la boue activée à un pic de micropolluants en mode discontinu

Lors de ces expériences, un échantillon de boue du BAM est prélevé puis fractionné dans deux béchers (bécher 1 et 2) agités et aérés mais non alimentés en eaux usées. La même concentration en micropolluants est ensuite injectée dans chacun des béchers. Des prélèvements sont alors réalisés au cours du temps dans le bécher 1 et en parallèle des analyses de fluorescence (cf partie matériel et méthode) sont effectuées dans le bécher 2. La DCO et les concentrations en protéines et polysaccharides sont ensuite mesurées au cours du temps dans le surnageant de la boue activée (le surnageant étant obtenu après filtration de la boue sur filtre à 0,45 μm). Ce protocole est répété pour chaque famille de micropolluant : produits pharmaceutiques et solvants.

V.4.1.1 Produits pharmaceutiques

La Figure V-12 présente les réponses en UV254, protéines et polysaccharides du surnageant après l'injection de 14 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (par litre de réacteur) de diclofénac, 30 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de bézafibrate, 125 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de kétoprofène, 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de naproxène, 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$ de paracétamol et 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$ d'ibuprofène. Ces concentrations sont 10 à 100 fois supérieures à celles mesurées lors des campagnes d'analyses réalisées sur l'eau brute de la station pilote. Des variations très faibles des concentrations en polysaccharides, protéines et en molécules absorbant les UVs à 254 nm sont observées.

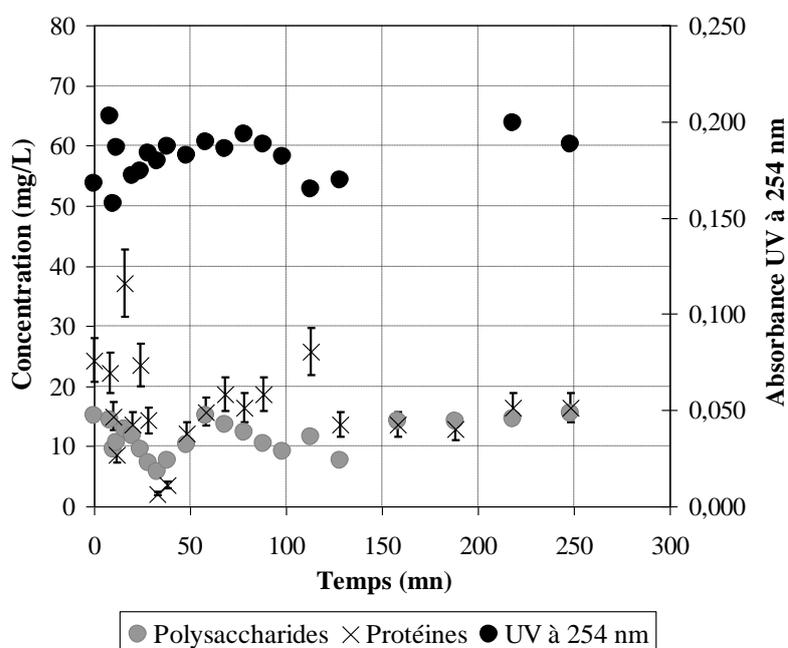


Figure V-12 : Absorbance UV à 254 nm et concentrations en protéines et en polysaccharides du surnageant de la boue activée lors du dopage en produits pharmaceutiques

La Figure V-13 présente les spectres de fluorescence 3d réalisés en continu directement au sein du bécher contenant la boue activée avant et après l'injection de produits pharmaceutiques. Un pic de faible intensité correspondant au couple $\lambda_{Exc}/\lambda_{Em}$ des protéines (280/345 nm) est observé lors de chaque analyse. L'injection de produits pharmaceutiques ne parait cependant pas modifier le contenu en molécules fluorescentes du surnageant ce qui est en accord avec les résultats de la Figure V-12. Les résultats de dopage en produits pharmaceutiques dans cette gamme de concentration et dans les conditions de l'expérience (mode batch aéré, agit  et non alimenté) ne parait donc pas avoir d'influence sur le comportement de la boue activée dans cette échelle de temps de 0   4h après l'injection

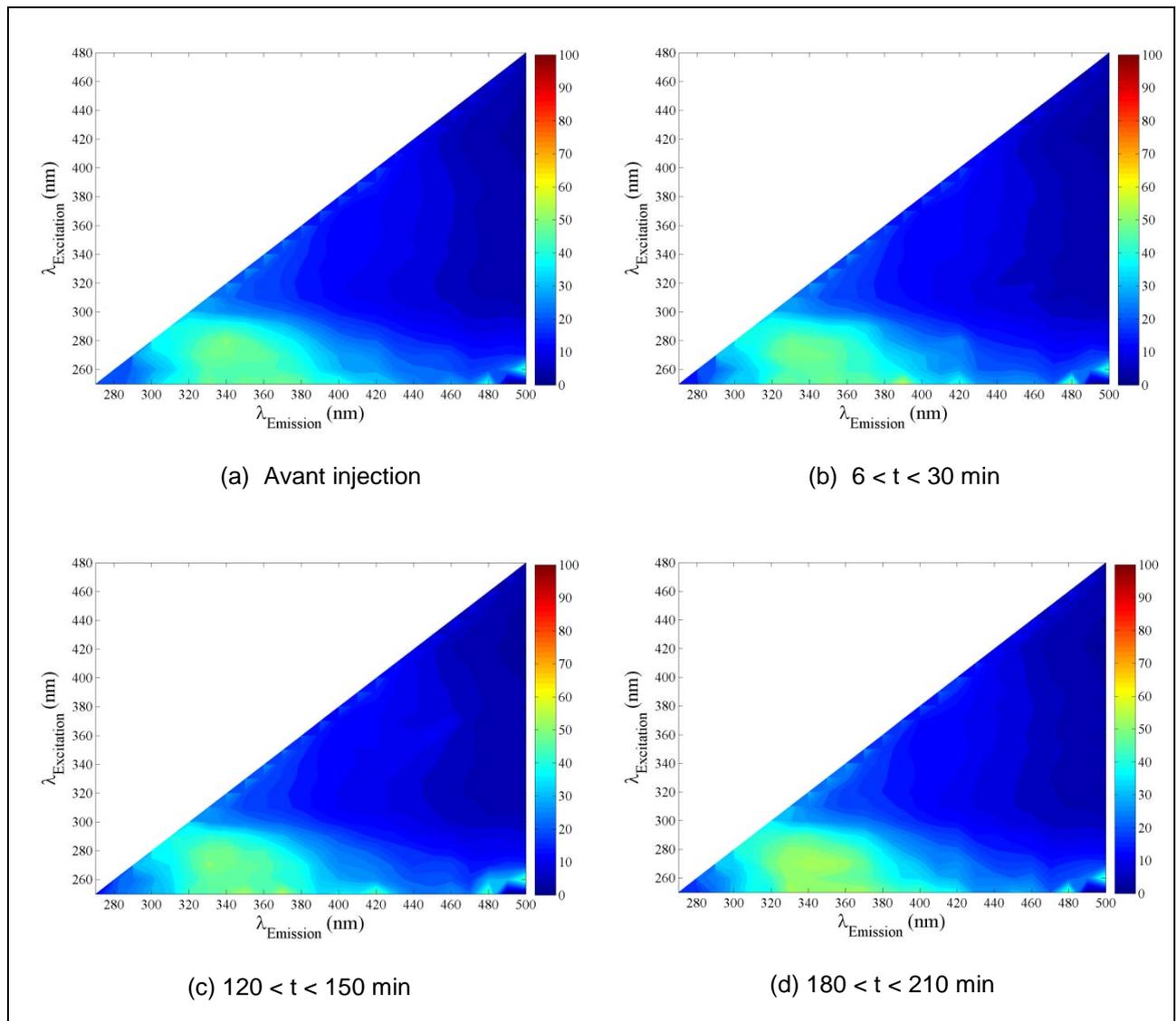


Figure V-13 : Spectre de fluorescence 3d mesurées au cours du temps lors du dopage de produits pharmaceutiques en mode discontinu

V.4.1.2 Solvants

Cette étude montre les résultats obtenus lors du dopage de la boue activée du BAM par de l'acétone et du butanone à 4 mg par litre de réacteur (Figure V-14). Aucune variation de la réponse en UV à 254 nm et en protéines n'est observée dans le surnageant de la boue activée. Par contre la concentration en polysaccharides augmente au cours du temps de 10 à 75 mg.L⁻¹. L'ajout de solvant cause donc probablement une lyse de certaines cellules de la biomasse et donc la libération de polysaccharides dans le surnageant de la boue activée. Les perturbations observées concordent avec les résultats présentés sur la Figure V-15 qui montrent une augmentation progressive des intensités de fluorescence dans des gammes de longueurs d'onde d'excitation comprises entre 250 et 300 nm et de longueurs d'onde d'émission comprises entre 300 et 400 nm. La concentration en protéines ne variant pas d'après les résultats de la Figure V-14, certains polysaccharides et/ou d'autres composés sécrétés non analysés sont donc aussi probablement fluorescents dans cette gamme de longueur d'onde.

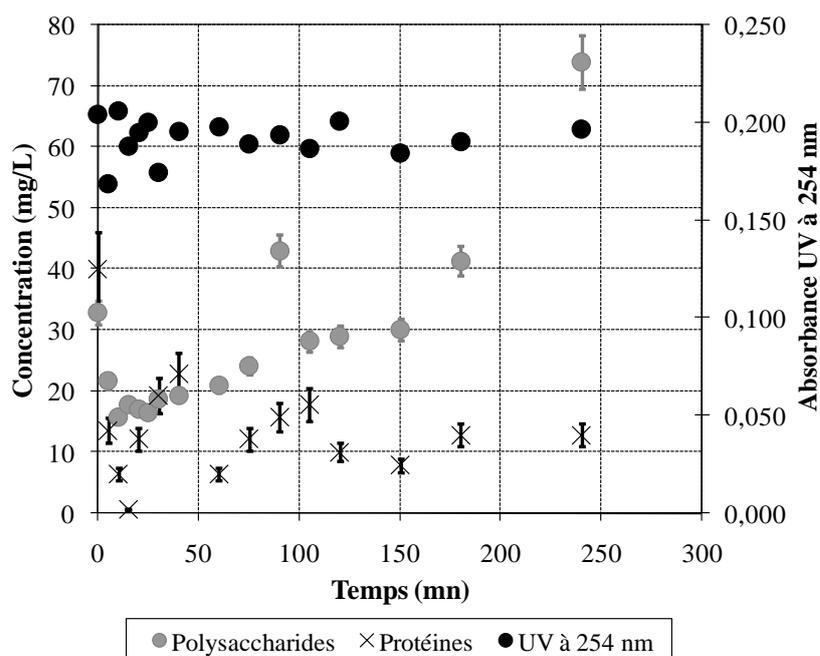


Figure V-14 : Absorbance UV à 254 nm et concentrations en protéines et en polysaccharides du surnageant de la boue activée lors du dopage à l'acétone et au butanone

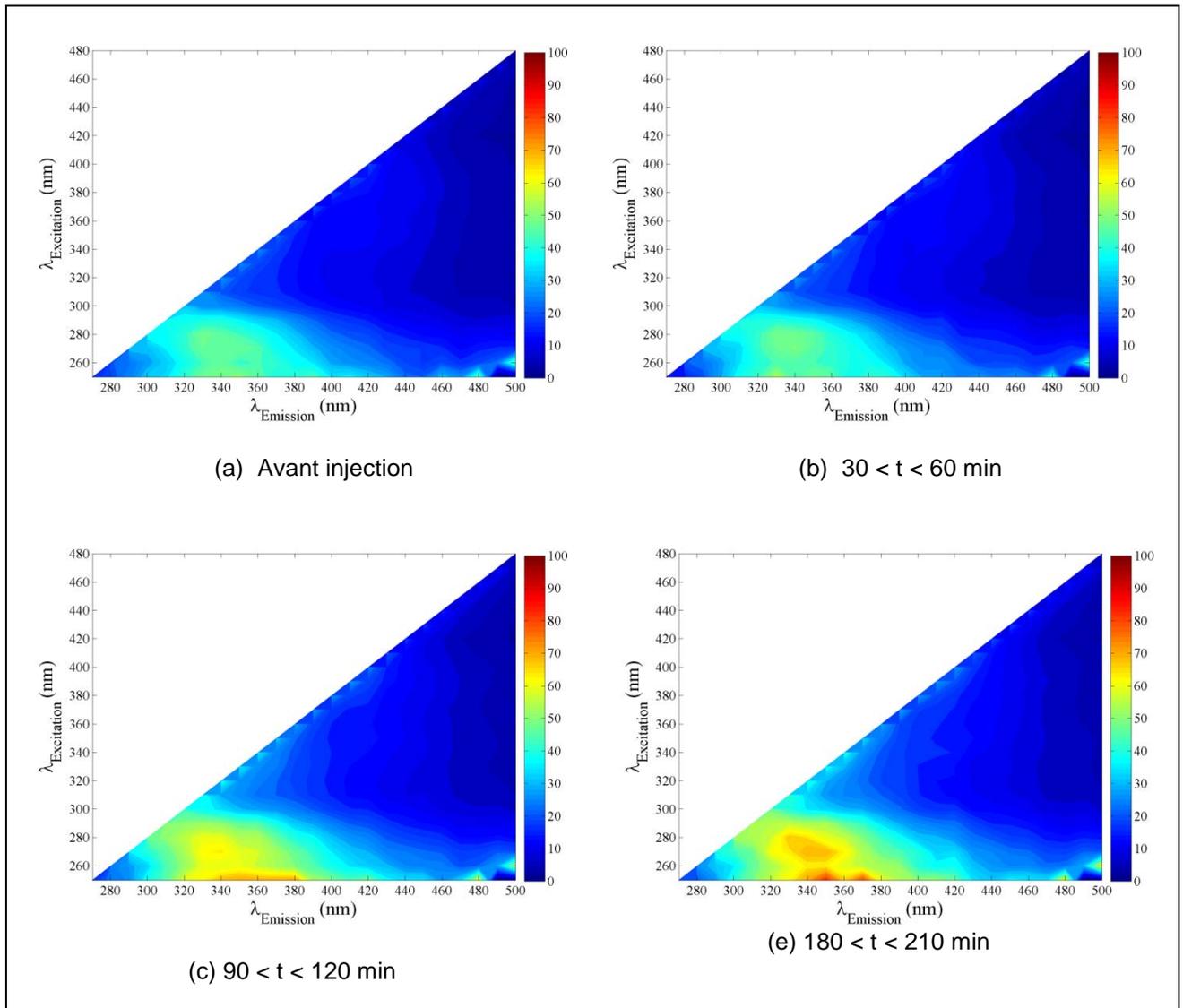


Figure V-15 : Spectre de fluorescence 3d mesurées au cours du temps lors du dopage en solvants en mode discontinu

Cette étude préliminaire réalisée en mode discontinu a donc permis de mettre en évidence qu'un relargage de polysaccharides peut avoir lieu et être détecté rapidement après l'injection d'un pic de micropolluants suivant la concentration et le type de molécules injectés et donc leur toxicité. Le dopage de solvant ayant permis d'observer des variations significatives des concentrations en PMS dans le surnageant, cette famille de molécule sera utilisée pour des injections directement au sein de la boue activée du BAM durant la période de fonctionnement en continu du couplage BAM-OI. L'impact d'un pic de solvants à faible puis à de très fortes concentrations (plusieurs centaines de mg.L^{-1}) sur les performances du couplage BAM-OI est ainsi étudié.

V.5 Performance du couplage BAM-OI lors de l'injection d'un pic de micropolluants

L'objectif de cette partie était d'analyser l'impact d'un pic de solvants et de pesticides sur les performances du couplage BAM-OI. Du fait de la perte des échantillons de pesticide lors du transport jusqu'au laboratoire Eau de Paris et de l'impossibilité de renouveler l'expérience, seul l'étude d'un pic de solvant à faible puis à forte concentrations est réalisée.

Les injections sont effectuées durant la période de couplage du BAM et de l'OI (période 2) comme décrit dans la partie matériel et méthode et le chapitre précédent (jours 237 à 360).

V.5.1 Impact d'un pic d'acétone et de butanone à faible concentration (4 mg.L⁻¹) sur les performances du couplage BAM-OI

V.5.1.1 Impact d'un pic d'acétone et de butanone sur la composition du surnageant du BAM

La Figure V-16 présente l'évolution de l'absorbance en UV à 254 nm et des concentrations en protéines et polysaccharide du surnageant du BAM après l'injection d'un pic d'acétone et de butanone à une concentration de 4 milligrammes par litre de bioréacteur chacun. L'injection est réalisée, après 90 jours de fonctionnement du couplage BAM-OI, au sein de la zone anoxie du BAM. Les échantillons de boues sont prélevés dans la zone aérobie et filtrés à 0,45 µm.

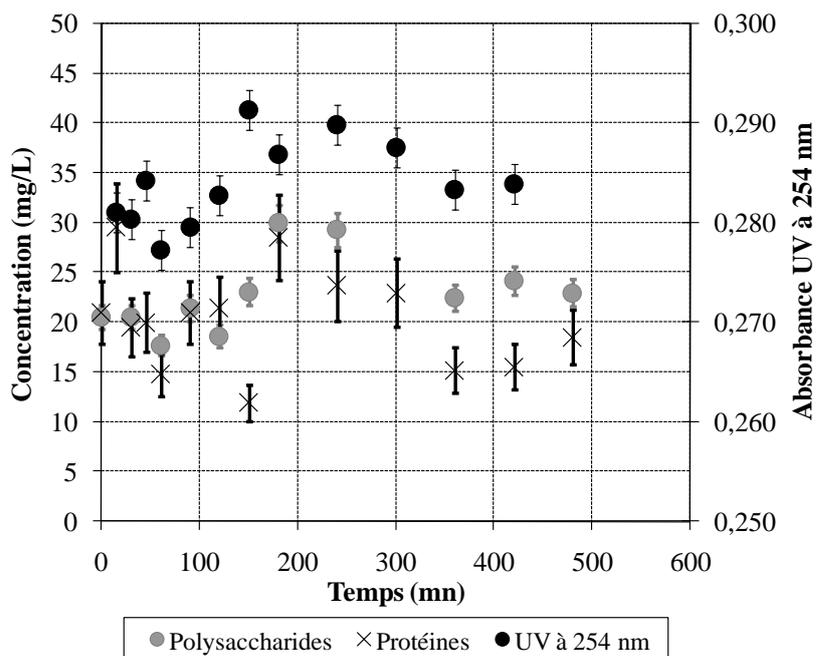
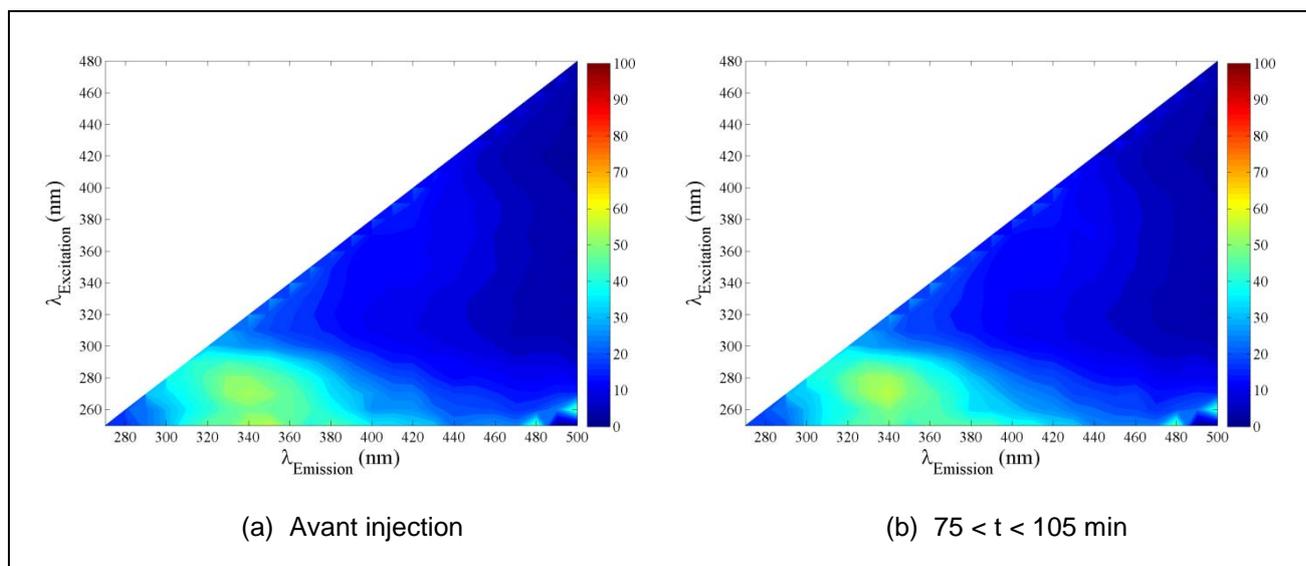


Figure V-16 : Absorbance UV à 254 nm et concentrations en protéines et en polysaccharides du perméat du BAM lors du dopage à l'acétone et au butanone (4 mg.L^{-1})

L'étude de la composition du surnageant (Figure V-16) révèle deux phases distinctes.

Entre 100 et 300 minutes, une augmentation légère de tous les indicateurs est observée. Les concentrations en polysaccharides et en protéines augmentent alors de 20 à 30 mg.L^{-1} et l'absorbance UV de $0,280$ à $0,291$. Comme étudié lors des expériences préliminaires (partie V.4.1.2), le pic de solvant injecté directement au sein du pilote semble causer un relargage de PMS. La faible augmentation des concentrations de ces composés au sein du surnageant n'est cependant pas détectée par les analyses de fluorescence (cf Figure V-17).



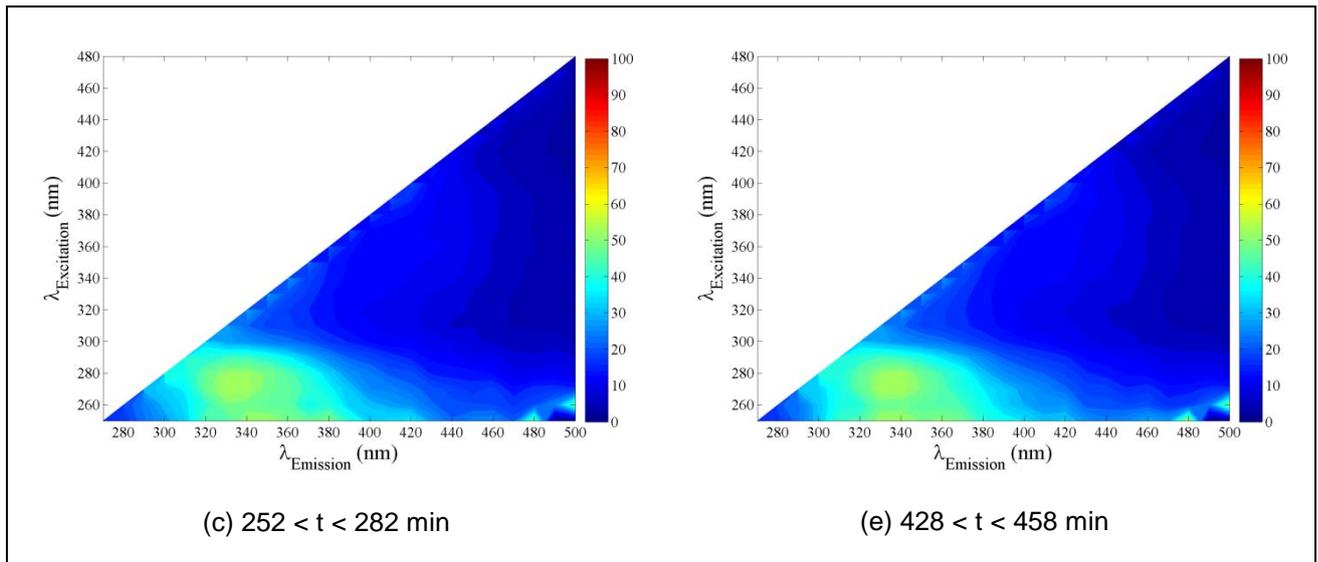


Figure V-17 : Spectre de fluorescence 3d mesurées au cours du temps lors du dopage en acétone et en butanone au sein du pilote BAM

De plus, la Figure V-18 présente l'évolution de la concentration en oxygène dans le bioréacteur. Comme décrit dans la partie Matériel et Méthode, l'aération par l'air de décolmatage seul ne permet pas un apport d'oxygène suffisant à l'activité de la biomasse. Une décroissance de la concentration en O_2 dissout au sein de la boue activée est alors observée. Lors du couplage de l'air de décolmatage et de l'air complémentaire à fines bulles, l'apport d'oxygène est supérieur à celui nécessaire à la biomasse ce qui engendre une augmentation de la concentration en O_2 dissout. Par conséquent, plus la fréquence des cycles d'aération est grande, plus l'activité de la biomasse est importante. La Figure V-18 ne montre cependant aucune variation de la fréquence de ces cycles avant et après injection. La lyse cellulaire mise en évidence par l'augmentation des PMS au sein du bioréacteur n'est donc pas d'une intensité suffisante pour causer une diminution de l'activité de la biomasse détectable par cette méthode.

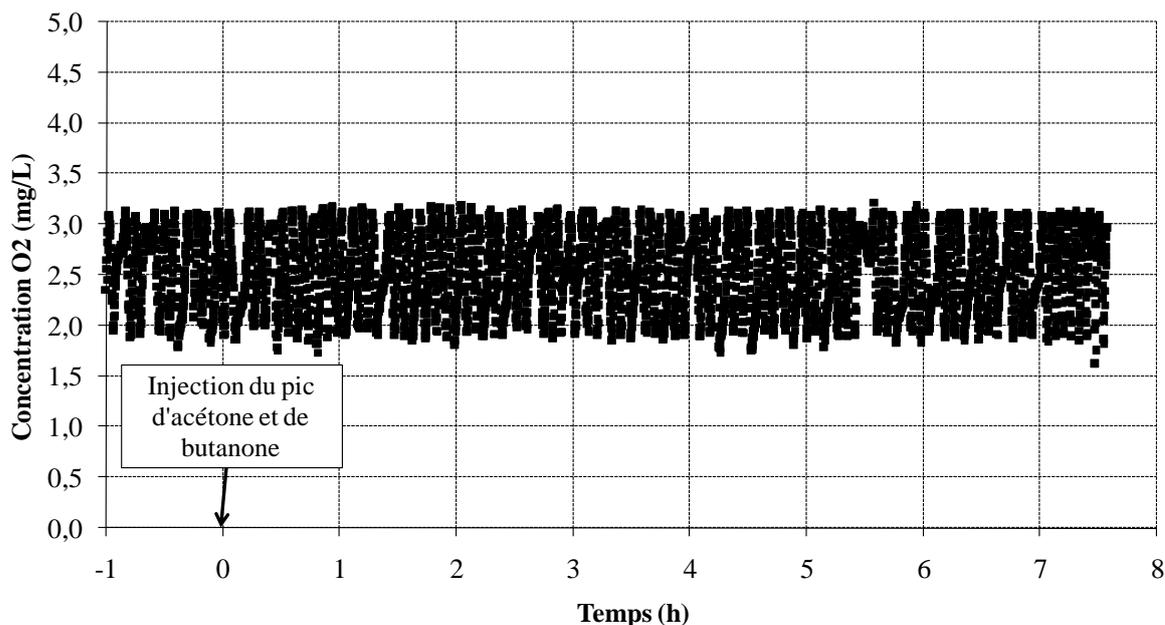


Figure V-18 : Evolution de la concentration en oxygène au sein du bioréacteur avant et après le pic d'acétone et de butanone

A partir de 300 minutes, une diminution de la concentration de tous les indicateurs est observée (cf Figure V-16) ce qui est probablement dû à la dégradation par la biomasse du solvant injecté et/ou de sa perméation à travers la membrane du BAM. La diminution de la concentration en molécules cibles au sein du BAM permet alors une reprise complète de l'activité de la biomasse et donc probablement une dégradation des polysaccharides et des protéines précédemment accumulées.

V.5.1.2 Impact d'un pic d'acétone et de butanone sur la composition du perméat du BAM

La Figure V-19 présente l'évolution de l'absorbance en UV à 254 nm et des concentrations en protéines et polysaccharides du surnageant du BAM après l'injection d'un pic d'acétone et de butanone à une concentration de 4 milligrammes par litre de bioréacteur chacun. Aucune variation significative des concentrations en PMS et de l'absorbance en UV à 254 nm n'est détectée quelles que soient celles du surnageant (cf Figure V-16). La membrane du BAM retenant une partie des PMS permet alors de lisser les variations de concentration du surnageant et d'obtenir un effluent secondaire de qualité constante ce qui est en accord avec les résultats observés dans le chapitre 4.

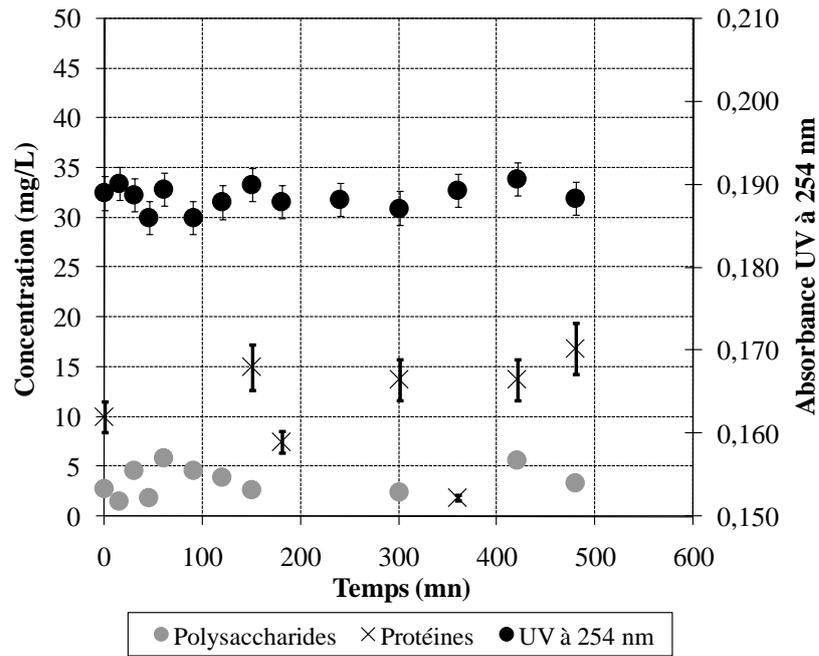


Figure V-19 : Absorbance UV à 254 nm et concentrations en protéines et en polysaccharides du perméat du BAM lors du dopage à l'acétone et au butanone (4 mg.L^{-1})

V.5.1.3 Performance de filtration en termes de colmatage du couplage BAM-OI

Les Figure V-20 et Figure V-21 présentent l'évolution respectivement de la PTM de la membrane du BAM (pour maintenir un flux constant de $19,4 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) et du flux du procédé d'OI (à une PTM constante de 6 bars) avant et après injection du pic d'acétone et de butanone. Aucune augmentation de la PTM au niveau du BAM et aucune chute de flux au niveau de l'OI ne sont observées lors de ce dopage. La faible quantité de PMS relarguée n'a donc aucun impact sur les performances de filtration du couplage BAM-OI en termes de colmatage.

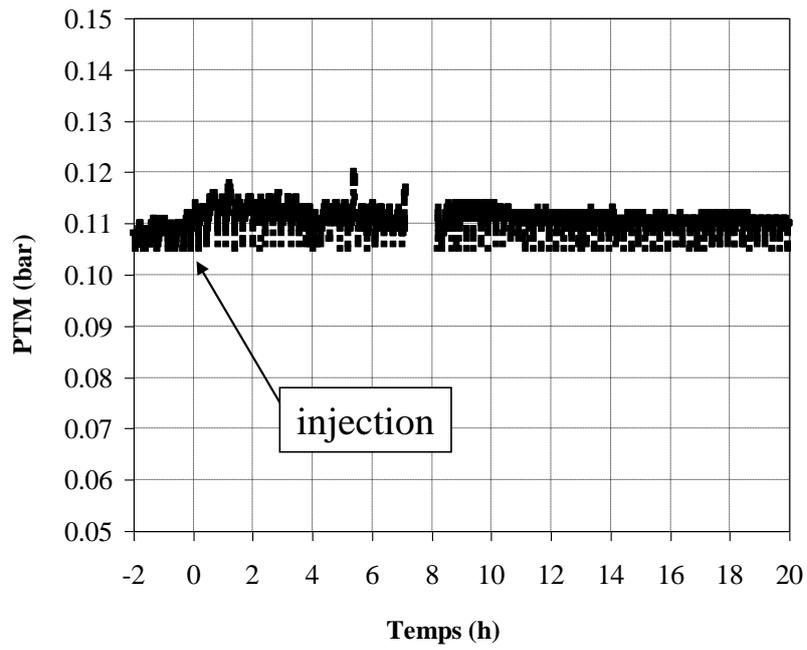


Figure V-20 : Evolution de la PTM de la membrane du BAM avant et après injection d'acétone et de butanone

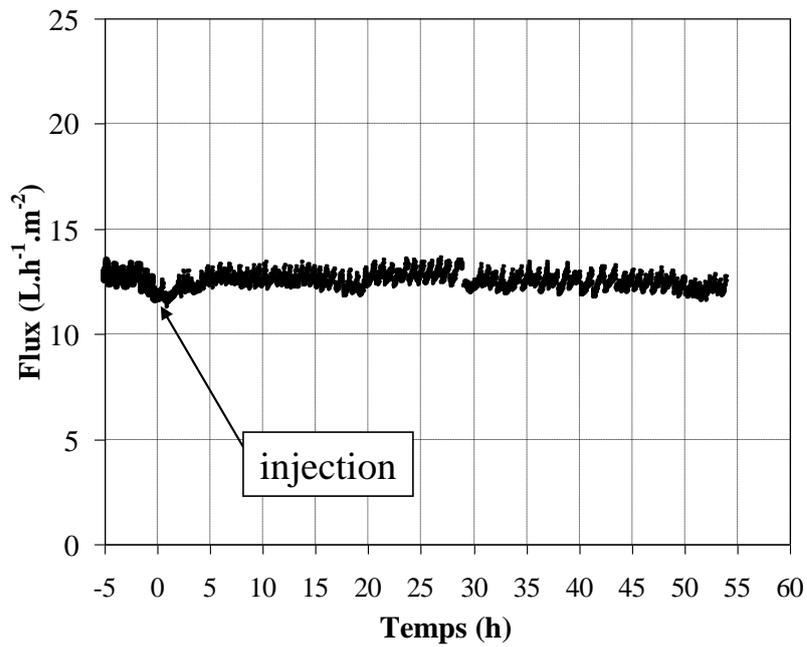


Figure V-21 : Evolution de la PTM de la membrane d'OI avant et après injection d'acétone et de butanone

V.5.2 Impact d'un pic de méthanol et d'acétonitrile à une forte concentration (310 mg.L⁻¹) sur les performances du couplage BAM-OI

V.5.2.1 Impact d'un pic de méthanol et d'acétonitrile sur la composition du surnageant du BAM

La Figure V-22 présente l'évolution de l'absorbance en UV à 254 nm et des concentrations en protéines et polysaccharides du surnageant du BAM après l'injection d'un pic de méthanol et d'acétonitrile à une concentration de 310 milligrammes par litre de bioréacteur chacun. Une augmentation de l'absorbance en UV à 254 nm conjointement à la concentration en protéines de 5 à 20 mg.L⁻¹ est observée. De plus, d'importantes variations de la concentration en polysaccharides sont détectées. L'intensité des fluctuations que ce soit pour les protéines ou pour les polysaccharides reste cependant relativement faible (10 à 15 mg.L⁻¹). Tout comme l'étude du dopage à l'acétone et au butanone, aucune modification des spectres de fluorescence n'est observée. Ils ne sont donc pas présentés dans ce document.

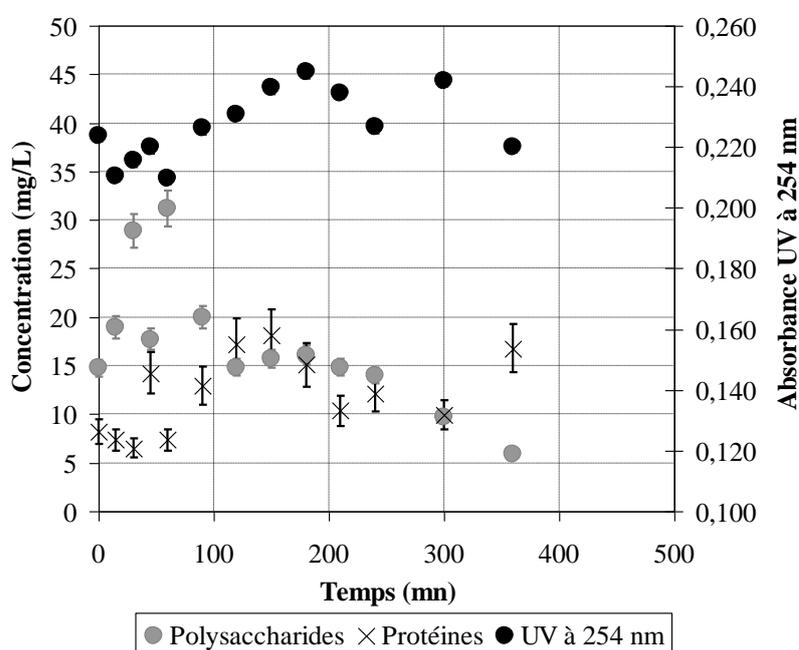


Figure V-22 : Absorbance UV à 254 nm et concentrations en protéines et en polysaccharides du surnageant du BAM lors du dopage en méthanol et en acétonitrile

La Figure V-23 montre l'évolution de la concentration en oxygène dissout avant et après le dopage au méthanol et à l'acétonitrile. Une forte inhibition de l'activité de la biomasse est observée peu après l'injection du pic de pollution. Jusqu'à 3 heures après l'injection, l'apport d'oxygène par l'aérateur de décolmatage est supérieur à celui consommé par la biomasse ce qui résulte en une augmentation de

la concentration en O_2 dans le réacteur. De 3 à 9 heures après l'injection, une reprise progressive de l'activité de la biomasse a lieu ce qui est mis en évidence par la chute progressive mais lente de la concentration en O_2 dissout. La fréquence des cycles d'aération redevient régulière 9 à 10 h après le dopage ce qui correspond environ au temps de séjour hydraulique du BAM (8,1 heures).

Suite à l'injection du pic de pollution, la biomasse passe donc probablement dans un mode de respiration endogène jusqu'à ce que la majorité du méthanol et de l'acétonitrile soit passé à travers la membrane. Le faible temps de contact (quelques heures) entre le solvant et la biomasse ne cause cependant qu'un relargage modéré de produits microbien solubles ce qui traduit une faible lyse cellulaire. La biomasse n'ayant pas été détruite pendant cet épisode, la reprise de l'activité est rapide dès que la concentration en méthanol et en acétonitrile redescend en dessous d'un certain seuil de tolérance.

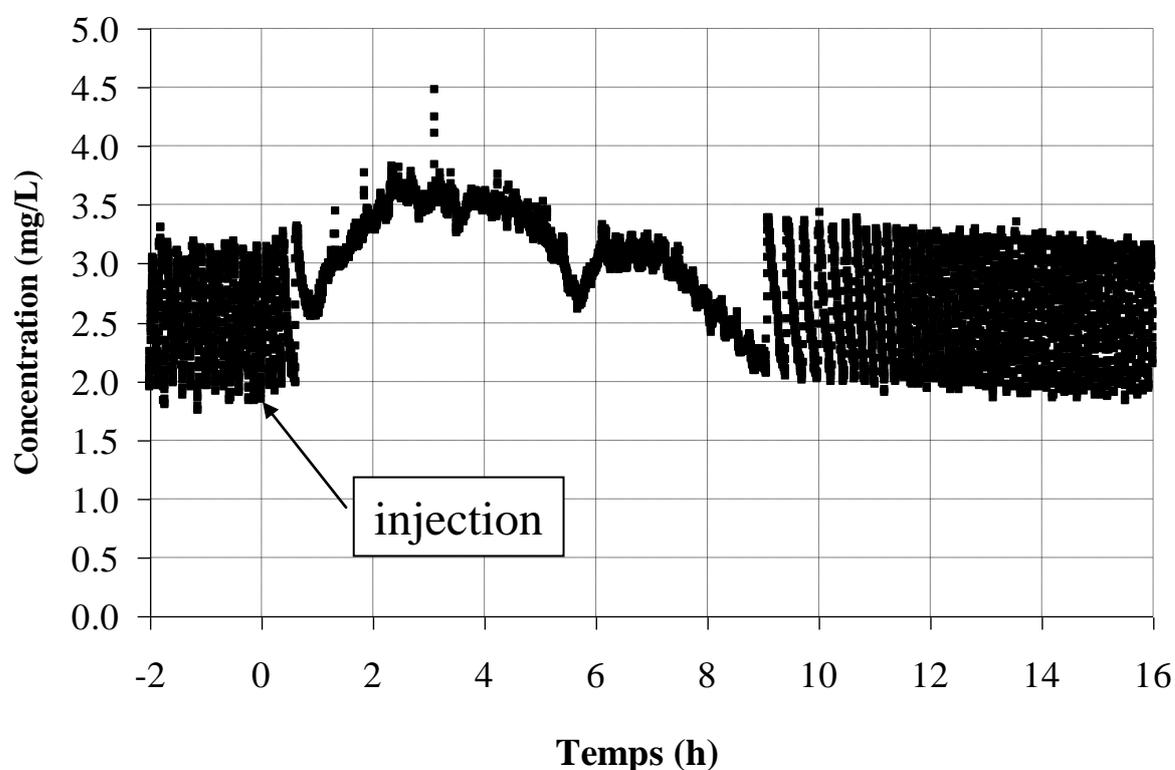


Figure V-23 : Evolution de la concentration en oxygène au sein du bioréacteur avant et après le pic d'acétone et de butanone

V.5.2.2 Impact d'un pic de méthanol et d'acétonitrile sur la composition du perméat du BAM

La Figure V-24 présente l'évolution de l'absorbance en UV à 254 nm et des concentrations en protéines et polysaccharides du perméat du BAM après l'injection d'un pic de méthanol et d'acétonitrile à une concentration de 310 milligrammes par litre de bioréacteur chacun. Aucune variation significative de la composition du perméat du BAM n'est observée ce qui est en accord avec les résultats obtenus précédemment.

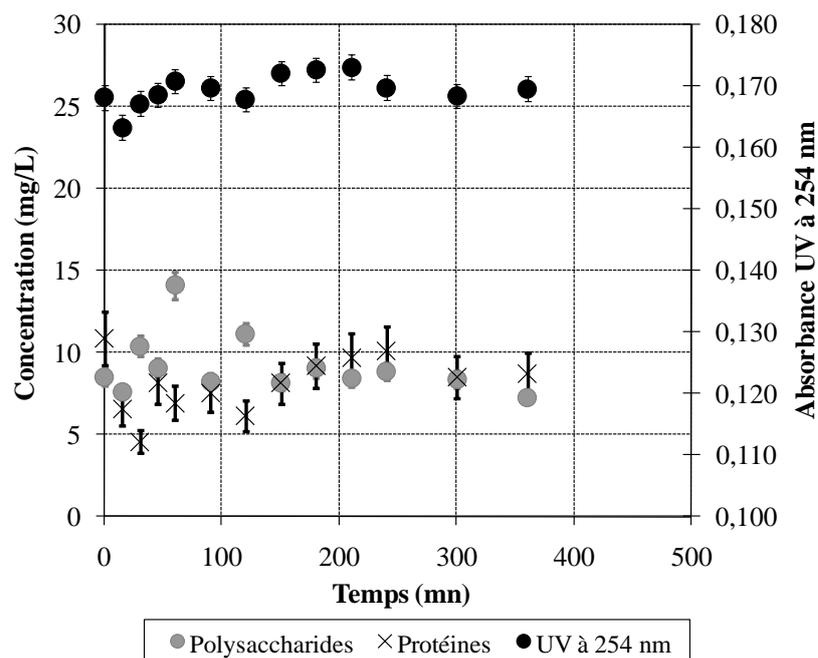


Figure V-24 : Absorbance UV à 254 nm et concentrations en protéines et en polysaccharides du perméat du BAM lors du dopage en pesticides, méthanol et acétonitrile

V.5.2.3 Performance de filtration en termes de colmatage du couplage BAM-OI

Les Figure V-25 et Figure V-26 présentent l'évolution respectivement de la PTM du BAM et du flux de l'OI avant et après injection du pic de méthanol et d'acétonitrile. Au niveau du BAM, une augmentation régulière de la PTM est observée que ce soit avant ou après le dopage. La faible production de PMS ne parait donc pas causer de modification nette des performances de filtration du BAM.

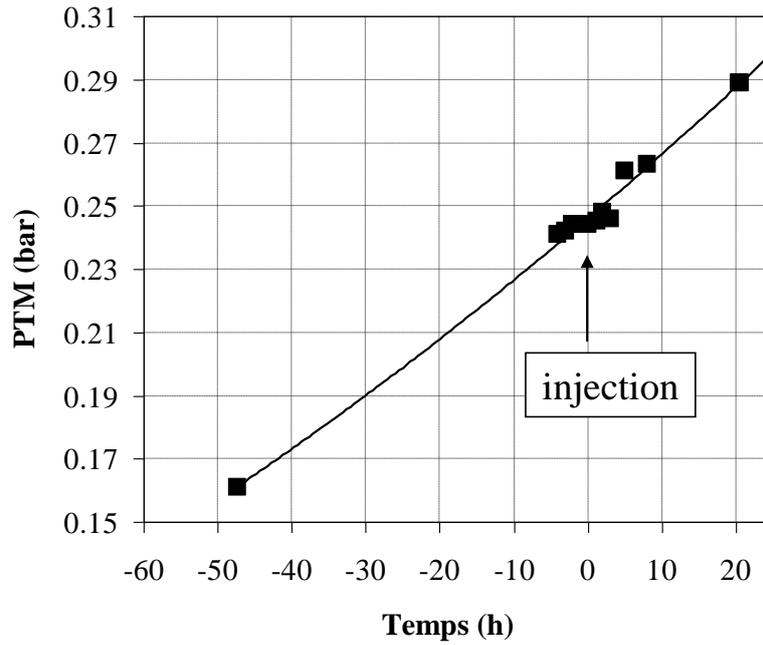


Figure V-25 : Evolution de la PTM de la membrane du BAM avant et après injection de méthanol et d'acétonitrile

Pour l'OI, de nouveau, aucune chute de flux n'est détectée. Le pic de méthanol et d'acétonitrile n'a donc aucun impact sur les performances du procédé tertiaire en termes de colmatage.

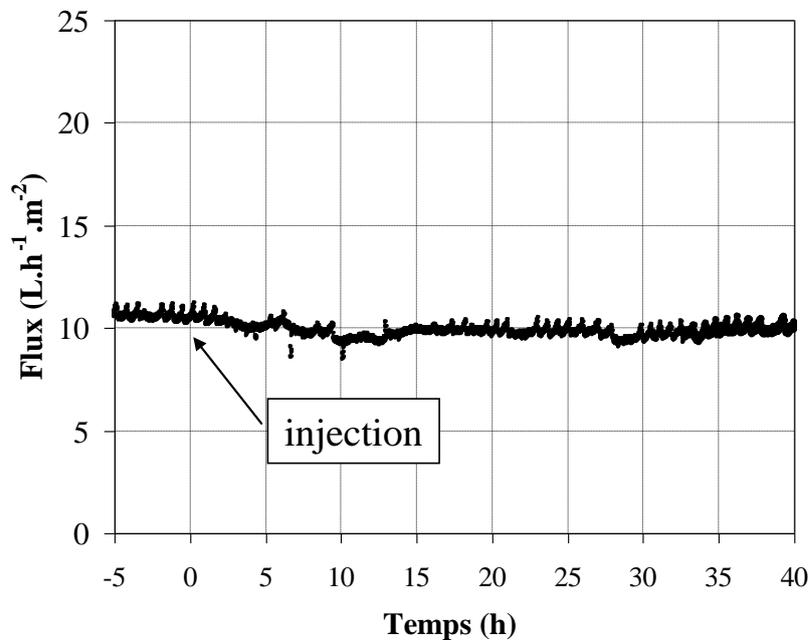


Figure V-26 : Evolution de la PTM de la membrane d'OI avant et après injection de méthanol et d'acétonitrile

Pour conclure, un pic de pollution à des concentrations élevées de molécules testées (méthanol, acétonitrile) cause une forte perturbation de l'activité de la biomasse du bioréacteur mais un relargage modéré de produits microbiens solubles. En effet, lorsque le dopage est réalisé sous forme de pic, la pollution ne reste en contact avec la biomasse que durant une courte période correspondant au temps de séjour hydraulique du bioréacteur. La biomasse stoppe alors son activité exogène pendant la phase de pollution et la reprend par la suite n'engendrant alors que très peu de modifications de la composition du surnageant. Aucun impact sur les performances de filtration en terme de colmatage n'est détecté que ce soit sur le BAM ou l'OI. Ce résultat dépend cependant probablement du type et du mélange des micropolluants, du mode d'injection (volume, concentration, type). Cette thèse a fourni des éléments de méthodologie et des résultats sur des familles de polluants. Les résultats seront à élaborer pour d'autres types de polluants, notamment les pesticides et les médicaments, et à relier au type de signal de pollution (échelon, pic, continu...)

V.6 Conclusion

Les objectifs de ce chapitre étaient

- d'évaluer les performances de filtration, par les membranes d'OI et de NF, de solutions contenant des micropolluants à faible concentration et des microorganismes. L'impact de la matrice a aussi été étudié.
- d'étudier les capacités de rétention du couplage BAM-OI en fonctionnement en continu en condition « normale » et lors de l'apparition d'un pic de pollution. Une attention toute particulière a été portée sur l'impact de certains micropolluants sur le relargage de PMS au sein de la boue activée du BAM et leur conséquence sur le colmatage des procédés membranaires tertiaires.

En termes de rétention, les membranes de NF et d'OI montrent de très fortes rétentions de toutes les molécules testées, notamment celles ciblées par la directive cadre européenne. Pour la plupart des tests réalisés, la membrane d'OI est cependant plus performante que celle de NF, principalement pour les pesticides qui sont très bien retenus excepté ceux de très faibles poids moléculaires et de faible hydrophobicité. Lorsque les mêmes molécules sont injectées dans une matrice de perméat de BAM, les taux de rétention augmentent et les concentrations au niveau du perméat sont, pour la plupart des composés, inférieures aux limites de détection des méthodes analytiques utilisées. La membrane d'OI représente une barrière difficilement franchissable pour les microorganismes et pour les micropolluants et donc une sécurité pour le procédé de réutilisation des eaux usées.

Une étude préliminaire de dopage d'une boue activée de BAM réalisée en mode discontinu a permis de mettre en évidence qu'un relargage de polysaccharides peut avoir lieu rapidement après l'injection d'un pic de micropolluants suivant la concentration et le type de molécules injectés et donc leur toxicité. Lorsque les molécules inhibitrices ou toxiques sont injectées à des concentrations faibles (inférieures à leur seuil de d'inhibition), aucun relargage d'EPS ni de perturbation des performances de filtration du BAM comme de l'OI n'est détecté. Par contre, lorsqu'elles sont injectées à de fortes concentrations (supérieures à leur seuil d'inhibition), l'activité de la biomasse chute rapidement et durant une période correspondant au temps de séjour hydraulique au sein du bioréacteur. Dans le cas de ce dopage, un léger relargage de PMS est observé mais aucun colmatage particulier du procédé d'OI n'a été détecté. Ces résultats sont cependant à tempérer car ils dépendent de la toxicité de la molécule injectée (que se passera-t-il avec une molécule plus toxique) et de la boue réceptrice (Impact de l'acclimatation de la boue). Les aspects dynamiques du processus et notamment du comportement du BAM restent à préciser pour les pesticides et composés émergents.

Le procédé BAM-OI permet donc d'obtenir

- un effluent exempt de microorganismes
- un effluent sans micropolluants qui sont soit biodégradés au sein du BAM soit retenus par la membrane d'OI
- un effluent de bonne qualité quels que soient les perturbations de composition de l'alimentation en eaux usées.

Conclusions

Ce projet avait pour principal objectif de répondre aux trois questions suivantes :

- Est-ce que les conditions conventionnellement appliquées aux procédés secondaires (dénitrification, déphosphatation, régulation pH, âge de boue, temps de séjour hydraulique) sont optimales pour le bon fonctionnement du couplage avec le procédé tertiaire
- Comment mettre en œuvre une opération d'osmose inverse et/ou de nanofiltration pour traiter des effluents de traitements secondaires et quels critères de qualité d'eau finale peut on atteindre ?
- Quel est le devenir des micropolluants et microorganismes tout au long de la chaîne de traitement ?

Pour mener à bien cette étude, des expériences sur cellule de filtration frontale, à petite échelle, ont été réalisées. Elles ont permis notamment de caractériser les interactions (rétentions, mécanismes de colmatage) entre un effluent secondaire (des filières BAM (Bioréacteur à Membranes) et BAC-UF (Boues activées conventionnelles couplé à de l'ultrafiltration)) et un traitement tertiaire de nanofiltration (NF) et d'osmose inverse (OI) à partir d'effluents réels. Ces résultats préliminaires ont alors permis de mettre en œuvre une unité pilote fonctionnant en continu couplant un BAM et un procédé d'OI. L'impact de nombreux paramètres de fonctionnement du traitement secondaire (âge de boue, charge, temps de séjour hydraulique, composition de l'alimentation, présence de micropolluants) sur les performances du traitement tertiaire ont été étudiés ce qui a permis de caractériser les paramètres clés d'une filière de réutilisation des eaux usées urbaines.

Caractérisation des interactions entre un effluent secondaire et les traitements tertiaires d'OI et de NF :

Dans un premier temps, l'étude a été consacrée aux mécanismes de colmatage responsables à court terme de la chute de flux des membranes d'osmose inverse (osm-ESPA et osm-TW30) et de trois membranes de nanofiltration (nano-NF90, nano-ESNA, et nano-NF270) lors de la filtration d'un effluent secondaire réel (de BAM et de BAC+UF). Pour cela, deux modes de filtration ont été étudiés : filtration à un facteur de réduction volumique (FRV) croissant et filtration à FRV constant. Le FRV est égal au facteur de concentration dans le cas de rétentions totales (100%) et est donc lié au rendement en eau d'un procédé ($R=1-1/FRV$)

Les expériences à FRV croissant permettent, avec un minimum de moyen (cellule de filtration frontale) et un minimum de temps de caractériser les interactions entre un effluent et une membrane sélectionnés. Sans aucun ajout d'additifs, les filtrations par OI à FRV croissant ont mis en évidence deux mécanismes de chute de flux dépendants de la composition de l'effluent secondaire : une faible chute de flux pour des FRV compris entre 1 et 2-3 (phase 1) suivie d'une chute de flux importante (phase 2). L'absence de dépôt de filtration à la fin de la phase n°1 et la réversibilité à l'eau de la chute de flux observée ont montré que le colmatage de cette phase est dû majoritairement à l'augmentation

du gradient de pression osmotique. Lors de la phase n°2, un gâteau de filtration, réversible à l'eau, se forme. Les analyses MEB et EDS ont révélé que ce dépôt est majoritairement composé de phosphore, de calcium, de carbone et d'oxygène. Le mécanisme de colmatage responsable de cette chute de flux est donc la précipitation de sels à la surface de la membrane tels que le phosphate de calcium, le carbonate de calcium et leurs dérivés. Ces sels sont plus solubles à pH faible. Des tests à pH inférieur à 6,5 ont alors permis de fortement augmenter les performances de filtration en limitant la formation de précipités.

Des chutes de flux plus importantes sont observées lors des filtration réalisées avec les membranes de NF. Comparé à l'OI, ce type de membrane présente l'inconvénient, outre des rétentions plus faibles de tous les indicateurs étudiés, d'être plus sujette au colmatage irréversible. Après comparaison des performances de rétention et de filtration, la membrane d'osmose inverse osm-ESPA s'avère être la plus appropriée (parmi les membranes sélectionnées) pour filtrer des effluents secondaires. Elle a donc été sélectionnée pour opérer sur le pilote à plus grande échelle.

Ces expériences préliminaires ont donc permis de mettre en évidence que la chute de flux pouvait être maîtrisée en minimisant la formation de dépôts inorganiques à la surface de la membrane en contrôlant le pH et la concentration en carbonate et phosphate de l'effluent secondaire. Un fonctionnement du pilote à un FRV compris entre 3 et 7 (soit un rendement eau eau de 66% à 85%) est ainsi possible.

Impact des paramètres du traitement secondaire et de la composition de l'eau usée sur les performances du traitement tertiaire lors d'expériences en continu à long terme :

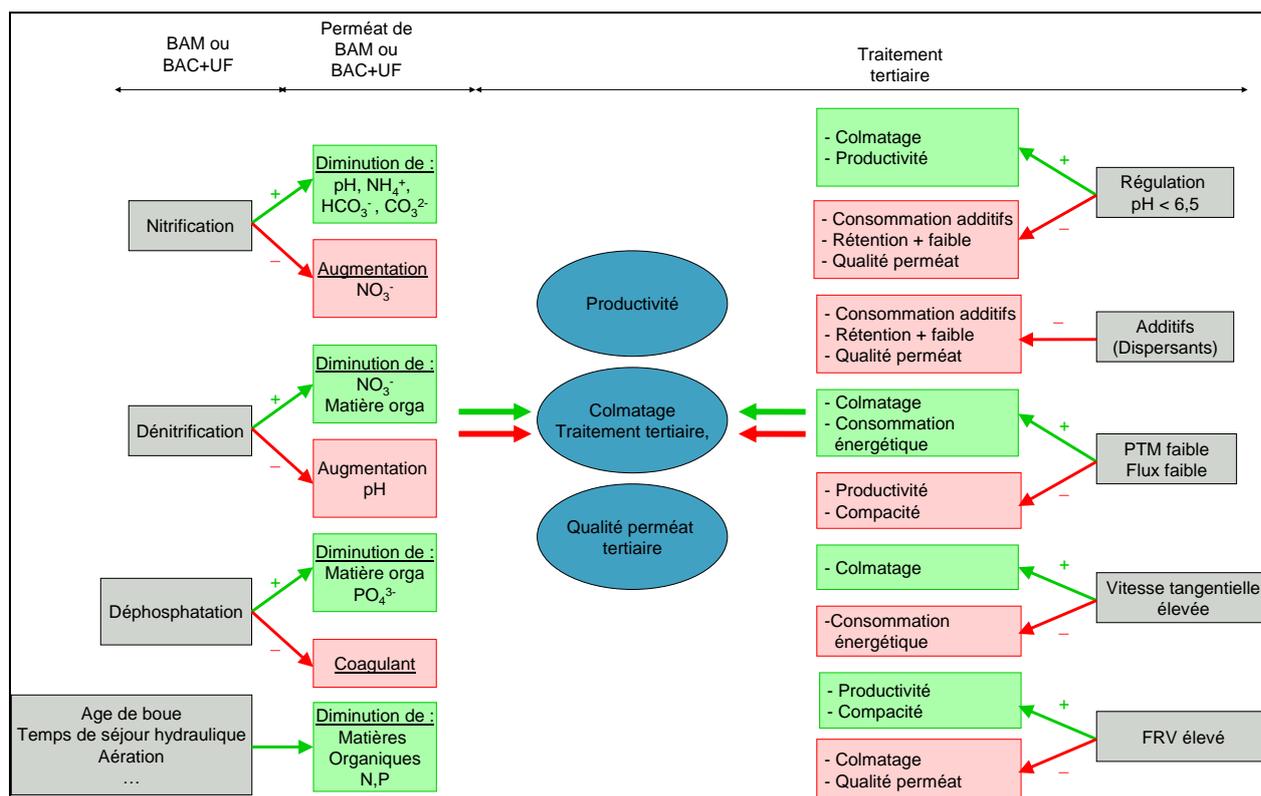
La seconde partie a permis de tester le couplage BAM-OI dans des conditions proches de celles industrielles sur de longues périodes de tests en continu. Les résultats obtenus à partir des expériences préliminaires à court terme ont permis de fixer les conditions opératoires du traitement tertiaire (membrane osm-ESPA, FRV = 3, Pression Transmembranaire (PTM) = 6 bars). L'objectif était alors d'étudier les interactions entre le traitement secondaire (le BAM) et le traitement tertiaire (l'OI) sur site.

Quelles que soient les conditions de fonctionnement, les indicateurs sélectionnés (carbone organique total (COT), demande chimique en oxygène (DCO), anions, cations,...) ont été stables dans le temps et la charge massique en entrée du BAM a eu très peu d'influence sur la qualité du perméat. A un flux constant de $12,9 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, une concentration en MES (matières en suspension) de 10 g.L^{-1} et un âge de boue élevé (proche de 80 jours), le perméat de BAM était de meilleure qualité en terme de COT (25% de carbone organique en moins) qu'avec un âge de boue de 30 jours, et un flux de $19,4 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Ceci a eu pour conséquences des vitesses de colmatage plus faibles au niveau du traitement tertiaire.

Avec une régulation de pH comprise entre 5,5 et 6,5, une PTM de 6 bars et un rendement en eau de 66%, une faible chute de flux, linéaire sur toute la période de filtration, a été observée sans qu'aucune maintenance du traitement tertiaire (lavages) ne soit réalisée et ce pendant

plus de 4 mois de filtration. Comme indiqué lors des expériences à court terme, la régulation de pH a permis de fortement limiter le développement du colmatage inorganique. Le colmatage observé est alors essentiellement dû à l'adsorption de molécules organiques à la surface de la membrane.

La figure suivante présente les divers paramètres à prendre en compte dans le but de limiter au mieux le colmatage du traitement tertiaire.



Devenir des micropolluants et microorganismes tout au long de la chaîne de traitement :

La dernière partie de l'étude s'est intéressée aux capacités de rétention de la filière BAM-OI/NF ainsi qu'à son comportement face à un pic de micropolluants.

Les membranes de NF et d'OI présentent de très fortes rétentions de toutes les molécules testées, notamment celles ciblées par la Directive Cadre Européenne. Ces rétentions ont été confirmées lors de la filtration d'effluents réels et pour des solutions synthétiques contenant un mélange de molécules cibles à de faibles concentrations (de l'ordre du µg/L). La membrane d'OI est plus performante que celle de NF, principalement pour les pesticides qui sont très bien retenus, excepté ceux de très faibles poids moléculaires et de faible hydrophobicité. Lorsque les mêmes molécules sont injectées dans une matrice de perméat de BAM, les taux de rétention augmentent et les concentrations au niveau du perméat sont, pour la plupart des composés, inférieures aux limites de détection des méthodes analytiques. Ces résultats ont été confirmés lors d'analyses réalisées lors

des expériences en continu sur l'unité pilot couplant le BAM et le procédé d'OI. La membrane d'OI représente alors une barrière infranchissable pour les microorganismes et pour la plupart des micropolluants.

Enfin, les dernières expériences ont eu pour objectif de simuler une dégradation brusque de la qualité de l'alimentation. Lorsque des molécules inhibitrices ou toxiques (produits pharmaceutiques, solvants) sont injectées à des concentrations faibles (inférieures à leur seuil d'inhibition), aucun relarguage de PMS ni de perturbation des performances de filtration du BAM comme de l'OI n'est détecté. Par contre, lorsque des solvants sont injectés à de fortes concentrations (supérieures à leur seuil d'inhibition), l'activité de la biomasse chute rapidement durant une période correspondant au temps de séjour hydraulique au sein du bioréacteur. Un léger relarguage de PMS est alors observé mais aucun colmatage particulier du BAM tout comme du procédé d'OI n'a été détecté. Ces résultats sont cependant à tempérer car ils dépendent de la toxicité de la molécule injectée (que se passerait-il avec une molécule plus toxique ?) et de la boue réceptrice (impact de l'acclimatation de la boue). Néanmoins, quels que soient les dopages effectués, aucun impact n'a été identifié au niveau des performances du traitement tertiaire.

Cette étude a permis de mettre en évidence les paramètres essentiels à contrôler pour pouvoir faire fonctionner le couplage procédé secondaire – procédé tertiaire de façon optimale. Quelles que soient les conditions, le perméat obtenu respecte toujours la qualité requise par la DCE. Néanmoins ce procédé doit aussi se montrer rentable. Il est donc indispensable de dimensionner le procédé en tenant compte de toute la chaîne de traitement. Les conditions optimales sont de produire un perméat avec un pH compris entre 5,5 et 6,5 avec de très faibles concentrations en carbonate et en phosphate. Il est possible d'atteindre ces conditions en jouant sur les étapes de nitrification, de dénitrification et de déphosphatation de la filière secondaire.

Perspectives :

Perspective 1 : Les mécanismes de colmatage ont été étudiés principalement à court terme. Un seul jeu de paramètre de la filière BAM-OI a été testé à long terme. Une étude à long terme des mécanismes de colmatage du traitement tertiaire et des procédures de nettoyages permettrait d'optimiser de nombreux paramètres tels que la pression ou le flux de travail ainsi que les rendements en eau.

Perspective 2 : Dans le but de pouvoir faire fonctionner le couplage BAM-OI dans de bonnes conditions tout en limitant l'ajout d'additifs, il pourrait être intéressant de jouer sur le rendement de dénitrification. En effet une diminution du rendement cause une diminution du pH, ce qui pourrait être bénéfique pour l'OI. Il faudrait alors optimiser les conditions de fonctionnement pour que le taux de nitrate du perméat soit tout de même inférieur à celui préconisé par la législation.

Perspective 3 : Ce pilote a fonctionné sans déphosphatation ce qui explique les fortes concentrations en phosphate observées dans le perméat du BAM. Les phosphates, pouvant précipiter

facilement en présence de calcium et provoquer un fort colmatage inorganique de l'OI sans régulation de pH, il apparaît important d'optimiser le traitement de ces phosphates soit par voie physico-chimique, soit par voie biologique. Dans le cas de traitement physico-chimiques, il faudra alors évaluer l'impact des additifs utilisés lors du traitement secondaire sur le traitement tertiaire.

Perspective 4 : Les résultats obtenus n'ont pas permis de sélectionner le procédé secondaire le plus performant entre un traitement secondaire BAM ou BAC-UF. Il pourrait donc être intéressant, à partir d'une même eau usée, de faire fonctionner les filières BAM-OI et BAC-UF-OI en parallèle avec les mêmes conditions opératoires au niveau du traitement tertiaire et ainsi obtenir des éléments de réponse exploitables.

Perspective 5 : enfin, il est indispensable d'étudier plus en détail l'impact des micropolluants tels que les pesticides ou les résidus médicamenteux sur tout la chaîne de traitement en faisant varier leur charge et en ne se focalisant que sur quelques molécules cibles présentant des toxicité élevées.

Bibliographie

Aimar P., Bacchin P., Maurel A., (2010), Filtration membranaire (OI, NF, UF, MF) – Aspects théoriques : perméabilité et sélectivité, techniques de l'ingénieur J2790.

Agency, U.S.E.P. (2001) Low-pressure membrane filtration for pathogen removal: application, implementation, and regulatory issues. EPA, 815-C-01-001.

Agenson, K.O. and Urase, T. (2007) Change in membrane performance due to organic fouling in nanofiltration (NF)/reverse osmosis (RO) applications. *Separation and Purification Technology* 55(2), 147.

Ahel, M., Giger, W. and Koch, M. (1994) Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment--I. Occurrence and transformation in sewage treatment. *Water Research* 28(5), 1131.

Ahmad, A.L., Tan, L.S. and Shukor, S.R.A. (2008) Dimethoate and atrazine retention from aqueous solution by nanofiltration membranes. *Journal of Hazardous Materials* 151(1), 71.

Angelakis, A.N., Marecos Do Monte, M.H.F., Bontoux, L. and Asano, T. (1999) The status of wastewater reuse practice in the Mediterranean basin: need for guidelines. *Water Research* 33(10), 2201.

Arévalo, J., Garralón, G., Plaza, F., Moreno, B., Pérez, J. and Gómez, M.Á. (2009) Wastewater reuse after treatment by tertiary ultrafiltration and a membrane bioreactor (MBR): a comparative study. *Desalination* 243(1-3), 32.

Avella, A.C., Delgado, L.F., Görner, T., Albasi, C., Galmiche, M. and de Donato, P. (2010) Effect of cytostatic drug presence on extracellular polymeric substances formation in municipal wastewater treated by membrane bioreactor. *Bioresource Technology* 101(2), 518.

Barker, D.J. and Stuckey, D.C. (1999) A review of soluble microbial products (SMP) in wastewater treatment systems. *Water Research* 33(14), 3063.

Bellona, C. and Drewes, J.E. (2005) The role of membrane surface charge and solute physico-chemical properties in the rejection of organic acids by NF membranes. *Journal of Membrane Science* 249(1-2), 227.

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

Bouhabila, E.H. (1999) Epuration d'eaux usées par bioréacteur aéré à membranes immergées. Interaction suspension floculée/membrane. Thèse de doctorat INSA Toulouse.

Brookes, A., Jefferson, B., Guglielmi, G. and Judd, S.J. (2006) Sustainable flux fouling in a membrane bioreactor: impact of flux and MLSS. *Separation Science and Technology* 41, 1279-1291.

Cabassud, C. (1986) Microfiltration tangentielle et séparation de biomasse: Application aux bioréacteurs à membrane en dénitrification des eaux, 1986. Thèse de doctorat de l'INP Toulouse.

Chang, I.-S. and Kim, S.-N. (2005) Wastewater treatment using membrane filtration--effect of biosolids concentration on cake resistance. *Process Biochemistry* 40(3-4), 1307.

Chen, J., Huang, X. and Lee, D. (2008) Bisphenol A removal by a membrane bioreactor. *Process Biochemistry* 43(4), 451.

Chesters, S.P. (2009) Innovations in the inhibition and cleaning of reverse osmosis membrane scaling and fouling. *Desalination* 238(1-3), 22.

Childress, A.E. and Deshmukh, S.S. (1998) Effect of humic substances and anionic surfactants on the surface charge and performance of reverse osmosis membranes. *Desalination* 118(1-3), 167.

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

Chong, T.H., Wong, F.S. and Fane, A.G. (2007) Fouling in reverse osmosis: Detection by non-invasive techniques. *Desalination* 204(1-3), 148.

Chudoba, J., Hejzlar, J. and Dolezal, M. (1986) Microbial polymers in the aquatic environment--III: Isolation from river, potable and underground water and analysis. *Water Research* 20(10), 1223.

Cicek, N., Macomber, J., Davel, J., Suidan, M.T., Audic, J. and Genestet, P. (2001) Effect of solids retention time on the performance and biological characteristics of a membrane bioreactor. *Water Science & Technology* 43(11), pp. 43-50.

Coble, P.G. (1996) Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry* 51(4), 325.

Comerton, A.M., Andrews, R.C., Bagley, D.M. and Hao, C. (2008) The rejection of endocrine disrupting and pharmaceutically active compounds by NF and RO membranes as a function of compound and water matrix properties. *Journal of Membrane Science* 313(1-2), 323.

Côté, P. (1998) Immersed membranes activated sludge process applied to the treatment of municipal wastewater. *Water Science & Technology* 38(4-5), pp. 437-442.

Côté, P., Buisson, H., Pound, C. and Arakaki, G. (1997) Immersed membrane activated sludge for the reuse of municipal wastewater. *Desalination* 113(2-3), 189.

Defrance, L. and Jaffrin, M.Y. (1999) Comparison between filtrations at fixed transmembrane pressure and fixed permeate flux: application to a membrane bioreactor used for wastewater treatment. *Journal of Membrane Science* 152(2), 203.

Degrémont (1991) *Water Treatment Handbook*, Sixth English ed, Lavoisier Publishing, Paris

De Koning, J., Bixio, D., Karabelas, A., Salgot, M. and Schafer, A. (2008) Characterisation and assessment of water treatment technologies for reuse. *Desalination* 218(1-3), 92.

Delgado, L.F., Faucet-Marquis, V., Schetrite, S., Pfohl-Leszkowicz, A., Paranthoen, S. and Albasi, C. (2009) Effect of cytostatic drugs on the sludge and on the mixed liquor characteristics of a cross-

flow membrane bioreactor: Consequence on the process. *Journal of Membrane Science* 347(1-2), 165.

Denger K, W.S., Smits TH, Schleheck D, Cook AM (2008) Bacterial sulfite dehydrogenases in organotrophic metabolism: separation and identification in *Cupriavidus necator* H16 and in *Delftia acidovorans* SPH-1. *Microbiology* 154, 256-263.

Deshmukh, S.S. and Childress, A.E. (2001) Zeta potential of commercial RO membranes: influence of source water type and chemistry. *Desalination* 140(1), 87.

Dignac, M. (1998) Caractérisation chimique de la matière organique au cours du traitement des eaux usées par boues activées. Thèse Université Paris VI.

Drak, A., Glucina, K., Busch, M., Hasson, D., Laïne, J.-M. and Semiat, R. (2000) Laboratory technique for predicting the scaling propensity of RO feed waters. *Desalination* 132(1-3), 233.

Drews, A., Lee, C.-H. and Kraume, M. (2006) Membrane fouling - a review on the role of EPS. *Desalination* 200(1-3), 186.

EEkama, G.A. (2010) The role and control of sludge age in biological nutrient removal activated sludge systems. *Water Science & Technology* 61(7), 1645-1652.

Espinasse, B., Bacchin, P. and Aimar, P. (2002) On an experimental method to measure critical flux in ultrafiltration. *Desalination* 146(1-3), 91.

FFarahbakhsh, K. and Smith, D.W. (2004) Removal of coliphages in secondary effluent by microfiltration--mechanisms of removal and impact of operating parameters. *Water Research* 38(3), 585.

Fatone, F., Bolzonella, D., Battistoni, P. and Cecchi, F. (2005) Removal of nutrients and micropollutants treating low loaded wastewaters in a membrane bioreactor operating the automatic alternate-cycles process. *Desalination* 183(1-3), 395.

Flemming, H.-C. (1997) Reverse osmosis membrane biofouling. *Experimental Thermal and Fluid Science* 14(4), 382.

Furiga, A., Pierre, G., Glories, M., Aimar, P., Roques, C., Causserand, C. and Berge, M. (2009) Effects of ionic strength on MS2 bacteriophage behavior: implications on the assessment of virus retention by ultrafiltration membrane. *Colloque Adebitech eau et polluants émergents (20-22 octobre 2009)*.

GGalinha, C.F., Portugal, C., Carvalho, G., Crespo, J.G. and Reis, M.A.M. (2007) Fluorescence spectroscopy as a Tool for Performance Monitoring of Membrane Bioreactors in Wastewater Treatment Systems. *Proceeding, 2nd IWA National Young Water Professionals Conference "Membrane technologies for wastewater treatment and reuse", Berlin, Germany.*

Gilron, J. and Hasson, D. (1987) Calcium sulphate fouling of reverse osmosis membranes: Flux decline mechanism. *Chemical Engineering Science* 42(10), 2351.

Gloede, M. and Melin, T. (2006) Potentials and limitations of molecular modelling approaches for scaling and scale inhibiting mechanisms. *Desalination* 199(1-3), 26.

Gloede, M. and Melin, T. (2008) Physical aspects of membrane scaling. *Desalination* 224(1-3), 71.

Göbel, A., McArdell, C.S., Joss, A., Siegrist, H. and Giger, W. (2007) Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *Science of The Total Environment* 372(2-3), 361.

Göbel, A., Thomsen, A., McArdell, C.S., Joss, A., Giger, W. and (84), F.T.v.C.V.R.i.S.C.B.i.S. (2005) Occurrence and sorption behavior of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in activated sludge treatment. *Environmental science and technology* 39, 3981–3989.

Gottberg, A.V. and Vaccaro, G. (2003) Kuwait's giant membrane plant starts to take shape. *desalination and water reuse*, 30-34.

Greenberg, G., Hasson, D. and Semiat, R. (2005) Limits of RO recovery imposed by calcium phosphate precipitation. *Desalination* 183(1-3), 273.

Guibert D. (2000). Étude de l'influence de la configuration et du mode opératoire sur le fonctionnement d'un réacteur aéré à fibres creuses immergées. Thèse de l'Université de Toulouse, France.

Halling-Sørensen, B., Nors Nielsen, S., Lanzky, P.F., Ingerslev, F., Holten Lützhøft, H.C. and Jørgensen, S.E. (1998) Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review. *Chemosphere* 36(2), 357.

Han, S.-S., Bae, T.-H., Jang, G.-G. and Tak, T.-M. (2005) Influence of sludge retention time on membrane fouling and bioactivities in membrane bioreactor system. *Process Biochemistry* 40(7), 2393.

Hasson, D., Drak, A. and Semiat, R. (2001) Inception of CaSO₄ scaling on RO membranes at various water recovery levels. *Desalination* 139(1-3), 73.

Heemken, O.P., Reincke, H., Stachel, B. and Theobald, N. (2001) The occurrence of xenoestrogens in the Elbe river and the North Sea. *Chemosphere* 45(3), 245.

Hejzlar, J. and Chudoba, J. (1986) Microbial polymers in the aquatic environment--I: Production by activated sludge microorganisms under different conditions. *Water Research* 20(10), 1209.

Hermia, J. (1982) Constant pressure blocking filtration laws -Application to power-law non-newtonian fluids. *Trans IChemE* 60, 183-187.

Herzberg, M. and Elimelech, M. (2007) Biofouling of reverse osmosis membranes: Role of biofilm-enhanced osmotic pressure. *Journal of Membrane Science* 295(1-2), 11.

Hilal, N., Al-Abri, M., Al-Hinai, H. and Abu-Arabi, M. (2008) Characterization and retention of NF membranes using PEG, HS and polyelectrolytes. *Desalination* 221(1-3), 284.

Hirani, Z.M., DeCarolis, J.F., Adham, S.S. and Jacangelo, J.G. Peak flux performance and microbial removal by selected membrane bioreactor systems. *Water Research* In Press, Accepted Manuscript.

Hoek, E.M.V., Allred, J., Knoell, T. and Jeong, B.-H. (2008) Modeling the effects of fouling on full-scale reverse osmosis processes. *Journal of Membrane Science* 314(1-2), 33.

Howell, J.A. (1995) Sub-critical flux operation of microfiltration. *Journal of Membrane Science* 107(1-2), 165.

Jarusutthirak, C., Amy, G. and Croué, J.-P. (2002) Fouling characteristics of wastewater effluent organic matter (EfOM) isolates on NF and UF membranes. *Desalination* 145(1-3), 247.

Jiang, T., Kennedy, M., Guinzbourg, B.F., Vanrolleghem, P.A. and Schippers, J.C. (2005) Optimising the operation of a MBR pilot plant by quantitative analysis of the membrane fouling mechanism. *Water Science & Technology* 51, 19-25.

Joss, A., Keller, E., Alder, A.C., Göbel, A., McArdell, C.S., Ternes, T. and Siegrist, H. (2005) Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water Research* 39(14), 3139.

Joss, A., Zabczynski, S., Göbel, A., Hoffmann, B., Löffler, D., McArdell, C.S., Ternes, T.A., Thomsen, A. and Siegrist, H. (2006) Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme. *Water Research* 40(8), 1686.

Joyeux, M. (2006) Résidus médicamenteux et risques sanitaires d'origine hydrique. *Environnement, Risques & Santé* Vol.5,(n°4).

Juliastuti, S.R., Baeyens, J., Creemers, C., Bixio, D. and Lodewyckx, E. (2003) The inhibitory effects of heavy metals and organic compounds on the net maximum specific growth rate of the autotrophic biomass in activated sludge. *Journal of Hazardous Materials* 100(1-3), 271.

Kimura, K., Amy, G., Drewes, J. and Watanabe, Y. (2003) Adsorption of hydrophobic compounds onto NF/RO membranes: an artifact leading to overestimation of rejection. *Journal of Membrane Science* 221(1-2), 89.

Kimura, K., Iwase, T., Kita, S. and Watanabe, Y. (2009) Influence of residual organic macromolecules produced in biological wastewater treatment processes on removal of pharmaceuticals by NF/RO membranes. *Water Research* 43(15), 3751.

Kimura, K., Toshima, S., Amy, G. and Watanabe, Y. (2004) Rejection of neutral endocrine disrupting compounds (EDCs) and pharmaceutical active compounds (PhACs) by RO membranes. *Journal of Membrane Science* 245(1-2), 71.

Kiso, Y., Sugiura, Y., Kitao, T. and Nishimura, K. (2001) Effects of hydrophobicity and molecular size on rejection of aromatic pesticides with nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 192(1-2), 1.

Kloepfer, A., Gnirss, R., Jekel, M. and Reemtsma, T. (2004) Occurrence of benzothiazoles in municipal wastewater and their fate in biological treatment. *Water Science and Technology* 50 (5), 203–208.

Kosutic, K., Furac, L., Sipos, L. and Kunst, B. (2005) Removal of arsenic and pesticides from drinking water by nanofiltration membranes. *Separation and Purification Technology* 42(2), 137.

Kosutic, K., Dolar, D. and Kunst, B. (2006) On experimental parameters characterizing the reverse osmosis and nanofiltration membranes' active layer. *Journal of Membrane Science* 282(1-2), 109.

Kosutic, K., Kastelan-Kunst, L. and Kunst, B. (2000) Porosity of some commercial reverse osmosis and nanofiltration polyamide thin-film composite membranes. *Journal of Membrane Science* 168(1-2), 101.

Koyuncu, I. and Topacik, D. (2002) Effect of organic ion on the separation of salts by nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 195(2), 247.

Lazarova (CIRSEE - Lyonnaise des Eaux) et al., « La réutilisation des eaux usées : un enjeu de l'an 2000 » ; « L'eau, l'industrie, les nuisances », n°212, pp.39-46, mai 1998.

Lazarova (CIRSEE - Lyonnaise des Eaux), « Rôle de réutilisation des eaux usées pour la gestion des ressources: coûts, bénéfices et déficits technologiques » ; « L'eau, l'industrie, les nuisances », n°227, pp.47-57, août 1999

Le-Clech, P., Jefferson, B. and Judd, S.J. (2003) Impact of aeration, solids concentration and membrane characteristics on the hydraulic performance of a membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science* 218(1-2), 117.

Lee, S., Kim, S., Cho, J. and Hoek, E.M.V. (2007) Natural organic matter fouling due to foulant-membrane physicochemical interactions. *Desalination* 202(1-3), 377.

Lee, S. and Lee, C.-H. (2000) Effect of operating conditions on CaSO₄ scale formation mechanism in nanofiltration for water softening. *Water Research* 34(15), 3854.

Lee, W., Kang, S. and Shin, H. (2003) Sludge characteristics and their contribution to microfiltration in submerged membrane bioreactors. *Journal of Membrane Science* 216(1-2), 217.

Lesage, G. (2009) Etude de l'élimination de substances aromatiques dangereuses dans un procédé couplant adsorption et biodégradation. Thèse INSA Toulouse.

Lesage, N. (2005) Etude d'un procédé hybride Adsorption/Bioréacteur à membranes pour le traitement des effluents industriels. INSA Toulouse Thesis.

Lesjean, B., Rosenberger, S., Laabs, C., Jekel, M., Gnirss, R. and Amy, G. (2005) Correlation between membrane fouling and soluble/colloidal organic substances in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment. *Water Science & Technology* 51, 1-8.

Li, Q., Xu, Z. and Pinnau, I. (2007) Fouling of reverse osmosis membranes by biopolymers in wastewater secondary effluent: Role of membrane surface properties and initial permeate flux. *Journal of Membrane Science* 290(1-2), 173.

Lu, S.G., Imai, T., Ukita, M., Sekine, M., Higuchi, T. and Fukagawa, M. (2001) A model for membrane bioreactor process based on the concept of formation and degradation of soluble microbial products. *Water Research* 35(8), 2038.

Lübbecke, S., Vogelpohl, A. and Dewjanin, W. (1995) Wastewater treatment in a biological high-performance system with high biomass concentration. *Water Research* 29(3), 793.

Lyko, S., Al-Halbouni, D., Wintgens, T., Janot, A., Hollender, J., Dott, W. and Melin, T. (2007) Polymeric compounds in activated sludge supernatant -- Characterisation and retention mechanisms at a full-scale municipal membrane bioreactor. *Water Research* 41(17), 3894.

Lyko, S., Wintgens, T. and Melin, T. (2005) Estrogenic trace contaminants in wastewater -- possibilities of membrane bioreactor technology. *Desalination* 178(1-3), 95.

Mänttäre, M., Puro, L., Nuortila-Jokinen, J. and Nyström, M. (2000) Fouling effects of polysaccharides and humic acid in nanofiltration. *Journal of Membrane Science* 165(1), 1.

Mänttäre, M., Pekuri, T. and Nyström, M. (2004) NF270, a new membrane having promising characteristics and being suitable for treatment of dilute effluents from the paper industry. *Journal of Membrane Science* 242(1-2), 107.

Martinelli L., Influence de l'aération sur le colmatage des membranes immergées, 12 Décembre 2006, PhD Thesis.

Massé, A. (2004) Bioréacteur à membranes immergées pour le traitement des eaux résiduaires urbaines: spécificités physico-chimiques du milieu biologique et colmatage. INSA Toulouse Thesis.

Maurel A., (1988), Osmose inverse et ultrafiltration, *Techniques de l'ingénieur*, J2796

Miège, C., Choubert, J.M., Ribeiro, L., Eusèbe, M. and Coquery, M. (2009) Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants - Conception of a database and first results. *Environmental Pollution* 157, 1721-1726.

Miège, C., Coquery, M., Eusèbe, M. and Choubert, J.-M. (2008) Removal efficiency of pharmaceuticals and personal care products with varying wastewater treatment processes and operating conditions – Conception of a database and first results. *Water Science and Technology* 57, 49-56.

Mo, H., Tay, K.G. and Ng, H.Y. (2008) Fouling of reverse osmosis membrane by protein (BSA): Effects of pH, calcium, magnesium, ionic strength and temperature. *Journal of Membrane Science* 315(1-2), 28.

Nghiem, L.D. and Hawkes, S. (2007) Effects of membrane fouling on the nanofiltration of pharmaceutically active compounds (PhACs): Mechanisms and role of membrane pore size. *Separation and Purification Technology* 57(1), 176.

Nghiem, L.D., Manis, A., Soldenhoff, K. and Schafer, A.I. (2004) Estrogenic hormone removal from wastewater using NF/RO membranes. *Journal of Membrane Science* 242(1-2), 37.

Nghiem, L.D., Schafer, A.I. and Elimelech, M. (2006) Role of electrostatic interactions in the retention of pharmaceutically active contaminants by a loose nanofiltration membrane. *Journal of Membrane Science* 286(1-2), 52.

Nghiem, L.D., Tadkaew, N. and Sivakumar, M. (2009) Removal of trace organic contaminants by submerged membrane bioreactors. *Desalination* 236(1-3), 127.

Norberg, D., Hong, S., Taylor, J. and Zhao, Y. (2007) Surface characterization and performance evaluation of commercial fouling resistant low-pressure RO membranes. *Desalination* 202(1-3), 45.

Nyström, M., Kaipia, L. and Luque, S. (1995) Fouling and retention of nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 98(3), 249.

Ognier, S., Wisniewski, C. and Grasmick, A. (2002) Influence of macromolecule adsorption during filtration of a membrane bioreactor mixed liquor suspension. *Journal of Membrane Science* 209(1), 27.

Ohmori, K. and Glatz, C.E. (2000) Effect of carbon source on microfiltration of *Corynebacterium glutamicum*. *Journal of Membrane Science* 171(2), 263.

Ozaki, H., Ikejima, N., Shimizu, Y., Fukami, K., Taniguchi, S., Takanami, R., Giri, R. and Matsui, S. (2008) Rejection of Pharmaceuticals and Personal Care Products (PPCPs) and Endocrine Disrupting Chemicals (EDCs) by Low Pressure Reverse Osmosis Membranes. *Water Science & Technology* 58(1), 73-81.

Ozaki, H. and Li, H. (2002) Rejection of organic compounds by ultra-low pressure reverse osmosis membrane. *Water Research* 36(1), 123.

Ozaki, H., Sharma, K. and Saktaywin, W. (2002) Performance of an ultra-low-pressure reverse osmosis membrane (ULPROM) for separating heavy metal: effects of interference parameters. *Desalination* 144(1-3), 287.

Plakas, K.V. and Karabelas, A.J. (2008) Membrane retention of herbicides from single and multi-solute media: The effect of ionic environment. *Journal of Membrane Science* In Press, Accepted Manuscript.

Plakas, K.V. and Karabelas, A.J. (2009) Triazine retention by nanofiltration in the presence of organic matter: The role of humic substance characteristics. *Journal of Membrane Science* 336(1-2), 86.

Pollet S., Caractérisation du colmatage et de l'hydrodynamique dans les bioréacteurs à membranes : influence de la configuration du module et de l'aération, Thèse de Doctorat soutenue le 6 février 2009

Praderie, M. (1996) Contribution à l'étude du traitement des eaux résiduaires urbaines par boues activées à membranes immergées. Thèse de doctorat N° d'ordre 1216.

Putschew, A., Wischnack, S. and Jekel, M. (2000) Occurrence of triiodinated X-ray contrast agents in the aquatic environment. *The Science of The Total Environment* 255(1-3), 129.

Qin, J.-J., Htun Oo, M., Nyunt Wai, M., Lee, H., Hong, S.P., Kim, J.E., Xing, Y. and Zhanga, M. (2005) Pilot study for reclamation of secondary treated sewage effluent. *Desalination* 171(3), 299.

Qin, J.-J., Kekre, K.A., Tao, G., Oo, M.H., Wai, M.N., Lee, T.C., Viswanath, B. and Seah, H. (2006) New option of MBR-RO process for production of NEWater from domestic sewage. *Journal of Membrane Science* 272(1-2), 70.

Racault Y., Stricker A.E., Husson A., Gillot S. (in press). Monitoring the variations of the oxygen transfer rate in a full scale membrane bioreactor using daily mass balances. *Water Science & Technology*

Racault, Yvan; Gillot, Sylvie (2007). Use of mass balances for the determination of oxygen contribution of the different air sources in a fullscale membrane bioreactor. *Proceedings of the Water Environment Federation Technical Exhibition and Conference (WEFTEC 2007): Water Environment Federation* : pp. 3393-3406

Rosenberger, S., Laabs, C., Lesjean, B., Gnirss, R., Amy, G., Jekel, M. and Schrotter, J.C. (2006) Impact of colloidal and soluble organic material on membrane performance in membrane bioreactors for municipal wastewater treatment. *Water Research* 40(4), 710.

Rosenberger, S., Evenblij, H., te Poele, S., Wintgens, T. and Laabs, C. (2005) The importance of liquid phase analyses to understand fouling in membrane assisted activated sludge processes--six case studies of different European research groups. *Journal of Membrane Science* 263(1-2), 113.

Roudman, A.R. and DiGiano, F.A. (2000) Surface energy of experimental and commercial nanofiltration membranes: effects of wetting and natural organic matter fouling. *Journal of Membrane Science* 175(1), 61.

Santafe-Moros, A., Gozálvez-Zafrilla, J.M. and Lora-García, J. (2005) Performance of commercial nanofiltration membranes in the removal of nitrate ions. *Desalination* 185(1-3), 281.

Schäfer, A.I., Fane, A.G. and Waite, T.D. (2005) *Nanofiltration, Principles and applications*.

Schäfer, A.I., Nghiem, L.D., Meier, A. and Neale, P.A. (2010) Impact of organic matrix compounds on the retention of steroid hormone estrone by a 'loose' nanofiltration membrane. *Separation and Purification Technology* 73(2), 179.

Schock, G. and A.Miguel (1987) Mass transfer and pressure loss in spiral-wound modules. *Desalination* 64, 339-352.

Sonune, A. and Ghate, R. (2004) Developments in wastewater treatment methods. *Desalination* 167, 55.

Stricot, M. (2008) Bioréacteurs à membranes à configuration externe: influence de la configuration du procédé sur la structuration des matrices biologiques et le colmatage des membranes. Thèse INSA Toulouse.

Stumpf, M., Ternes, T.A., Wilken, R.-D., Silvana Vianna, R. and Baumann, W. (1999) Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *The Science of The Total Environment* 225(1-2), 135.

Sutzkover, I., Hasson, D. and Semiat, R. (2000) Simple technique for measuring the concentration polarization level in a reverse osmosis system. *Desalination* 131(1-3), 117.

Takács, I., Stricker, A.E., Achleitner, S., Barrie, A., Rauch, W. and Murphy, S. Do you know your sludge age? Proceedings of the Water Environment Federation 81st Annual Technical Exhibition & Conference (WEFTEC.08), Chicago, IL, USA. October 18-22, 2008.

Tam, L.S., Tang, T.W., Lau, G.N., Sharma, K.R. and Chen, G.H. (2007) A pilot study for wastewater reclamation and reuse with MBR/RO and MF/RO systems. *Desalination* 202(1-3), 106.

Tanninen, J. and Nystrom, M. (2002) Separation of ions in acidic conditions using NF. *Desalination* 147(1-3), 295.

Teychene, B. (2008) Rôle des nanoparticules organiques dans le colmatage membranaire. Application au traitement d'eaux usées urbaines par bioréacteur à membranes. INSA Toulouse Thesis.

Trussell, R.S., Merlo, R.P., Hermanowicz, S.W. and Jenkins, D. (2006) The effect of organic loading on process performance and membrane fouling in a submerged membrane bioreactor treating municipal wastewater. *Water Research* 40(14), 2675.

Ueda, T., Hata, K., Kikuoka, Y. and Seino, O. (1997) Effects of aeration on suction pressure in a submerged membrane bioreactor. *Water Research* 31(3), 489.

Uruse, T., Kagawa, C. and Kikuta, T. (2005) Factors affecting removal of pharmaceutical substances and estrogens in membrane separation bioreactors. *Desalination* 178(1-3), 107.

Uruse, T. and Sato, K. (2007) The effect of deterioration of nanofiltration membrane on retention of pharmaceuticals. *Desalination* 202(1-3), 385.

Uruse, T., Yamamoto, K. and Ohgaki, S. (1996) Effect of pore structure of membranes and module configuration on virus retention. *Journal of Membrane Science* 115(1), 21.

Urbain (1992) Caractérisation physico-chimique des boues activées en relation avec leur propriété de décantation. Thèse de doctorat INSA Toulouse.

Van de Lisdonk, C.A.C., Rietman, B.M., Heijman, S.G.J., Sterk, G.R. and Schippers, J.C. (2001) Prediction of supersaturation and monitoring of scaling in reverse osmosis and nanofiltration membrane systems. *Desalination* 138(1-3), 259.

Van der Bruggen, B., Braeken, L. and Vandecasteele, C. (2002) Flux decline in nanofiltration due to adsorption of organic compounds. *Separation and Purification Technology* 29(1), 23.

Van der Bruggen, B., Everaert, K., Wilms, D. and Vandecasteele, C. (2001) Application of nanofiltration for removal of pesticides, nitrate and hardness from ground water: rejection properties and economic evaluation. *Journal of Membrane Science* 193(2), 239.

Van der Bruggen, B., Schaep, J., Wilms, D. and Vandecasteele, C. (1999) Influence of molecular size, polarity and charge on the retention of organic molecules by nanofiltration. *Journal of Membrane Science* 156(1), 29.

Verliefde, A.R.D., Cornelissen, E.R., Heijman, S.G.J., Petrinic, I., Luxbacher, T., Amy, G.L., Van der Bruggen, B. and van Dijk, J.C. (2009) Influence of membrane fouling by (pretreated) surface water on rejection of pharmaceutically active compounds (PhACs) by nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 330(1-2), 90.

Verliefde, A.R.D., Cornelissen, E.R., Heijman, S.G.J., Verberk, J.Q.J.C., Amy, G.L., Van der Bruggen, B. and van Dijk, J.C. (2008) The role of electrostatic interactions on the rejection of organic solutes in aqueous solutions with nanofiltration. *Journal of Membrane Science* 322(1), 52.

Vrouwenvelder, J.S., Beyer, F., Dahmani, K., Hasan, N., Galjaard, G., Kruithof, J.C. and Van Loosdrecht, M.C.M. (2010) Phosphate limitation to control biofouling. *Water Research* In Press, Accepted Manuscript.

Vrouwenvelder, J.S., Manolarakis, S.A., van der Hoek, J.P., van Paassen, J.A.M., van der Meer, W.G.J., van Agtmaal, J.M.C., Prummel, H.D.M., Kruithof, J.C. and van Loosdrecht, M.C.M. (2008) Quantitative biofouling diagnosis in full scale nanofiltration and reverse osmosis installations. *Water Research* 42(19), 4856.

Vrouwenvelder, J.S., Manolarakis, S.A., Veenendaal, H.R. and van der Kooij, D. (2000) Biofouling potential of chemicals used for scale control in RO and NF membranes. *Desalination* 132(1-3), 1.

Weiss, S. and Reemtsma, T. (2008) Membrane bioreactors for municipal wastewater treatment - A viable option to reduce the amount of polar pollutants discharged into surface waters? *Water Research* 42(14), 3837.

Wen A, F.M., Hayward C, Chakraborty S, Sly LI (1999) Phylogenetic relationships among members of the Comamonadaceae, and description of *Delftia acidovorans*. gen. nov., comb. nov. *Int J Syst Bacteriol* 49, 567-576.

Wiesner, M.R., Clark, M.M., Jacangelo, J.G., Lykins, B.W., Marinas, B.J., O'Melia, C.R., Rittman, B.E. and Semmens, M.J. (1992) Committee Report: membrane processes in potable water treatment. *J.AWWA*, 59-64.

Wintgens, T., Melin, T., Schafer, A., Khan, S., Muston, M., Bixio, D. and Thoeue, C. (2005) The role of membrane processes in municipal wastewater reclamation and reuse. *Desalination* 178(1-3), 1.

Xu, Y. and Lebrun, R.E. (1999) Investigation of the solute separation by charged nanofiltration membrane: effect of pH, ionic strength and solute type. *Journal of Membrane Science* 158(1-2), 93.

Yamamoto, K., Hiasa, M., Mahmood, T. and Matsuo, T. (1989) Direct solid-liquid separation using hollow fiber membrane in an activated sludge aeration tank. *Water Science & Technology* 21, pp. 43-54.

Yangali-Quintanilla, V., Sadmani, A., McConville, M., Kennedy, M. and Amy, G. (2009) Rejection of pharmaceutically active compounds and endocrine disrupting compounds by clean and fouled nanofiltration membranes. *Water Research* 43(9), 2349.

Yoon, Y., Westerhoff, P., Snyder, S.A. and Wert, E.C. (2006) Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products. *Journal of Membrane Science* 270(1-2), 88.

Yoon, Y., Westerhoff, P., Snyder, S.A., Wert, E.C. and Yoon, J. (2007) Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes. *Desalination* 202(1-3), 16.

Zanetti, F., De Luca, G. and Sacchetti, R. Performance of a full-scale membrane bioreactor system in treating municipal wastewater for reuse purposes. *Bioresource Technology* In Press, Corrected Proof.

Zhang, K. and Farahbakhsh, K. (2007) Removal of native coliphages and coliform bacteria from municipal wastewater by various wastewater treatment processes: Implications to water reuse. *Water Research* 41(12), 2816.

Annexes

Annexe 1.1 : Directive cadre européenne

I

(Actes dont la publication est une condition de leur applicabilité)

**DÉCISION N° 2455/2001/CE DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL
du 20 novembre 2001**

**établissant la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau et modifiant la directive
2000/60/CE**

(Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE)

LE PARLEMENT EUROPÉEN ET LE CONSEIL DE L'UNION
EUROPÉENNE,

vu le traité instituant la Communauté européenne, et notamment son article 175, paragraphe 1,

vu la proposition de la Commission ⁽¹⁾,

vu l'avis du comité économique et social ⁽²⁾,

après consultation du Comité des régions,

statuant conformément à la procédure prévue à l'article 251 du traité ⁽³⁾,

considérant ce qui suit:

- (1) La directive 76/464/CEE du Conseil du 4 mai 1976 concernant la pollution causée par certaines substances dangereuses déversées dans le milieu aquatique de la Communauté ⁽⁴⁾ et les directives adoptées dans ce cadre constituent à l'heure actuelle le principal instrument communautaire de lutte contre les rejets de sources ponctuelles et diffuses de substances dangereuses.
- (2) Les contrôles communautaires prévus par la directive 76/464/CEE ont été remplacés, harmonisés et approfondis par la directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau ⁽⁵⁾.
- (3) La directive 2000/60/CE prévoit l'adoption de mesures spécifiques au niveau communautaire contre la pollution des eaux par certains polluants ou groupes de polluants présentant un risque significatif pour ou via l'environnement aquatique, notamment des risques auxquels sont exposées les eaux utilisées pour le captage d'eau potable. Ces mesures visent à réduire progressivement, et, pour les substances dangereuses prioritaires définies à l'article 2, point 30, deuxième phrase, de la directive 2000/60/CE, à arrêter ou supprimer progressivement les rejets, émissions et pertes dans un délai de 20 ans à compter de l'adoption de ces mesures au niveau communautaire dans le but ultime, tel que défini dans le contexte de la réalisation des objectifs des accords internationaux pertinents, de parvenir à des concentrations dans l'environne-

ment marin proches des valeurs de fond pour les substances présentes dans la nature et proches de zéro pour les substances synthétiques produites par l'homme. En vue de l'adoption de ces mesures, il est nécessaire d'établir une liste des substances prioritaires, incluant les substances prioritaires dangereuses, qui deviendra l'annexe X de la directive 2000/60/CE. La liste a été préparée en prenant en compte les recommandations contenues dans l'article 16, paragraphe 5, de la directive 2000/60/CE.

- (4) La suppression totale des émissions, rejets et pertes de toutes provenances n'est pas possible pour les substances présentes dans la nature ou générées par des processus naturels, comme le cadmium, le mercure et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Il convient de tenir adéquatement compte de cet état de fait dans le cadre de l'élaboration des directives particulières correspondantes, et des mesures devraient viser à faire cesser les émissions, rejets et pertes, dans l'environnement aquatique, des substances dangereuses prioritaires provenant de l'activité humaine.
- (5) La directive 2000/60/CE prévoit, à l'article 16, paragraphe 2, une méthodologie reposant sur une base scientifique qui permet de sélectionner les substances prioritaires en fonction du risque significatif qu'elles présentent pour ou via l'environnement aquatique.
- (6) La méthodologie décrite dans la directive 2000/60/CE permet, en tant qu'option extrêmement pratique, d'appliquer une procédure simplifiée d'évaluation en fonction du risque, qui repose sur des principes scientifiques et tient particulièrement compte:
 - des données concernant le danger intrinsèque de la substance en cause et, en particulier, son écotoxicité aquatique et sa toxicité pour l'homme via les voies aquatiques d'exposition,
 - des données de la surveillance attestant une contamination étendue de l'environnement, et
 - d'autres facteurs éprouvés pouvant indiquer la possibilité d'une contamination étendue de l'environnement, tels que le volume de production ou le volume utilisé de la substance en cause, et les modes d'utilisation.

⁽¹⁾ JO C 177 E du 27.6.2000, p. 74 et JO C 154 E du 29.5.2001, p. 117.

⁽²⁾ JO C 268 du 19.9.2000, p. 11.

⁽³⁾ Avis du Parlement européen du 15 mai 2001 (non encore paru au Journal officiel) et décision du Conseil du 8 octobre 2001.

⁽⁴⁾ JO L 129 du 18.5.1976, p. 23. Directive modifiée en dernier lieu par la directive 2000/60/CE (JO L 327 du 22.12.2000, p. 1).

⁽⁵⁾ JO L 327 du 22.12.2000, p. 1.

- (7) Sur cette base, la Commission a développé un système de fixation des priorités associant surveillance et modélisation (procédure COMMPS), en collaboration avec des experts des parties intéressées, notamment le comité scientifique pour la toxicité, l'écotoxicité et l'environnement, les États membres, les pays de l'AELE, l'Agence européenne pour l'environnement, les associations industrielles européennes, y compris les associations représentant les petites et moyennes entreprises, et les organisations européennes de protection de l'environnement.
- (8) La Commission devrait associer à la procédure COMMPS les États candidats à l'adhésion à l'Union européenne et, en priorité, ceux dont le territoire est traversé par des cours d'eau traversant également le territoire d'un État membre ou par des affluents de ces derniers.
- (9) Une première liste de 33 substances ou groupes de substances prioritaires a été établie sur la base de la procédure COMMPS, à la suite d'un débat public et transparent avec les parties intéressées.
- (10) Il est souhaitable d'adopter cette liste sans tarder, de manière à permettre la mise en œuvre en temps utile et sans interruption des mesures communautaires de lutte contre les substances dangereuses conformément à la stratégie décrite à l'article 16 de la directive 2000/60/CE et en particulier des propositions de mesures de contrôle prévues à l'article 16, paragraphe 6, et des propositions concernant les normes de qualité prévues à l'article 16, paragraphe 7, pour atteindre les objectifs de ladite directive.
- (11) La liste des substances prioritaires adoptée en vertu de la présente décision remplace la liste des substances figurant dans la communication de la Commission au Conseil du 22 juin 1982 concernant les substances dangereuses susceptibles d'être inscrites sur la liste I de la directive 76/464/CEE⁽¹⁾.
- (12) Conformément à l'article 16, paragraphe 3, de la directive 2000/60/CE, l'identification des substances dangereuses prioritaires tient compte de la sélection de substances préoccupantes effectuée dans la législation communautaire pertinente relative aux substances dangereuses ou dans les accords internationaux pertinents. Les substances dangereuses sont définies dans ladite directive comme les «substances ou groupes de substances qui sont toxiques, persistantes et bioaccumulables, et autres substances ou groupes de substances qui sont considérées, à un degré équivalent, comme sujettes à caution».
- (13) Les accords internationaux pertinents incluent, entre autres, la convention OSPAR pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du nord-est, la convention HELCOM relative à la protection du milieu marin de la mer Baltique, la convention de Barcelone relative à la protection de la Méditerranée contre la pollution, les conventions signées dans le cadre de l'Organisation maritime internationale (OMI), la convention du PNUE sur les polluants organiques persistants et le protocole sur les polluants organiques persistants de la convention de la commission économique pour l'Europe des Nations unies (UNECE) sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance.
- (14) La sélection des substances prioritaires et l'identification des substances dangereuses prioritaires en vue d'établir des mesures de lutte contre les émissions, les rejets et les pertes contribueront à la réalisation des objectifs de la Communauté et au respect de ses engagements au titre des conventions internationales pour la protection des eaux marines, et notamment à la mise en œuvre de la stratégie visant les substances dangereuses adoptée lors de la réunion ministérielle OSPAR de 1998 dans le cadre de la convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du nord-est, en vertu de la décision 98/249/CE du Conseil⁽²⁾.
- (15) L'identification des substances dangereuses prioritaires dans la liste des substances prioritaires devrait particulièrement tenir compte, entre autres, des substances dangereuses dont des accords internationaux prévoient l'élimination progressive ou l'arrêt des rejets, émissions et pertes; en particulier les substances dangereuses reconnues comme devant être progressivement éliminées dans les organisations internationales dont l'OMI, le PNUE ou l'UNECE; les substances dangereuses dont la convention OSPAR prévoit l'arrêt des rejets, émissions et pertes, y compris les substances dangereuses identifiées par DYNAMEC Selection I⁽³⁾ ou III⁽⁴⁾ de OSPAR; les substances dangereuses qui sont considérées, à un degré équivalent, comme sujettes à caution en tant que substances persistantes, toxiques et bioaccumulables (PTB), comme les agents perturbateurs du système endocrinien identifiés par la stratégie OSPAR; et les métaux lourds inclus dans le protocole sur les métaux lourds de la convention UNECE sur la pollution atmosphérique transfrontière à longue distance et sélectionnés pour une action prioritaire au titre de OSPAR 1998 et 2000, qui sont considérés comme sujets à caution, à un degré équivalent à celui des PTB.
- (16) L'efficacité des mesures de dépollution aquatique exige que la Commission s'efforce de promouvoir la synchronisation des recherches effectuées et des conclusions formulées dans le cadre de la convention OSPAR et dans celui de la procédure COMMPS.
- (17) La procédure COMMPS est conçue comme un instrument dynamique de classement des substances dangereuses par ordre de priorité, susceptible d'être amélioré et développé en permanence en vue d'une révision et adaptation de la première liste de substances prioritaires au plus tard quatre ans après l'entrée en vigueur de la directive 2000/60/CE et tous les quatre ans au minimum par la suite. Pour garantir que toutes les substances potentiellement prioritaires soient prises en considération par le prochain processus de sélection, il est indispensable qu'aucune substance ne soit systématiquement exclue, que les meilleures connaissances possibles soient prises en considération et que tous les produits chimiques et tous les pesticides présents sur le marché de l'UE, ainsi que toutes les substances identifiées comme «dangereuses» par OSPAR, figurent dans le processus de sélection.

⁽²⁾ JO L 104 du 3.4.1998, p. 1.

⁽³⁾ Non intrinsèquement biodégradable et log Kow (coefficient octanol-eau) ≥ 5 ou BCF (facteur de bioconcentration) $\geq 5\,000$ et toxicité aquatique aiguë $\leq 0,1$ mg/l ou classée comme cancérigène, mutagène ou toxique pour la reproduction (CMR) chez les mammifères.

⁽⁴⁾ Non intrinsèquement biodégradable et log Kow ≥ 4 ou BCF ≥ 500 et toxicité aquatique aiguë ≤ 1 mg/l ou classée comme cancérigène, mutagène ou toxique pour la reproduction (CMR) chez les mammifères.

⁽¹⁾ JO C 176 du 14.7.1982, p. 3.

- (18) L'efficacité de la procédure COMMPS dépend largement de la disponibilité de données pertinentes. La législation communautaire actuelle relative aux substances chimiques s'est révélée gravement insuffisante en termes de données. Le but de la directive 2000/60/CE ne peut être pleinement atteint que si une révision de la législation communautaire relative aux substances chimiques permet d'obtenir des données complètes.
- (19) La référence à la procédure COMMPS n'exclut pas le recours par la Commission à des techniques d'évaluation de la nocivité de certaines substances déjà mises au point ou employées dans d'autres actions antipollution.
- (20) Conformément à l'article 1^{er}, point c), de la directive 2000/60/CE, les futurs réexamens de la liste des substances prioritaires visées à l'article 16, paragraphe 4, de ladite directive, contribueront à l'arrêt des émissions, rejets et pertes de toutes les substances dangereuses d'ici à 2020 en ajoutant progressivement de nouvelles substances à cette liste.
- (21) En plus de la procédure COMMPS perfectionnée, il convient de prendre, le cas échéant, en considération, lors des réexamens et de l'adaptation de la liste des substances prioritaires, les résultats des révisions prévues dans le cadre de la directive 91/414/CEE du Conseil du 15 juillet 1991 concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques ⁽¹⁾, du règlement (CEE) n° 793/93 du Conseil du 23 mars 1993 concernant l'évaluation et le contrôle des risques présentés par les substances existantes ⁽²⁾, et de la directive 98/8/CE du Parlement européen et du Conseil du 16 février 1998 concernant la mise sur le marché des produits biocides ⁽³⁾ et éventuellement d'autres données scientifiques établies par les révisions prévues dans des directives existantes ou nouvelles, plus particulièrement dans le cadre de la législation sur les produits chimiques. Par souci de modérer les coûts, il convient d'éviter que les tests effectués sur les substances fassent double emploi. Il doit être possible, en adaptant les listes, de faire passer une substance donnée dans une catégorie de priorité inférieure ou supérieure,

ONT ARRÊTÉ LA PRÉSENTE DÉCISION:

Article premier

La liste des substances prioritaires, incluant les substances dangereuses prioritaires, prévue à l'article 16, paragraphes 2 et 3, de la directive 2000/60/CE est adoptée par la présente décision. Cette liste, telle qu'elle figure à l'annexe de la présente décision, est ajoutée à la directive 2000/60/CE en tant qu'annexe X.

Article 2

La liste des substances prioritaires établie par la présente décision remplace la liste des substances figurant dans la communication de la Commission du 22 juin 1982.

Article 3

Afin de garantir que toutes les substances potentiellement prioritaires soient prises en considération, la Commission et les États membres veillent à ce que les données relatives aux substances et à leur exposition, requises aux fins de l'application de la procédure COMMPS, soient disponibles.

Article 4

La présente décision entre en vigueur le jour suivant celui de sa publication au *Journal officiel des Communautés européennes*.

Article 5

Les États membres sont destinataires de la présente décision.

Fait à Bruxelles, le 20 novembre 2001.

Par le Parlement européen

La présidente

N. FONTAINE

Par le Conseil

Le président

A. NEYTS-UYTTEBROECK

⁽¹⁾ JO L 230 du 19.8.1991, p. 1. Directive modifiée en dernier lieu par la directive 2001/49/CE (JO L 176 du 29.6.2001, p. 61).

⁽²⁾ JO L 84 du 5.4.1993, p. 1.

⁽³⁾ JO L 123 du 24.4.1998, p. 1.

ANNEXE

«ANNEXE X

LISTE DES SUBSTANCES PRIORITAIRES DANS LE DOMAINE DE L'EAU (*)

	Numéro CAS ⁽¹⁾	Numéro UE ⁽²⁾	Nom de la substance prioritaire	Identifiée en tant que substance dangereuse prioritaire
(1)	15972-60-8	240-110-8	Alachlore	
(2)	120-12-7	204-371-1	Anthracène	(X) (***)
(3)	1912-24-9	217-617-8	Atrazine	(X) (***)
(4)	71-43-2	200-753-7	Benzène	
(5)	sans objet	sans objet	Diphényléthers bromés (**)	X (****)
(6)	7440-43-9	231-152-8	Cadmium et ses composés	X
(7)	85535-84-8	287-476-5	C ₁₀₋₁₃ -chloroalcane (**)	X
(8)	470-90-6	207-432-0	Chlorfenvinphos	
(9)	2921-88-2	220-864-4	Chlorpyrifos	(X) (***)
(10)	107-06-2	203-458-1	1,2-Dichloroéthane	
(11)	75-09-2	200-838-9	Dichlorométhane	
(12)	117-81-7	204-211-0	Di(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP)	(X) (***)
(13)	330-54-1	206-354-4	Diuron	(X) (***)
(14)	115-29-7	204-079-4	Endosulfan	(X) (***)
	959-98-8	sans objet	(alpha-endosulfan)	
(15)	206-44-0	205-912-4	Fluoranthène (****)	
(16)	118-74-1	204-273-9	Hexachlorobenzène	X
(17)	87-68-3	201-765-5	Hexachlorobutadiène	X
(18)	608-73-1	210-158-9	Hexachlorocyclohexane	X
	58-89-9	200-401-2	(gamma-isomère, Lindane)	
(19)	34123-59-6	251-835-4	Isoproturon	(X) (***)
(20)	7439-92-1	231-100-4	Plomb et ses composés	(X) (***)
(21)	7439-97-6	231-106-7	Mercure et ses composés	X
(22)	91-20-3	202-049-5	Naphthalène	(X) (***)
(23)	7440-02-0	231-111-4	Nickel et ses composés	

15.12.2001

FR

Journal officiel des Communautés européennes

L 331/5

	Numéro CAS ⁽¹⁾	Numéro UE ⁽²⁾	Nom de la substance prioritaire	Identifiée en tant que substance dangereuse prioritaire
(24)	251 54-52-3	246-672-0	Nonylphénols	X
	104-40-5	203-199-4	(4-(para)-nonylphénol)	
(25)	1806-26-4	217-302-5	Octylphénols	(X) (***)
	140-66-9	sans objet	(para-tert-octylphénol)	
(26)	608-93-5	210-172-5	Pentachlorobenzène	X
(27)	87-86-5	201-778-6	Pentachlorophénol	(X) (***)
(28)	sans objet	sans objet	Hydrocarbures aromatiques polycycliques	X
	50-32-8	200-028-5	(Benzo(a)pyrène),	
	205-99-2	205-911-9	(Benzo(b)fluoranthène),	
	191-24-2	205-883-8	(Benzo(g,h,i)perylène),	
	207-08-9	205-916-6	(Benzo(k)fluoranthène),	
	193-39-5	205-893-2	(Indeno(1,2,3-cd)pyrène)	
(29)	122-34-9	204-535-2	Simazine	(X) (***)
(30)	688-73-3	211-704-4	Composés du tributylétain	X
	36643-28-4	sans objet	(Tributylétin-cation)	
(31)	12002-48-1	234-413-4	Trichlorobenzène	(X) (***)
	120-82-1	204-428-0	(1,2,4-Trichlorobenzène)	
(32)	67-66-3	200-663-8	Trichlorométhane (Chloroforme)	
(33)	1582-09-8	216-428-8	Trifluraline	(X) (***)

(*) Lorsqu'un groupe de substances est retenu, un représentant typique de ce groupe est mentionné à titre de paramètre indicatif (entre parenthèses et sans numéro). Les contrôles sont ciblés sur ces substances types, sans exclure la possibilité de rajouter d'autres représentants, si nécessaire.

(**) Ces groupes de substances englobent généralement un très grand nombre de composés. Pour le moment, il n'est pas possible de fournir des paramètres indicatifs appropriés.

(***) Cette substance prioritaire est soumise à révision pour sa possible identification comme "substance dangereuse prioritaire". La Commission adresse au Parlement européen et au Conseil une proposition en vue de la classification définitive de cette substance, au plus tard 12 mois après l'adoption de la présente liste. Cette révision n'affecte pas le calendrier prévu à l'article 16 de la directive 2000/60/CE pour les propositions de la Commission relatives aux contrôles.

(****) Uniquement pentabromodiphényléther (numéro CAS 32534-81-9).

(*****) Le fluoranthène figure dans la liste en tant qu'indicateur d'autres hydrocarbures aromatiques polycycliques plus dangereux.

(¹) CAS: Chemical Abstract Services.

(²) Numéro UE: Inventaire européen des produits chimiques commercialisés (EINECS) ou Liste européenne des substances chimiques notifiées (ELINCS).-

Annexe 1.2 : Arrêté du 11 janvier 2007, qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine

Décrets, arrêtés, circulaires

TEXTES GÉNÉRAUX

MINISTÈRE DE LA SANTÉ ET DES SOLIDARITÉS

Arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du code de la santé publique

NOR : SANP0720201A

Le ministre de la santé et des solidarités,

Vu la directive 75/440/CEE du Conseil du 16 juin 1975 modifiée concernant la qualité requise des eaux superficielles destinées à la production d'eau alimentaire dans les Etats membres ;

Vu la directive 98/83/CE du Conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine ;

Vu le code de la santé publique, notamment ses articles R. 1321-1 à R. 1321-63 ;

Vu l'avis de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments en date du 30 mars 2006,

Arrête :

Art. 1^{er}. – Les limites et références de qualité des eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux conditionnées, sont définies en annexe I du présent arrêté.

Art. 2. – Les limites de qualité des eaux brutes utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux de source conditionnées, fixées pour l'application des dispositions prévues aux articles R. 1321-7 (II), R. 1321-17 et R. 1321-42 sont définies en annexe II du présent arrêté.

Art. 3. – Les limites de qualité des eaux douces superficielles utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux de source conditionnées, fixées pour l'application des dispositions prévues aux articles R. 1321-38 à R. 1321-41 sont définies en annexe III du présent arrêté.

Art. 4. – I. – Les paramètres pour lesquels l'avis de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments mentionné à l'article R. 1321-7 (II) est requis en cas de non-respect des limites de qualité des eaux brutes utilisées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine sont définis à l'annexe II du présent arrêté.

II. – Les paramètres pour lesquels le plan de gestion des ressources en eau prévu à l'article R. 1321-42 est requis sont définis à l'annexe II du présent arrêté.

Art. 5. – Le directeur général de la santé est chargé de l'exécution du présent arrêté, qui sera publié au *Journal officiel* de la République française.

Fait à Paris, le 11 janvier 2007.

Pour le ministre et par délégation :
*La sous-directrice de la gestion
des risques des milieux,*
J. BOUDOT

ANNEXE I

LIMITES ET RÉFÉRENCES DE QUALITÉ DES EAUX
DESTINÉES À LA CONSOMMATION HUMAINE, À L'EXCLUSION DES EAUX CONDITIONNÉES

I. – Limites de qualité des eaux destinées à la consommation humaine

A. – Paramètres microbiologiques

PARAMÈTRES	LIMITES DE QUALITÉ	UNITÉ
<i>Escherichia coli</i> (<i>E. coli</i>).....	0	/100 mL
Entérocoques.....	0	/100 mL

B. – Paramètres chimiques

PARAMÈTRES	LIMITES DE QUALITÉ	UNITÉS	NOTES
Acrylamide.	0,10	µg/L	La limite de qualité se réfère à la concentration résiduelle en monomères dans l'eau, calculée conformément aux spécifications de la migration maximale du polymère correspondant en contact avec l'eau.
Antimoine.	5,0	µg/L	
Arsenic.	10	µg/L	
Baryum.	0,70	mg/L	
Benzène.	1,0	µg/L	
Benzo[a]pyrène.	0,010	µg/L	
Bore.	1,0	mg/L	
Bromates.	10	µg/L	La valeur la plus faible possible inférieure à cette limite doit être visée sans pour autant compromettre la désinfection. La limite de qualité est fixée à 25 µg/L jusqu'au 25 décembre 2008. Toutes les mesures appropriées doivent être prises pour réduire le plus possible la concentration de bromates dans les eaux destinées à la consommation humaine, au cours de la période nécessaire pour se conformer à la limite de qualité de 10 µg/L.
Cadmium.	5,0	µg/L	
Chlorure de vinyle.	0,50	µg/L	La limite de qualité se réfère également à la concentration résiduelle en monomères dans l'eau, calculée conformément aux spécifications de la migration maximale du polymère correspondant en contact avec l'eau.
Chrome.	50	µg/L	
Cuivre.	2,0	mg/L	
Cyanures totaux.	50	µg/L	
1,2-dichloroéthane.	3,0	µg/L	
Epichlorhydrine.	0,10	µg/L	La limite de qualité se réfère à la concentration résiduelle en monomères dans l'eau, calculée conformément aux spécifications de la migration maximale du polymère correspondant en contact avec l'eau.

PARAMÈTRES	LIMITES DE QUALITÉ	UNITÉS	NOTES
Fluorures.	1,50	mg/L	
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).	0,10	µg/L	Pour la somme des composés suivants: benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, benzo[ghi]pérylène, indéno[1,2,3-cd]pyrène.
Mercure.	1,0	µg/L	
Total microcystines.	1,0	µg/L	Par « total microcystines », on entend la somme de toutes les microcystines détectées et quantifiées.
Nickel.	20	µg/L	
Nitrates (NO ₃).	50	mg/L	La somme de la concentration en nitrates divisée par 50 et de celle en nitrites divisée par 3 doit rester inférieure à 1.
Nitrites (NO ₂).	0,50	mg/L	En sortie des installations de traitement, la concentration en nitrites doit être inférieure ou égale à 0,10 mg/L.
Pesticides (par substance individuelle).	0,10	µg/L	Par « pesticides », on entend : - les insecticides organiques ; - les herbicides organiques ; - les fongicides organiques ; - les nématocides organiques ; - les acaricides organiques ; - les algicides organiques ; - les rodenticides organiques ; - les produits antimoisissures organiques ; - les produits apparentés (notamment les régulateurs de croissance) et leurs métabolites, produits de dégradation et de réaction pertinents.
Aldrine, dieldrine, heptachlore, heptachlorépoxyde (par substance individuelle).	0,03	µg/L	
Total pesticides.	0,50	µg/L	Par « total pesticides », on entend la somme de tous les pesticides individualisés détectés et quantifiés.
Plomb.	10	µg/L	La limite de qualité est fixée à 25 µg/L jusqu'au 25 décembre 2013. Les mesures appropriées pour réduire progressivement la concentration en plomb dans les eaux destinées à la consommation humaine au cours de la période nécessaire pour se conformer à la limite de qualité de 10 µg/L sont précisées aux articles R. 1321-55 et R. 1321-49 (arrêté d'application). Lors de la mise en œuvre des mesures destinées à atteindre cette valeur, la priorité est donnée aux cas où les concentrations en plomb dans les eaux destinées à la consommation humaine sont les plus élevées.
Sélénium.	10	µg/L	
Tétrachloroéthylène et trichloroéthylène.	10	µg/L	Somme des concentrations des paramètres spécifiés.
Total trihalométhanes (THM).	100	µg/L	La valeur la plus faible possible inférieure à cette valeur doit être visée sans pour autant compromettre la désinfection. Par « total trihalométhanes », on entend la somme de: chloroforme, bromoforme, dibromochlorométhane et bromodichlorométhane. La limite de qualité est fixée à 150 µg/L jusqu'au 25 décembre 2008. Toutes les mesures appropriées doivent être prises pour réduire le plus possible la concentration de THM dans les eaux destinées à la consommation humaine, au cours de la période nécessaire pour se conformer à la limite de qualité.

PARAMÈTRES	LIMITES DE QUALITÉ	UNITÉS	NOTES
Turbidité.	1,0	NFU	La limite de qualité est applicable au point de mise en distribution, pour les eaux visées à l'article R. 1321-37 et pour les eaux d'origine souterraine provenant de milieux fissurés présentant une turbidité périodique importante et supérieure à 2,0 NFU. En cas de mise en œuvre d'un traitement de neutralisation ou de reminéralisation, la limite de qualité s'applique hors augmentation éventuelle de turbidité due au traitement. Pour les installations qui sont d'un débit inférieur à 1 000 m ³ /j ou qui desservent des unités de distribution de moins de 5 000 habitants, la limite de qualité est fixée à 2,0 NFU jusqu'au 25 décembre 2008. Toutes les mesures appropriées doivent être prises pour réduire le plus possible la turbidité, au cours de la période nécessaire pour se conformer à la limite de qualité de 1,0 NFU.

II. – Références de qualité des eaux destinées à la consommation humaine

A. – Paramètres microbiologiques

PARAMÈTRES	RÉFÉRENCES DE QUALITÉ	UNITÉ	NOTES
Bactéries coliformes.	0	/100 mL	
Bactéries sulfitoréductrices y compris les spores.	0	/100 mL	Ce paramètre doit être mesuré lorsque l'eau est d'origine superficielle ou influencée par une eau d'origine superficielle. En cas de non-respect de cette valeur, une enquête doit être menée sur la distribution d'eau pour s'assurer qu'il n'y a aucun danger potentiel pour la santé humaine résultant de la présence de micro-organismes pathogènes, par exemple <i>Cryptosporidium</i> .
Numération de germes aérobies revivifiables à 22 °C et à 37 °C.			Variation dans un rapport de 10 par rapport à la valeur habituelle.

B. – Paramètres chimiques et organoleptiques

PARAMÈTRES	RÉFÉRENCES DE QUALITÉ	UNITÉS	NOTES
Aluminium total.	200	µg/L	A l'exception des eaux ayant subi un traitement thermique pour la production d'eau chaude pour lesquelles la valeur de 500 µg/L (Al) ne doit pas être dépassée.
Ammonium (NH ₄ ⁺).	0,10	mg/L	S'il est démontré que l'ammonium a une origine naturelle, la valeur à respecter est de 0,50 mg/L pour les eaux souterraines.
Carbone organique total (COT).	2,0 et aucun changement anormal	mg/L	
Oxydabilité au permanganate de potassium mesurée après 10 minutes en milieu acide.	5,0	mg/L O ₂	
Chlore libre et total.			Absence d'odeur ou de saveur désagréable et pas de changement anormal.
Chlorites.	0,20	mg/L	Sans compromettre la désinfection, la valeur la plus faible possible doit être visée.
Chlorures.	250	mg/L	Les eaux ne doivent pas être corrosives.
Conductivité.	≥ 180 et ≤ 1 000 ou ≥ 200 et ≤ 1 100	µS/cm à 20 °C µS/cm à 25 °C	Les eaux ne doivent pas être corrosives.

PARAMÈTRES	RÉFÉRENCES DE QUALITÉ	UNITÉS	NOTES
Couleur.	Acceptable pour les consommateurs et aucun changement anormal notamment une couleur inférieure ou égale à 15	mg/L (Pt)	
Cuivre.	1,0	mg/L	
Equilibre calcocarbonique.	Les eaux doivent être à l'équilibre calcocarbonique ou légèrement incrustantes		
Fer total.	200	µg/L	
Manganèse.	50	µg/L	
Odeur.	Acceptable pour les consommateurs et aucun changement anormal, notamment pas d'odeur détectée pour un taux de dilution de 3 à 25 °C		
pH (concentration en ions hydrogène).	≥ 6,5 et ≤ 9	unités pH	Les eaux ne doivent pas être agressives.
Saveur.	Acceptable pour les consommateurs et aucun changement anormal, notamment pas de saveur détectée pour un taux de dilution de 3 à 25 °C		
Sodium.	200	mg/L	
Sulfates.	250	mg/L	Les eaux ne doivent pas être corrosives.
Température.	25	°C	A l'exception des eaux ayant subi un traitement thermique pour la production d'eau chaude. Cette valeur ne s'applique pas dans les départements d'outre-mer.
Turbidité.	0,5	NFU	La référence de qualité est applicable au point de mise en distribution, pour les eaux visées à l'article R. 1321-37 et pour les eaux d'origine souterraine provenant de milieux fissurés présentant une turbidité périodique importante et supérieure à 2,0 NFU. En cas de mise en œuvre d'un traitement de neutralisation ou de reminéralisation, la référence de qualité s'applique hors augmentation éventuelle de turbidité due au traitement.
	2	NFU	La référence de qualité s'applique aux robinets normalement utilisés pour la consommation humaine.

C. – Paramètres indicateurs de radioactivité

PARAMÈTRES	RÉFÉRENCES DE QUALITÉ	UNITÉS	NOTES
Activité alpha globale.			En cas de valeur supérieure à 0,10 Bq/L, il est procédé à l'analyse des radionucléides spécifiques définis dans l'arrêté mentionné à l'article R. 1321-20.
Activité bêta globale résiduelle.			En cas de valeur supérieure à 1,0 Bq/L, il est procédé à l'analyse des radionucléides spécifiques définis dans l'arrêté mentionné à l'article R. 1321-20.

PARAMÈTRES	RÉFÉRENCES DE QUALITÉ	UNITÉS	NOTES
Dose totale indicative (DTI).	0,10	mSv/an	Le calcul de la DTI est effectué selon les modalités définies à l'article R. 1321-20.
Tritium.	100	Bq/L	La présence de concentrations élevées de tritium dans l'eau peut être le témoin de la présence d'autres radionucléides artificiels. En cas de dépassement de la référence de qualité, il est procédé à l'analyse des radionucléides spécifiques définis dans l'arrêté mentionné à l'article R. 1321-20.

ANNEXE II

LIMITES DE QUALITÉ DES EAUX BRUTES DE TOUTE ORIGINE UTILISÉES POUR LA PRODUCTION D'EAU DESTINÉE À LA CONSOMMATION HUMAINE, À L'EXCLUSION DES EAUX DE SOURCE CONDITIONNÉES, FIXÉES POUR L'APPLICATION DES DISPOSITIONS PRÉVUES AUX ARTICLES R. 1321-7 (II), R. 1321-17 ET R. 1321-42

GROUPES DE PARAMÈTRES	PARAMÈTRES	LIMITES de qualité	UNITÉS
Paramètres organoleptiques.	Couleur (Pt) (1).	200	mg/L
Paramètres physico-chimiques liés à la structure naturelle des eaux.	Chlorures (Cl ⁻) (1).	200	mg/L
	Sodium (Na ⁺) (1).	200	mg/L
	Sulfates (SO ₄ ²⁻) (1).	250	mg/L
	Taux de saturation en oxygène dissous pour les eaux superficielles (O ₂) (1).	< 30	%
	Température (1) (2).	25	°C
Paramètres concernant les substances indésirables.	Agents de surface réagissant au bleu de méthylène (lauryl-sulfate de sodium).	0,50	mg/L
	Ammonium (NH ₄ ⁺).	4,0	mg/L
	Baryum (Ba) pour les eaux superficielles.	1,0	mg/L
	Carbone organique total (COT) (1) (3).	10	mg/L
	Hydrocarbures dissous ou émulsionnés.	1,0	mg/L
	Nitrates pour les eaux superficielles (NO ₃ ⁻).	50	mg/L
	Nitrates pour les autres eaux (NO ₃ ⁻).	100	
	Phénols (indice phénol) (C ₆ H ₅ OH).	0,10	mg/L
Zinc (Zn).	5,0	mg/L	
Paramètres concernant les substances toxiques.	Arsenic (As).	100	µg/L
	Cadmium (Cd).	5,0	µg/L
	Chrome total (Cr).	50	µg/L
	Cyanures (CN ⁻).	50	µg/L
	Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP): Somme des composés suivants: fluoranthène, benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, benzo[a]pyrène, benzo[g,h,i]pérylène et indéno[1,2,3-cd]pyrène.	1,0	µg/L

GROUPES DE PARAMÈTRES	PARAMÈTRES	LIMITES de qualité	UNITÉS
	Mercure (Hg).	1,0	µg/L
	Plomb (Pb).	50	µg/L
	Sélénium (Se).	10	µg/L
Pesticides.	Par substances individuelles, y compris les métabolites.	2,0	µg/L
	Total.	5,0	µg/L
Paramètres microbiologiques.	Entérocoques.	10 000	/100 mL
	<i>Escherichia coli</i> .	20 000	/100 mL

(1) L'avis de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments mentionné à l'article R. 1321-7 (II) n'est pas requis pour les paramètres notés (1). Toutefois, l'avis de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments est sollicité lorsque la ressource en eau utilisée est de l'eau de mer.

(2) La limite de qualité pour le paramètre température ne s'applique pas dans les départements d'outre-mer.

(3) Le plan de gestion des ressources en eau prévu à l'article R. 1321-42 n'est pas requis pour les paramètres notés (3).

ANNEXE III

LIMITES DE QUALITÉ DES EAUX DOUCES SUPERFICIELLES UTILISÉES POUR LA PRODUCTION D'EAU DESTINÉE À LA CONSOMMATION HUMAINE, À L'EXCLUSION DES EAUX DE SOURCE CONDITIONNÉES, FIXÉES POUR L'APPLICATION DES DISPOSITIONS PRÉVUES AUX ARTICLES R. 1321-38 À R. 1321-41

Les eaux doivent respecter des valeurs inférieures ou égales aux limites ou être comprises dans les intervalles figurant dans le tableau suivant sauf pour le taux de saturation en oxygène dissous (G : valeur guide ; I : valeur limite impérative).

GROUPES de paramètres	PARAMÈTRES	GROUPE						UNITÉS
		A1		A2		A3		
		G	I	G	I	G	I	
Paramètres organoleptiques.	Couleur (Pt).	10	20	50	100	50	200	mg/L
	Odeur (facteur de dilution à 25 °C).	3		10		20		
Paramètres physico-chimiques liés à la structure naturelle des eaux.	Chlorures (Cl ⁻).	200		200		200		mg/L
	Conductivité.	1 000 ou 1 100		1 000 ou 1 100		1 000 ou 1 100		µS/cm à 20 °C µS/cm à 25 °C
	Demande biochimique en oxygène (DBO ₅) à 20 °C sans nitrification (O ₂).	< 3		< 5		< 7		mg/L
	Demande chimique en oxygène (DCO) (O ₂).					30		mg/L
	Matières en suspension.	25						mg/L
	pH.	6,5-8,5		5,5-9		5,5-9		unités pH
	Sulfates (SO ₄ ²⁻).	150	250	150	250	150	250	mg/L

GROUPES de paramètres	PARAMÈTRES	GROUPE						UNITÉS
		A1		A2		A3		
		G	I	G	I	G	I	
	Taux de saturation en oxygène dissous (O ₂).	> 70		> 50		> 30		%
	Température.	22	25	22	25	22	25	°C
Paramètres concernant les substances indésirables.	Agents de surface réagissant au bleu de méthylène (lauryl-sulfate de sodium).	0,20		0,20		0,50		mg/L
	Ammonium (NH ₄ ⁺).	0,05		1	1,5	2	4	mg/L
	Azote Kjeldhal (N).	1		2		3		mg/L
	Baryum (Ba).		0,1		1		1	mg/L
	Bore (B).	1		1		1		mg/L
	Cuivre (Cu).	0,02	0,05	0,05		1		mg/L
	Fer dissous sur échantillon filtré à 0,45 µm.	0,1	0,3	1	2	1		mg/L
	Fluorures (F-).	0,7/1	1,5	0,7/1,7		0,7/1,7		mg/L
	Hydrocarbures dissous ou émulsionnés.		0,05		0,2	0,5	1	mg/L
	Manganèse (Mn).	0,05		0,1		1		mg/L
	Nitrates (NO ₃ ⁻).	25	50		50		50	mg/L
	Phénols (indice phénol) (C ₆ H ₅ OH).		0,001	0,001	0,005	0,01	0,1	mg/L
	Phosphore total (P ₂ O ₅).	0,4		0,7		0,7		mg/L
	Substances extractibles au chloroforme.	0,1		0,2		0,5		mg/L
	Zinc (Zn).	0,5	3	1	5	1	5	mg/L
	Paramètres concernant les substances toxiques.	Arsenic (As).		10		50	50	100
Cadmium (Cd).		1	5	1	5	1	5	µg/L
Chrome total (Cr).			50		50		50	µg/L
Cyanures (CN ⁻).			50		50		50	µg/L
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) : Somme des composés suivants : fluoranthène, benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, benzo[a]pyrène, benzo[g,h,i]pérylène et indéno[1,2,3-cd]pyrène.			0,2		0,2		1,0	µg/L
Mercure (Hg).		0,5	1	0,5	1	0,5	1	µg/L
Plomb (Pb).			10		50		50	µg/L

GROUPES de paramètres	PARAMÈTRES	GROUPE						UNITÉS
		A1		A2		A3		
		G	I	G	I	G	I	
	Sélénium (Se).		10		10		10	µg/L
Pesticides.	Par substances individuelles, y compris les métabolites.		0,1 (1, 2)		0,1 (1, 2)		2	µg/L
	Total.		0,5 (2)		0,5 (2)		5	µg/L
P a r a m è t r e s microbiologiques.	Bactéries coliformes.	50		5 000		50 000		/100 mL
	Entérocoques.	20		1 000		10 000		/100 mL
	<i>Escherichia coli</i> .	20		2 000		20 000		/100 mL
	Salmonelles.	Absent dans 5 000 mL		Absent dans 1 000 mL				

(1) Pour l'aldrine, la dieldrine, l'heptachlore et l'heptachlorepoxyde, la limite de qualité est de 0,03 µg/L.
(2) Ces valeurs ne concernent que les eaux superficielles utilisées directement, sans dilution préalable.
En cas de dilution, il peut être fait appel à des eaux de qualités différentes, le taux de dilution devant être calculé au cas par cas.

Annexe 2.1 : Calcul d'incertitude de la cellule tangentielle d'OI

Cette annexe présente les calculs d'incertitude sur la perméabilité et le flux de perméat d'une membrane introduite dans une cellule de filtration frontale.

- Incertitude sur le flux de perméat :

$$J = \frac{m_t - m_{t-1}}{t \cdot S}$$

Avec

t temps (h)

$m_t - m_0$ la masse mesurée pendant un temps t (kg)

S la surface de la membrane

Et

$$S = \pi \frac{D^2}{4}$$

Avec

D le diamètre de la membrane (0.076 m)

Les valeurs d'incertitudes suivantes sont alors prises en compte

$$\Delta t = 1 \text{ s} = 0,0003 \text{ h}$$

$$\Delta m = 0,01 \text{ g} = 0,00001 \text{ kg}$$

$$\Delta D = 1 \text{ mm} = 0,001 \text{ m}$$

D'où

$$\Delta S = \frac{\pi}{2} \cdot D \cdot \Delta D$$

$$\Delta S = 0.0002 \text{ m}^2$$

D'où

$$S = 0,0045 \pm 0,0002 \text{ m}^2$$

Et

$$\frac{\Delta J}{J} = 2 \cdot \frac{\Delta m}{m_1 - m_0} + \frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta S}{S}$$

En prenant le cas extrême d'un enregistrement d'un point toutes les minutes et une masse de un gramme maximum dans ce lap de temps, l'incertitude relative sur J est au maximum de 8,1%

Par contre l'incertitude de J/J_i est plus faible car la valeur de S ne change pas d'une expérience à une autre et représente tout de même une source d'erreur de 4,4 % qui disparaît donc quand on fait le rapport de deux flux

$$\frac{J}{J_i} = \frac{\frac{m_t - m_{t-1}}{t_t \cdot S}}{\frac{m_1 - m_0}{t_0 \cdot S}} = \frac{m_t - m_{t-1}}{m_1 - m_0} \cdot \frac{t_0}{t_t}$$

Et

$$\frac{\Delta J / J_i}{J / J_i} = 2 \cdot \frac{\Delta m}{m_1 - m_0} + 2 \cdot \frac{\Delta m}{m_t - m_{t-1}} + \frac{\Delta t_0}{t_0} + \frac{\Delta t_t}{t_t}$$

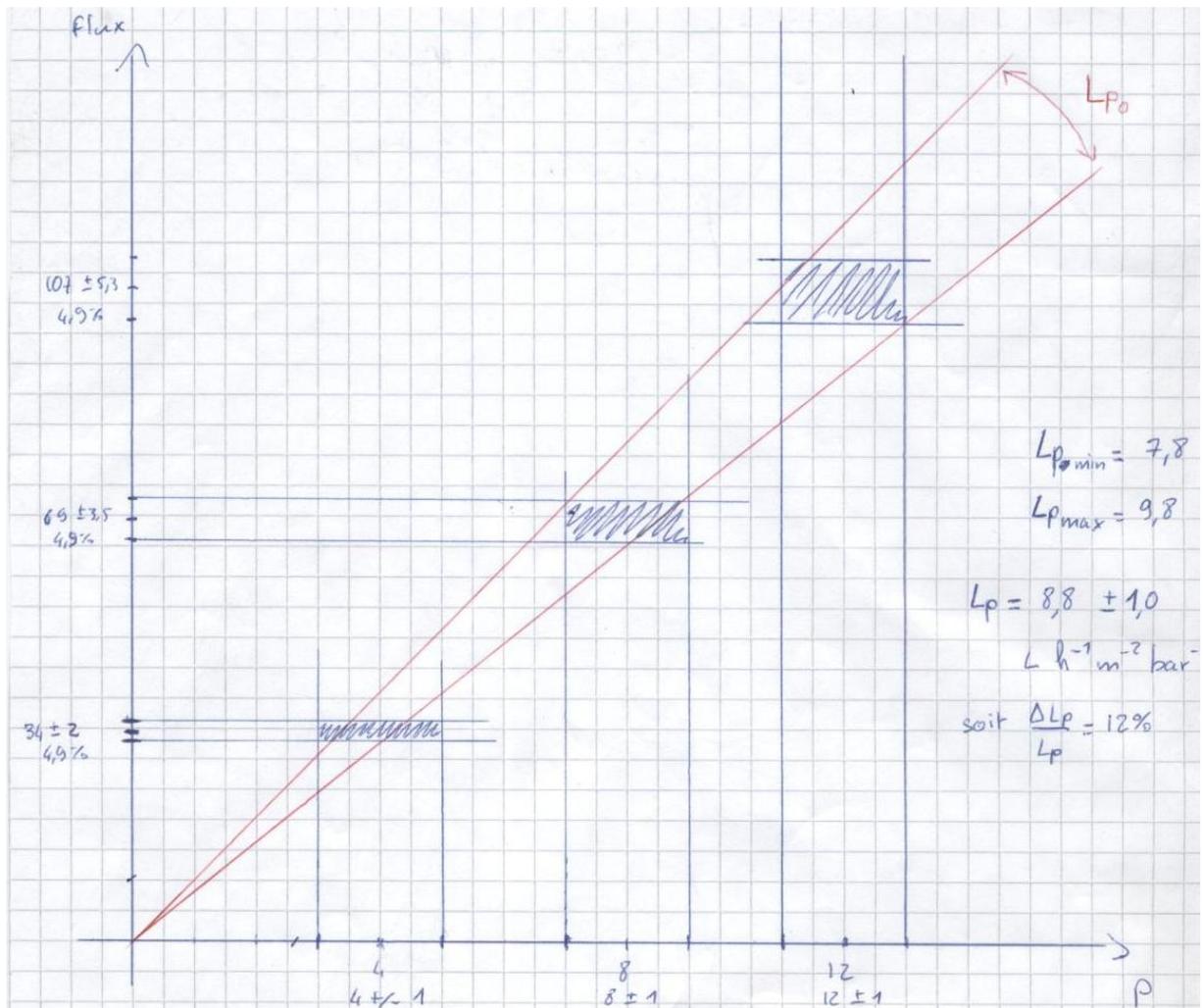
L'erreur relative max sur un rapport de flux d'une même expérience (J/J_i ou J/J_0) est égal à 7,2 %

Incertaince sur la perméabilité à l'eau :

Le seul moyen de connaître l'incertitude réelle de la perméabilité à l'eau est de le faire par méthode graphique connaissant les incertitudes des flux et de la pression

$\Delta P = 1 \text{ bar}$

Donc



Les divers tracés réalisés donnent une erreur relative sur la perméabilité égale à 12%

En prenant en compte que

$J_0 = Lp_0 \cdot P$ et que P est une constante, il en résulte que $\Delta J_0/J_0$ est égal à 12%

L'incertitude relative de J/J_0 est alors égale à 20,1% d'où l'intérêt de travailler avec l'indicateur J/J_i

Incertitude sur la perméabilité au cours de la filtration :

$$Lp = J / P$$

$$\frac{\Delta Lp}{Lp} = \frac{\Delta J}{J} + \frac{\Delta P}{P}$$

Avec $25\% < \Delta P/P < 5\%$ suivant la PTM appliquée (de 4 à 20 bars) avec ΔP égal à 1 bar.

L'incertitude sur la perméabilité en cours de filtration est la suivante :

$$13\% < \Delta Lp/Lp < 33\%$$

Il en résulte l'incertitude suivante :

$$25\% < \Delta (Lp/Lp_0)/(Lp/Lp_0) < 45\%$$

Par contre l'incertitude de Lp/Lp_i est égale à celle de J/J_i soit 7,2% maximum.

Par conséquent toutes les études sur cellule de filtration seront réalisées en fonction des deux variables suivantes : Lp/Lp_i et J/J_i .

Annexe 2.2 : Plan et dimensions du pilote BAM

Le pilote est composé de 2 cuves transparentes (plexiglas ou PVC transparent ou équivalent), indissociables et dont une paroi est commune aux 2 cuves. La zone anoxie est alimentée par le dessus, via une pompe. La zone aérobie est alimentée par déversement gravitaire de la 1ère vers la 2de. Une recirculation est réalisée entre les 2 zones, via une pompe péristaltique.

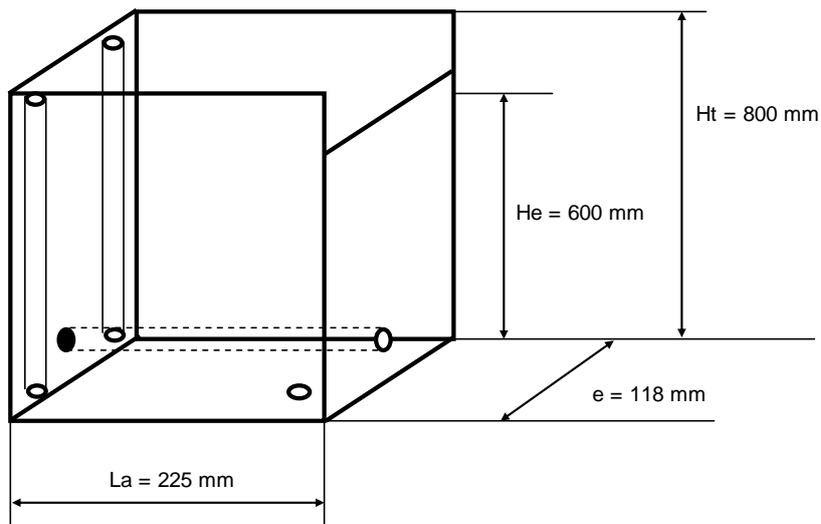


Figure : dimensions de la zone aérobie

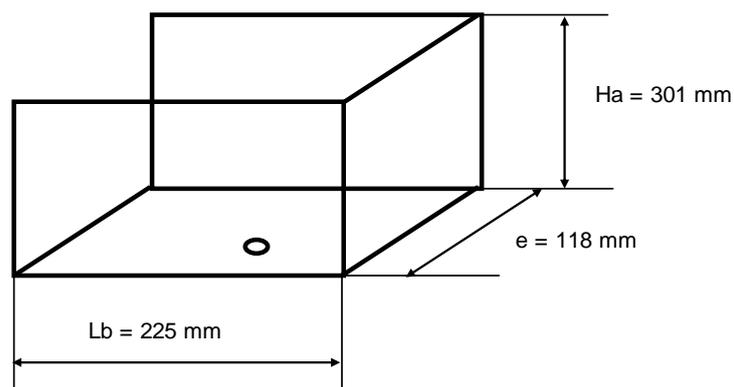


Figure : dimensions de la zone anoxie

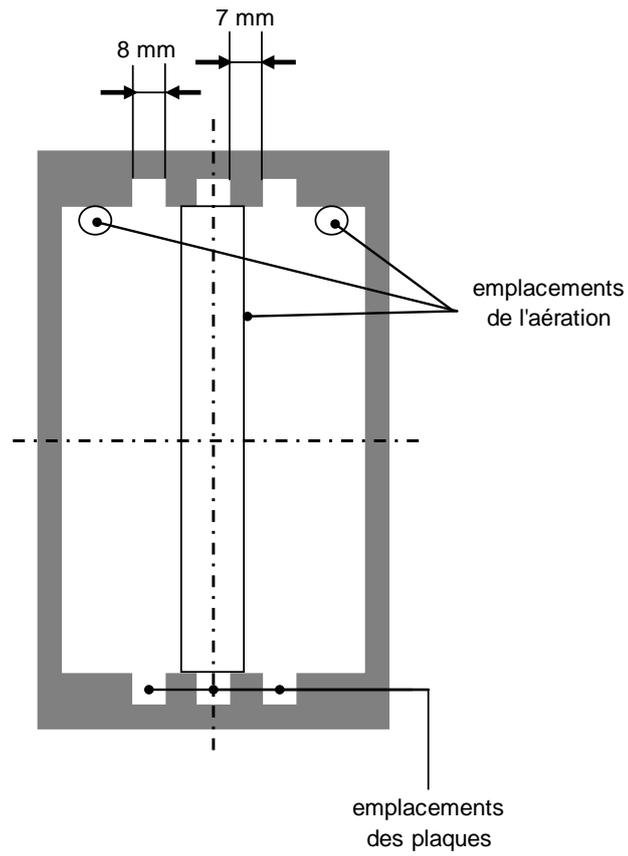


Figure : Schéma de la zone aérobie vue de dessus

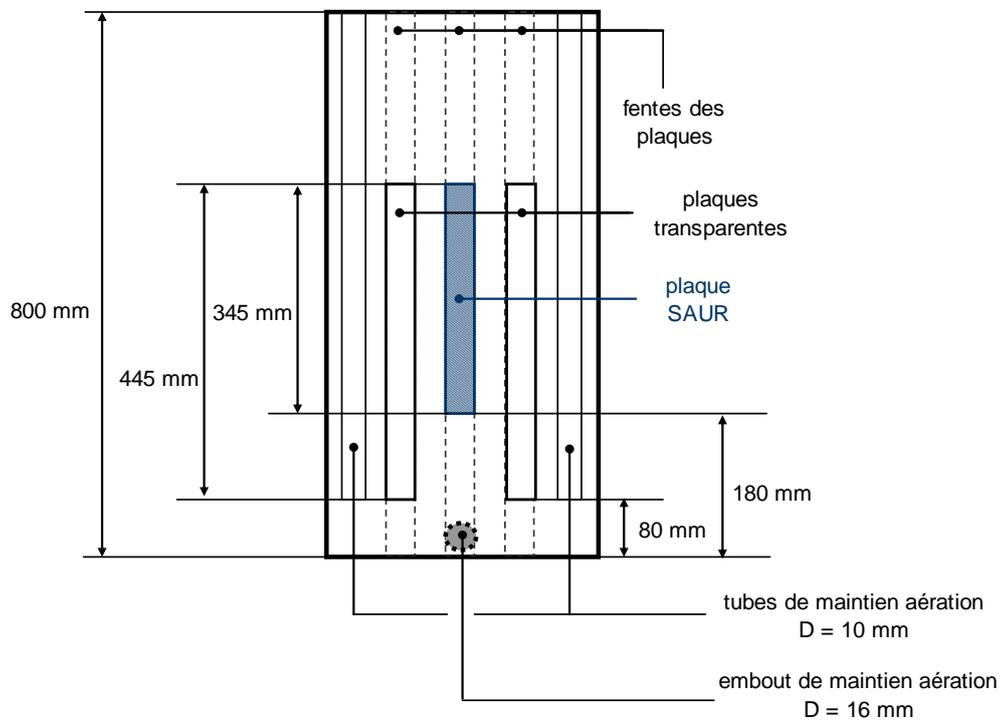


Figure : Schéma de la zone aérobie vue de profil

Annexe 2.3 : Apports et consommation d'oxygène au sein du BAM

- Détermination des coefficients de transfert $k_L a$

La maîtrise des transferts d'oxygène dans les procédés d'épuration biologique aérobie est déterminante pour permettre une dégradation efficace par la biomasse de la matière organique et de l'azote. L'apport d'oxygène a donc été étudié pour chacun des systèmes d'aération mis en place tels que les diffuseurs fines bulles et l'aération grosses bulles, situés respectivement à l'extérieur et entre les plaques membranaires.

Les coefficients de transfert ont été déterminés en eau claire par la méthode de réaération (norme NFEN12255-15). Le principe de la mesure repose sur l'équation a1. La sonde oxymétrique utilisée pour la mesure de la concentration en oxygène dissous a été étalonnée : point bas dans une solution concentrée de sulfite de sodium et point haut à l'air ambiant. L'eau a été tout d'abord désoxygénée par addition de sulfite de sodium anhydre en présence de catalyseur (chlorure de cobalt). La concentration en oxygène dissous a été ensuite enregistrée au cours du temps jusqu'à ce que la concentration en oxygène dissous se stabilise à la valeur à saturation.

$$C_t = C_{S,p^*,T} - (C_{S,p^*,T} - C_0) \times \exp(-k_L a_T \cdot t) \quad \text{équation a1}$$

Avec :

t = temps (h)

C_t = concentration en oxygène dissous au temps t (mg/l)

$C_{S,p^*,T}$ = concentration en oxygène dissous à saturation durant l'essai (mg/l)

C_0 = concentration en oxygène dissous au temps $t = 0$ (mg/l)

$k_L a_T$ = coefficient de transfert d'oxygène à la température T de l'essai (h^{-1})

Les résultats de $k_L a$ suivants ont été obtenus sur les aérations de décolmatage et d'air complémentaire. Le système d'aération dit de décolmatage a pour but de limiter le colmatage des membranes. Néanmoins, il permet aussi d'apporter une quantité d'oxygène non négligeable à la biomasse.

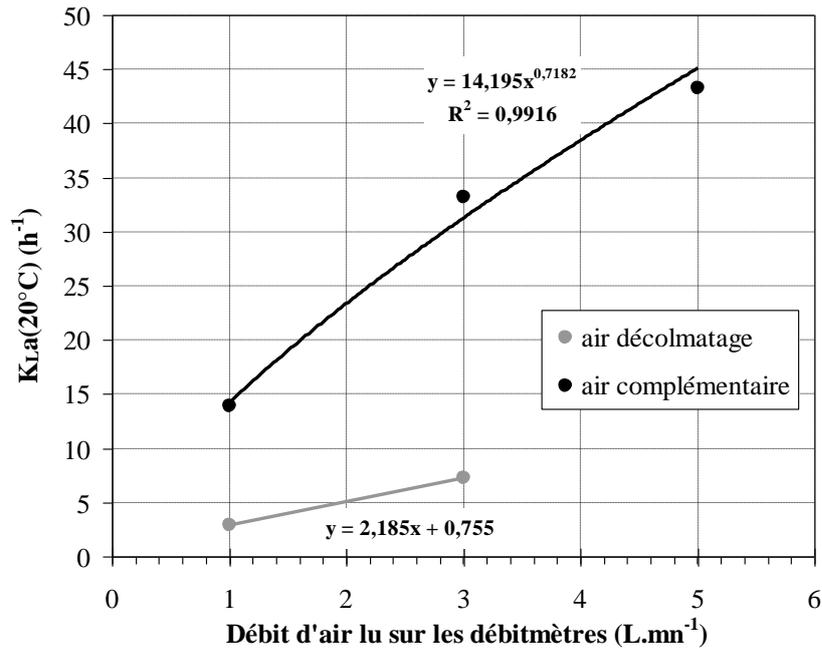


Figure: Coefficients de transfert d'oxygène à l'eau claire mesurés pour les deux systèmes d'aération en fonction du débit d'air

Apport et demande en oxygène

L'apport d'oxygène des deux systèmes d'aération a été estimé par l'équation a2. La difficulté est d'estimer la valeur du coefficient α qui dépend fortement de la concentration en boue. En première approche la valeur a été prise égale à 0,3 pour une concentration en MES de 10 g.L⁻¹, en accord avec les résultats trouvés sur sites réels par Racault et al.

$$AH_{O_2} = \alpha \cdot k_{La20} \cdot 1,072^{(\theta-20)} \cdot (C_s - C_t) \cdot V_{ba} \quad \text{équation a2}$$

Avec

AH_{O_2} = apport horaire d'oxygène en présence de biomasse épuratrice (mg.h⁻¹)

α = rapport entre le coefficient de transfert en boue et celui en eau claire ; estimé à 0,3 dans cette étude.

θ = température (°C)

La demande en oxygène (DO) a été calculée par l'équation utilisée pour le dimensionnement des boues activées en France (Degrémont, 1991) adaptée pour les BAM (équation), et à partir des bilans sur la DCO et sur l'azote (Racault et Gillot, 2007)

$$DO = a' \cdot DBO_5 + b' \cdot MVS \cdot \Delta t + 4,33 \cdot m_{nit} - 2,86 \cdot m_{dénit} \quad \text{équation a3}$$

$$a' = 0,0516.C_m^2 - 0,2937.C_m + 0,7131 \quad \text{équation a4}$$

$$b' = \left(-2,3386.C_m^4 + 2,9098.C_m^3 - 1,4845.C_m^2 + 0,5125.C_m + 0,026 \right) 1,029^{\theta-20} \quad \text{équation a5}$$

Avec	DO	demande en oxygène (gO ₂)
	DBO ₅	demande biologique en oxygène éliminée par le système sur une période Δt (gO ₂)
	MVS	masse de matières volatiles en suspension présentes dans le système (g)
	m _{nit}	masse d'azote nitrifié (gN) sur une période Δt
	m _{dénit}	masse d'azote dénitrifié (gN) sur une période Δt
	C _m	charge massique (gDBO ₅ /gMVS.j)

Les données pour réaliser les bilans complets sur l'azote et la DCO ne sont disponibles que pour la période 1. De plus l'enregistrement du débit d'air complémentaire, nécessaire au calcul des apports d'oxygène, n'a pu être réalisé qu'à partir du 60^{ème} jour de fonctionnement. La figure suivante présente donc les demandes en oxygène du BAM et les apports en oxygène des systèmes d'aération calculés pour chaque bûchée d'alimentation (durée 2 à 4 jours) entre les jours 60 et 130. Le débit d'air de décolmatage a été conservé constant et égal à 517 L.h⁻¹.m_{membrane}⁻² durant toute la période 1. L'ajout d'air complémentaire a permis de maintenir la concentration en oxygène dissous dans le BAM entre 2 et 3 mg.L⁻¹.

Les courbes d'apport et de demande en O₂ sont concordantes en moyenne. Ceci conforte la valeur du coefficient α de 0.3 pour une concentration en boue de 10 g.L⁻¹, et généralement valide les charges mesurées en entrée et en sortie du pilote.

Pour une bûchée donnée le rapport entre apport et demande en oxygène est compris entre 0,6 et 1,4. Ceci indique que le bilan n'est pas forcément équilibré à l'échelle d'une bûchée, ce qui est normal étant donné les variations de concentration de l'eau usée d'une bûchée à l'autre.

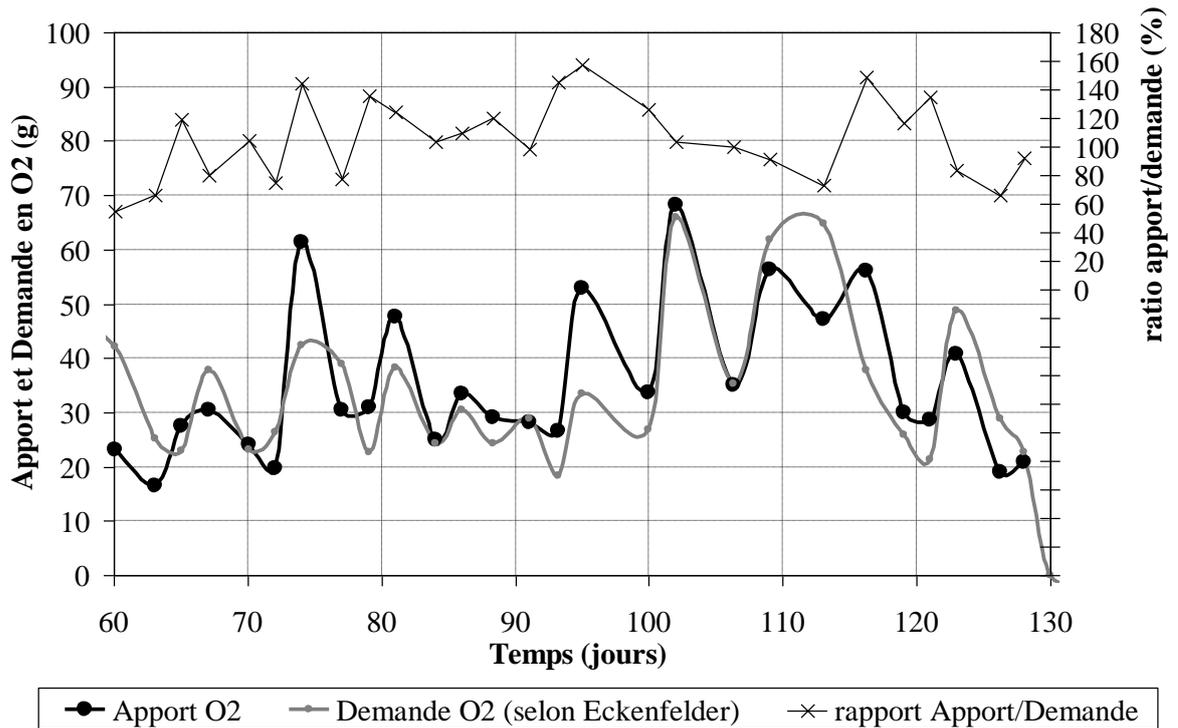


Figure: Apport d'O₂ (air décolmatage et complémentaire)

Annexe 2.4 : Modélisation de l'écoulement dans le BAM par FLUENT

Cette annexe montre les simulations des écoulements réalisées sur la zone aérobie par le biais du logiciel FLUENT pour un mélange diphasique (air-eau). Les caractéristiques de la boue sont considérées très proches de celle de l'eau. Les débits d'air de décolmatage et complémentaire sont fixés à $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ et les vitesses d'injection à $0,25 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. La fraction volumique d'air est alors de 4% pour l'air de décolmatage et 1% pour l'air complémentaire. Le régime instationnaire et les modèles euler-euler et k-epsilon sont utilisés pour réaliser cette simulation.

Les figures suivantes montrent les vitesses de liquide et les fractions volumiques d'air après trois secondes de simulation. Deux air-lifts se créent autour des deux plaques aveugles assurant ainsi une agitation de toute la zone aérobie.

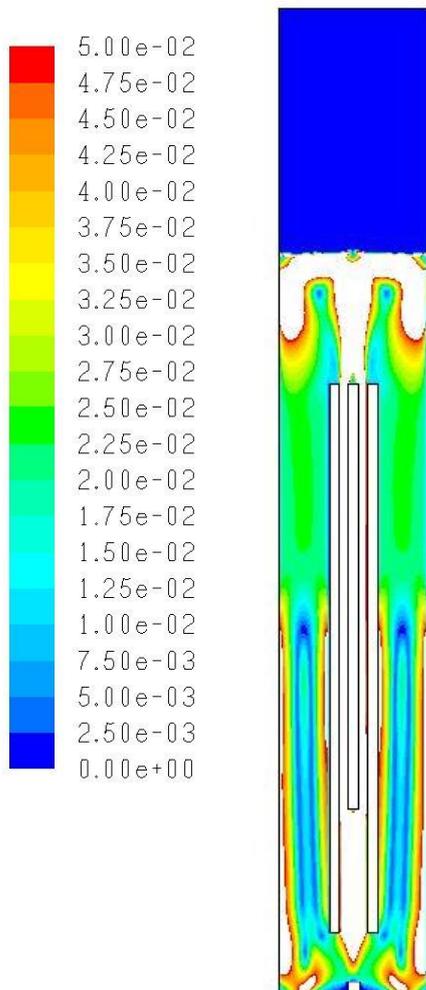


Figure A1 : Vitesse du liquide dans la zone aérobie

En blanc les vitesses les plus élevées, en bleu les plus faibles

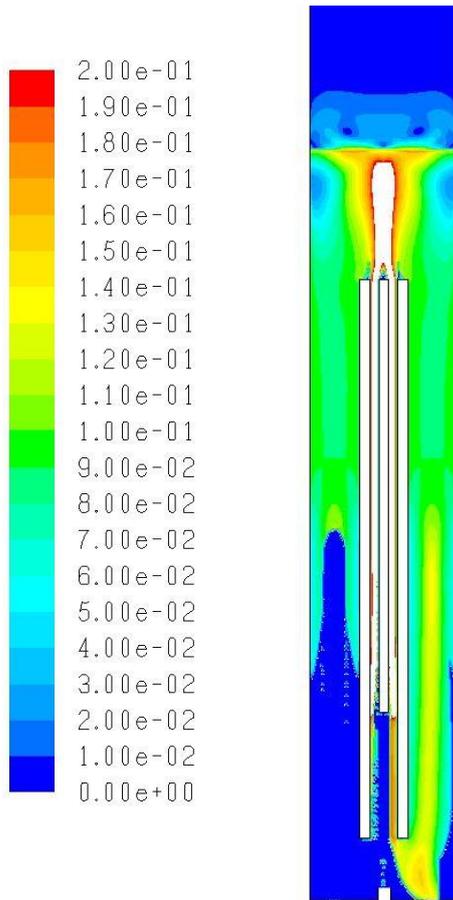
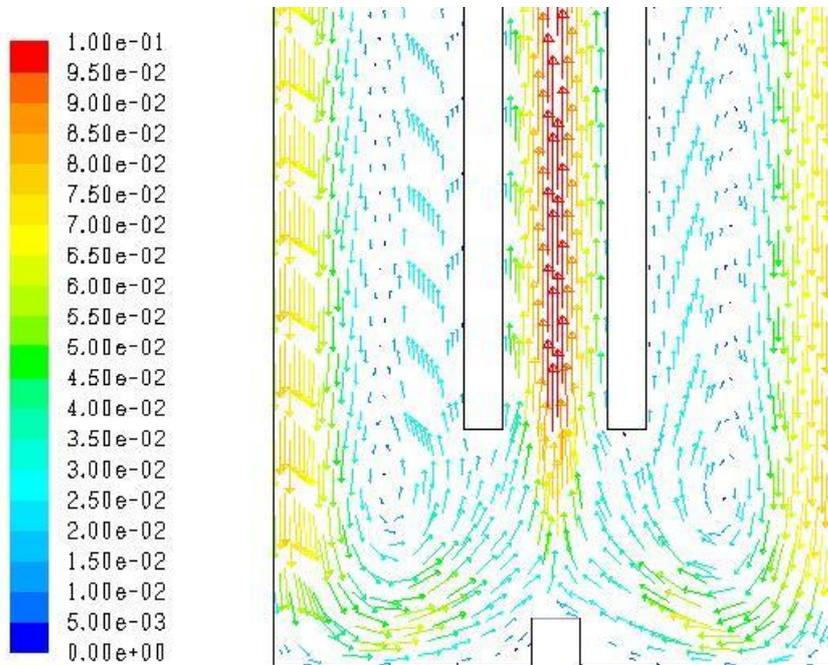


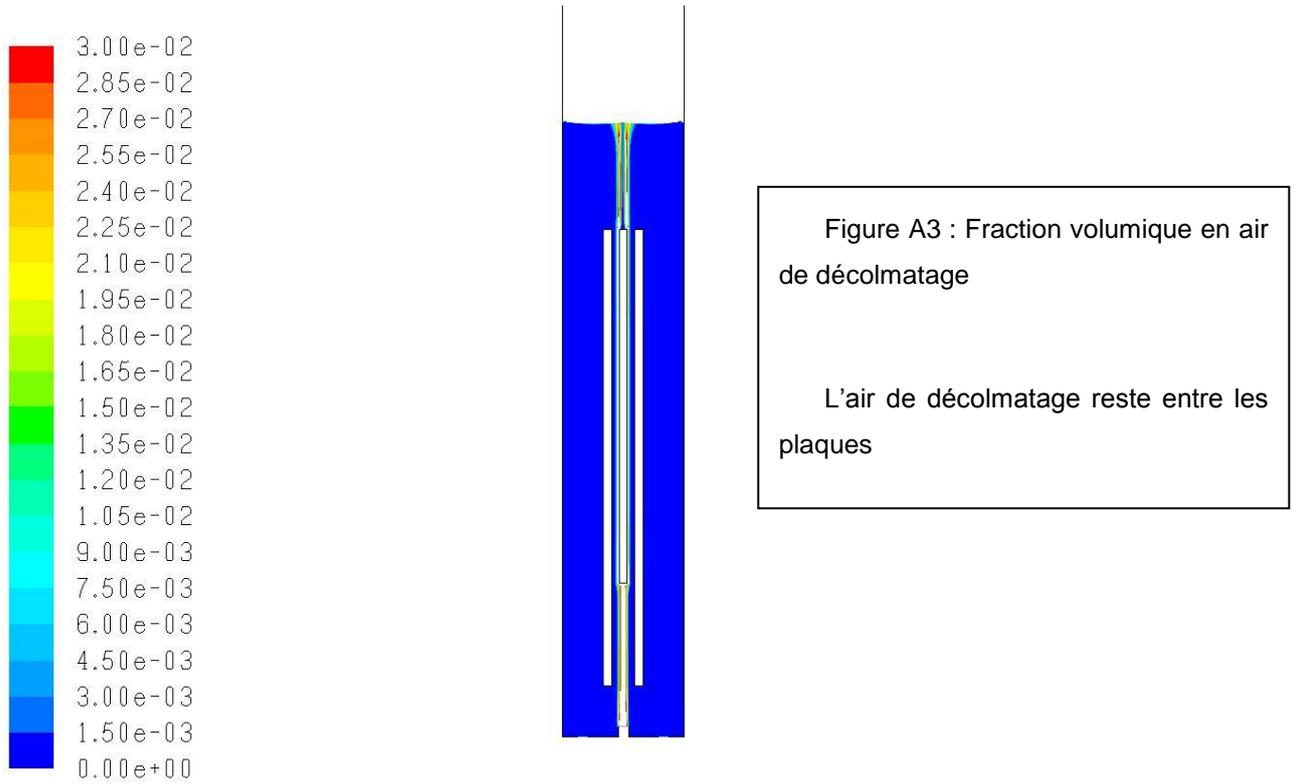
Figure A2 : Vitesse de l'air complémentaire injectée à droite

En blanc les vitesses les plus élevées, en bleu les plus faibles



phase-1-velocity Colored By Velocity Magnitude (phase-1) (m/s) (Time = 7.74920000
FLUENT 6.3 [2d, dp, pbns, eulerian, ske, unsteady])

Figure A3 : Vitesses du liquide en bas de la zone aérobie



Contours of Volume fraction (phase-2) (Time=3.1963e+00) Oct 01, 2007
FLUENT 6.3 (2d, dp, pbns, eulerian, ske, unsteady)

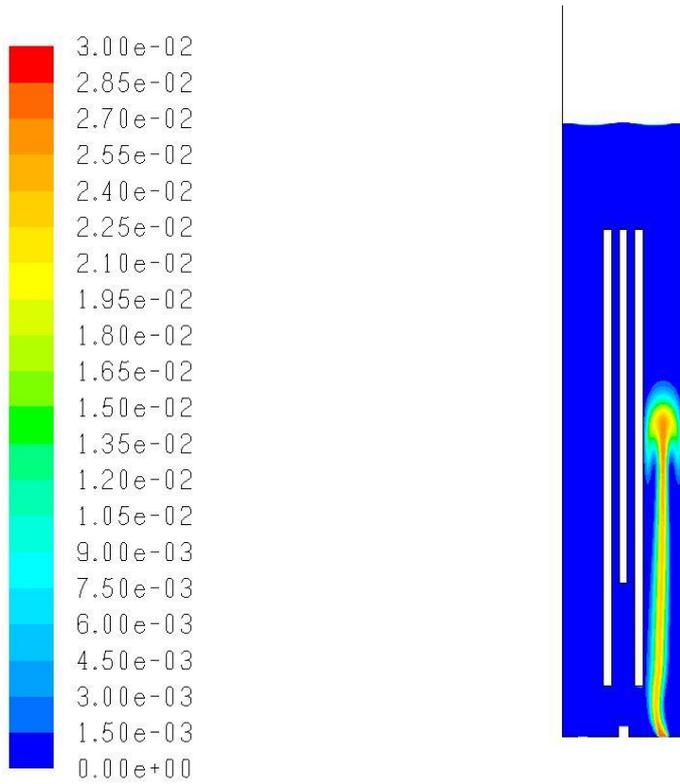


Figure A4 : Fraction volumique en air complémenaire

Le même résultat est obtenu en symétrie dans la partie gauche

Contours of Volume fraction (phase-3) (Time=3.1963e+00) Oct 01, 2007
FLUENT 6.3 (2d, dp, pbns, eulerian, ske, unsteady)

Annexe 2.5 : Equivalence jour-date lors des expériences couplant le BAM et l'OI

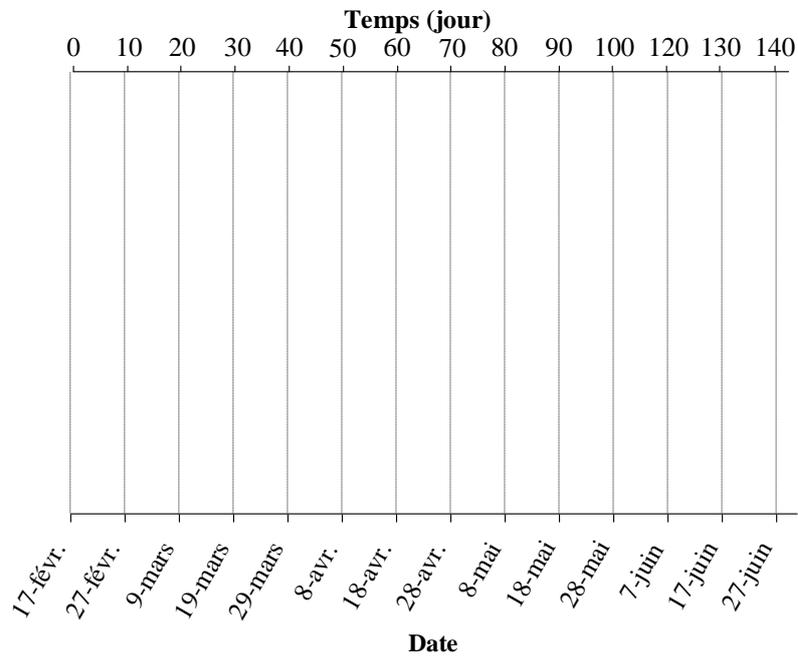


Figure : Equivalence jour-date sur la période 1 de fonctionnement du BAM

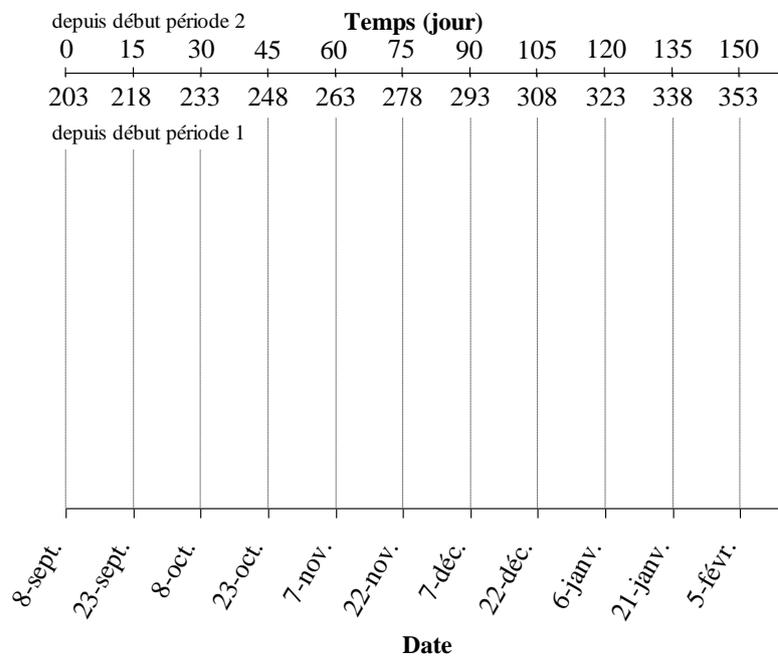


Figure : Equivalence jour-date sur la période 2 de fonctionnement du BAM

Annexe 3.1 : Vitesses de colmatage des membranes de Nanofiltration

Cette annexe a pour but de caractériser les interactions entre un effluent secondaire et une membrane de NF en termes de colmatage. Pour cela, divers paramètres sont étudiés tels que le type de membrane de NF, le type d'effluent secondaire et la pression transmembranaire. Les expériences peuvent être menées soit à pression constante ou soit par palier de pression. Après chaque filtration, une analyse MEB ou un lavage à l'eau est réalisé afin de mieux caractériser le colmatage.

Influence de la pression (PTM) lors de filtrations à pression constante

Les figures A3-1 et A3-2 montrent les chutes de flux des membranes de NF (nano-NF270 et nano-ESNA) en fonction du FRV et de la pression pour l'effluent BAC-UF Auray. Les autres effluents seront étudiés par la suite.

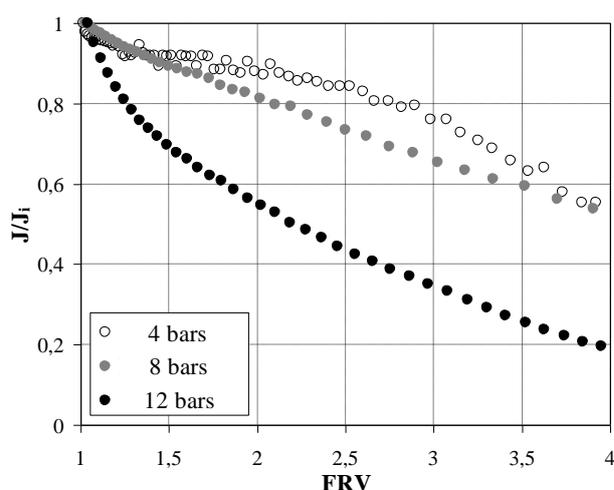


Figure A3-1 : Flux normalisé en fonction du FRV lors de filtration de l'effluent secondaire BAC-UF Auray par la membrane **nano-NF270** pour différentes pressions

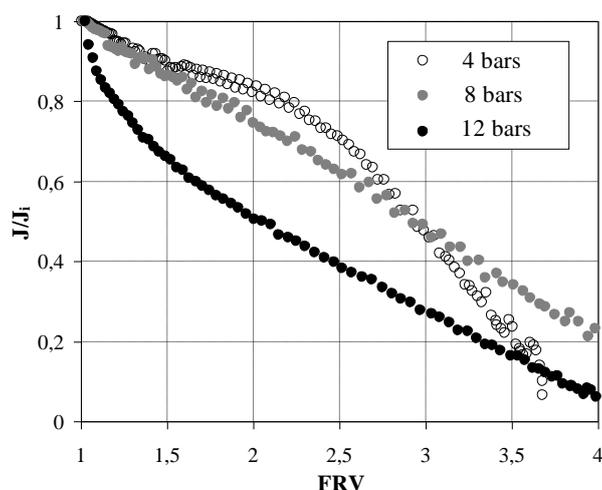


Figure A3-2 : Flux normalisé en fonction du FRV lors de filtration de l'effluent secondaire BAC-UF Auray par la membrane **nano-ESNA** pour différentes pressions

Pour les membranes nano-NF270 et nano-ESNA, trois comportements différents peuvent être identifiés. A basse pression ($P = 4$ bars), le flux diminue faiblement (11%/FRV pour nano-NF270 et 17%/FRV pour nano-ESNA) jusqu'à un FRV de 2,5 puis chute plus fortement (23%/FRV pour nano-NF270 et 52%/FRV pour nano-ESNA) (tendance n°1). A pression élevée ($P = 12$ bars), la chute de flux est très élevée au début de l'expérience (80%/FRV pour nano-NF270 et 95%/FRV pour nano-ESNA) puis diminue au cours de la filtration (19%/FRV pour nano-NF270 et 22%/FRV pour nano-

ESNA) (tendance n°3). Entre ces deux pressions, les chutes de flux sont linéaires (16%/FRV pour nano-NF270 et 26%/FRV pour nano-ESNA) (tendance n°2).

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ces observations :

A pression élevée, le flux étant plus important, la quantité de matière amenée à la membrane par convection est elle aussi plus grande. A une pression de 12 bars et pour une vitesse d'agitation de 0,18 m.s⁻¹, le cisaillement n'est ainsi plus assez important pour empêcher la formation d'une couche colmatante. Au début de la filtration, l'afflux de matière à la surface de la membrane provoque un colmatage rapide. Les molécules transférées à la surface de la membrane peuvent soit colmater la membrane par formation d'un dépôt dont la résistance va dépendre de sa structure et de son épaisseur, soit bloquer partiellement ou complètement les pores de la membrane en pénétrant à l'intérieur de la couche active (colmatage interne).

A pression faible, les contraintes de cisaillement empêchent la formation d'un dépôt. Seule l'augmentation du gradient de pression osmotique comme décrit dans la partie précédente, et éventuellement des phénomènes d'adsorption à la surface de la membrane, provoque une légère chute de flux. Il y a ainsi présence d'un palier de flux. A partir d'un FRV égal à 2,5, le flux chute plus fortement. Cela peut s'expliquer par le fait que la concentration en solutés augmente au fur et à mesure de la filtration et atteint, à la surface de la membrane, une concentration de saturation qui provoque une co-précipitation de sels et de molécules organiques. Ce profil de chute de flux s'apparente à celui observé lors de la filtration par osmose inverse.

A des pressions intermédiaires, le flux est suffisamment important pour que la quantité de matière amenée à la membrane provoque la formation d'un dépôt. Cependant, la pression ne paraît pas assez forte pour comprimer ce dépôt. Par conséquent, le gâteau formé se structure de la même façon tout au long de la filtration et provoque une chute de flux proportionnelle à la quantité de matière arrivant à la membrane.

Pour la membrane nano-NF90 (figure A3-3), les chutes de flux observées lors de la filtration de l'effluent BAM Nîmes varient peu en fonction de la pression dans la gamme étudiée (P = 6 ; 8 ; 12 bars). La tendance n°2 précédemment décrite paraît convenir pour caractériser la chute de flux de la membrane nano-NF90 pour toutes les pressions étudiées.

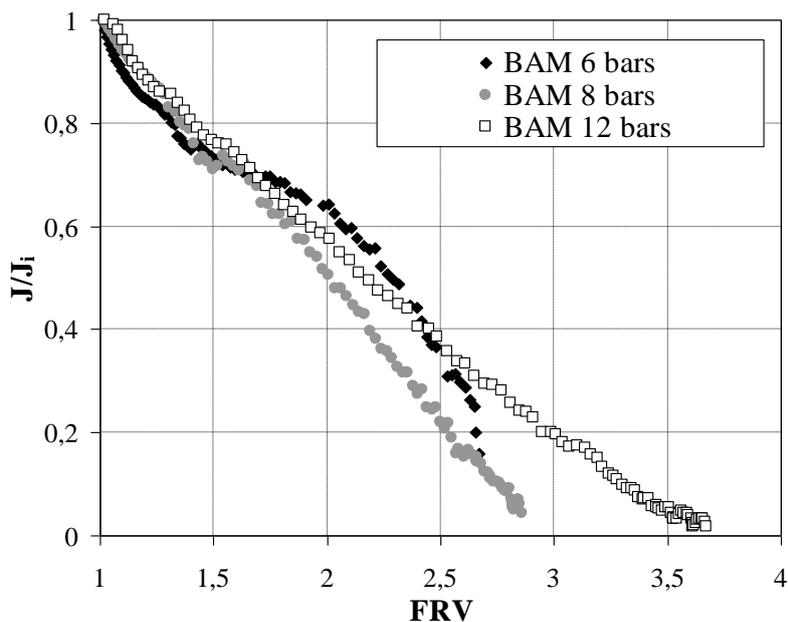


Figure A3-3 : Flux normalisé en fonction du FRV lors de filtration de l'effluent secondaire BAM Nîmes par la membranes nano-NF90 en fonction de la PTM

Pour approfondir la caractérisation des trois tendances de colmatage observées, des lavages à l'eau sont réalisés à la fin de chaque expérience. La perméabilité à l'eau après lavage ($L_{p_{al}}$) est mesurée et comparée à celle de la membrane neuve (L_{p_0}). Les résultats sont présentés dans le tableau suivant.

	4 bars			6 bars			8 bars			12 bars		
	L p_0	L p_{al}	$L_{p_{al}}$ / L_{p_0}									
Na no- ESNA	8 ,2	3 ,3	40 %	-	-	-	8 ,0	2 ,7	34 %	8 ,5	4 ,1	48 %
Na no- NF90	5 ,7	5 ,3	93 %	5 ,2	4 ,1	79 %	6 ,5	4 ,2	65 %	5 ,8	3 ,5	60 %
Na no- NF270	1 3,3	1 3,8	100 %	1 1,0	1 1,4	100 %	1 3,1	1 1,8	90 %	1 1,7	8 ,2	70 %

Tableau A3-1: Influence du lavage à l'eau sur le taux de récupération de la perméabilité ($L_{p_{al}}/L_{p_0}$) suite à la filtration de l'effluent BAC-UF Auray à diverses pressions pour les trois membranes de NF de l'étude.

A des pressions supérieures à 6 bars, les trois membranes de NF présentent une part de colmatage non réversible à l'eau. De plus, plus la pression est élevée, plus la proportion de colmatage irréversible augmente. Les mécanismes responsables de ce colmatage irréversible sont soit le colmatage biologique, le colmatage interne ou l'adsorption. Vu que le temps de filtration n'excède pas deux heures, le colmatage biologique ne peut pas avoir lieu. Le colmatage interne et l'adsorption sont donc les causes les plus probables du colmatage irréversible observé.

Ces résultats ont été obtenus lors de la filtration de l'effluent BAC-UF Auray. La partie suivante a donc pour objet d'étudier si ces dernières conclusions sont vérifiées lors de la filtration d'autres effluents réels tels que ceux du BAM-Nîmes et BAM Bono.

Influence de la composition de l'alimentation

Les graphiques ci-dessous montrent les performances de filtration des membranes de NF selon les effluents secondaires utilisés.

La filtration de l'effluent BAM Nîmes (Figures A3-4 et A3-5) par les membranes nano-NF270 et nano-NF90 donne les mêmes profils que ceux discutés dans le paragraphe précédent. Par contre la filtration de l'effluent BAM Bono (Figure A3-5 et Figure A3-6) cause des chutes de flux très faibles et montre un profil linéaire. Ceci peut être expliqué par sa faible teneur en UV210, conductivité et NPOC comparé aux deux autres effluents.

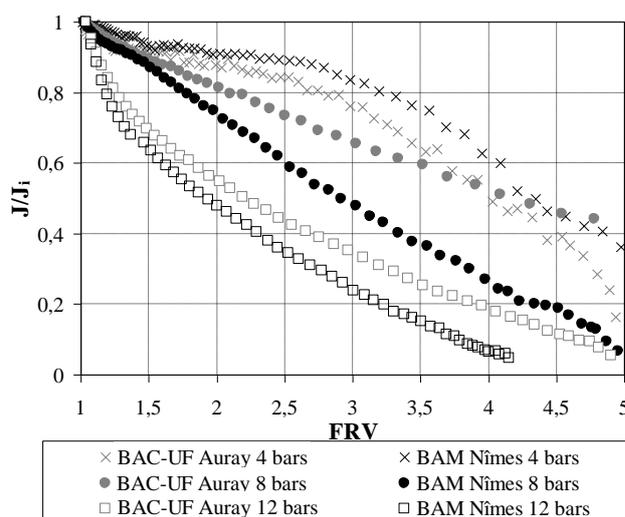


Figure A3-4: Performance de filtration pour la membrane nano-NF270 et différents effluents secondaires filtrés à 4, 8 et 12 bars

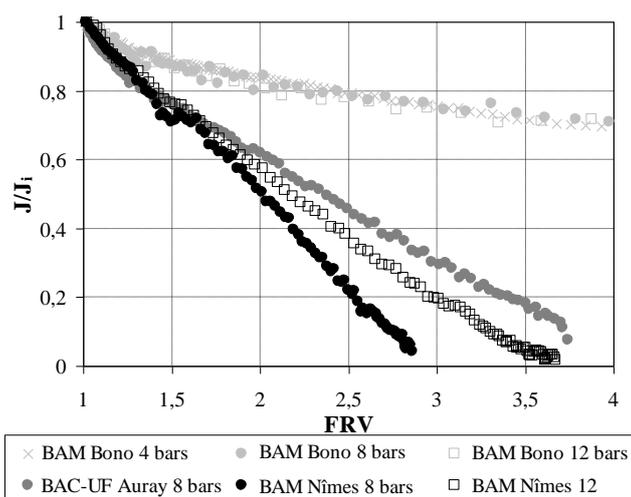


Figure A3-5: Performance de filtration pour la membrane nano-NF90 et différents effluents secondaires filtrés à 4, 8 et 12 bars

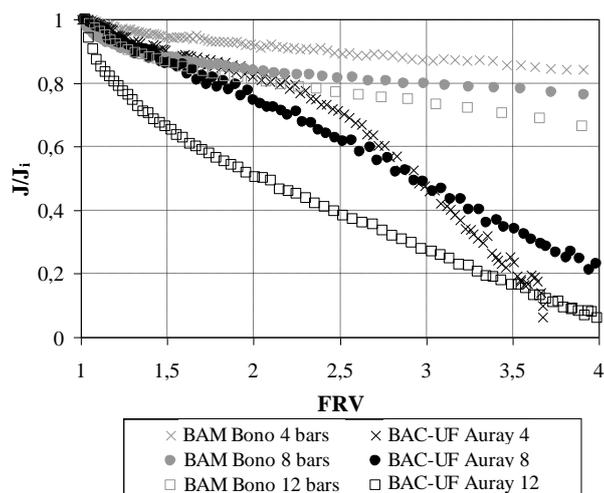
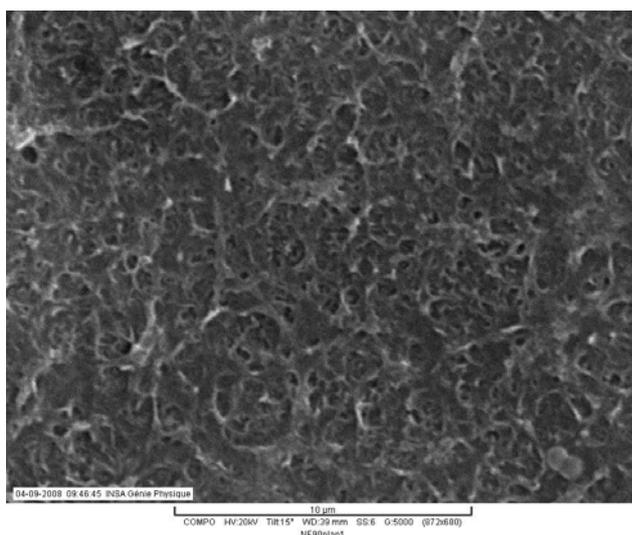
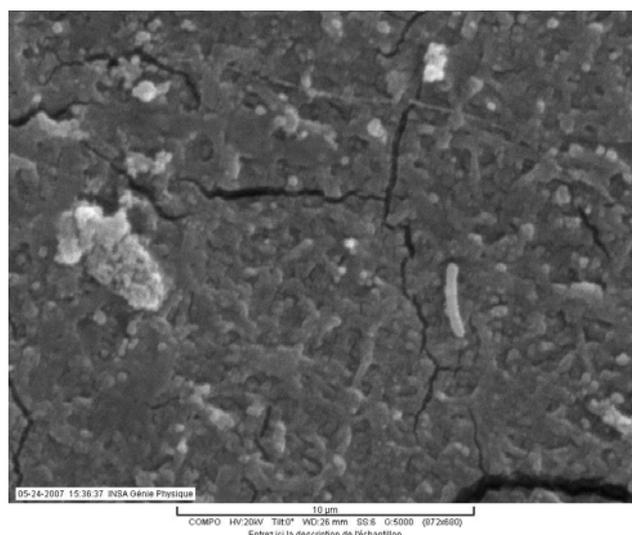


Figure A3-6 : Performance de filtration pour la membrane nano-ESNA et différents effluents secondaires filtrés à 4, 8 et 12 bars

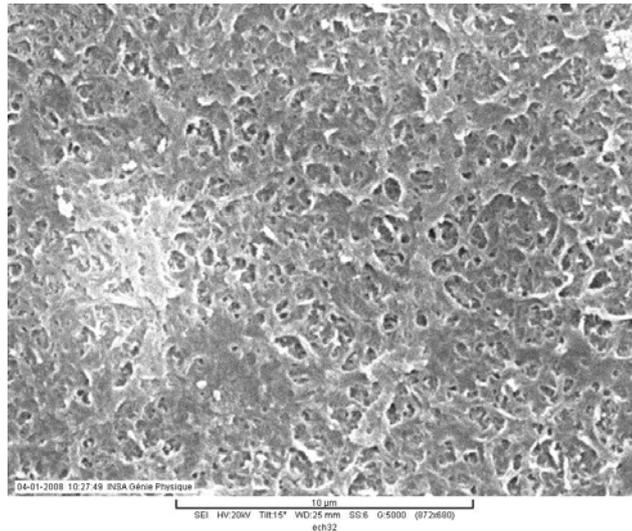
Les photos MEB suivantes (A3-7) permettent d'évaluer qualitativement l'impact (en terme de formation de dépôt) de la filtration d'un effluent chargé (BAM Nîmes) et d'un moins chargé (BAM Le Bono) sur la structure du dépôt à la surface de la membrane de la nano-NF90. L'effluent de Nîmes provoque un colmatage très compact couvrant la totalité de la membrane alors que celui de Le Bono ne forme que des dépôts épars. Cette différence de colmatage explique donc les différences de chute de flux décrites précédemment. Les analyses MEB de la membrane nano-ESNA et nano-NF90 sont similaires à ceux de la nano-NF90 et sont reportés dans l'annexe 3-2.



NF90 propre (X5000)



Nano-NF90 colmatée par l'effluent BAM Nîmes (X5000)



Nano-NF90 colmatée par l'effluent BAM Bono (X5000)

Figure A3-7: Analyses MEB de la membrane nano-NF90 propre et après filtration des effluents BAM « Le Bono » et Nîmes à 8 bars (Grossissement X5000)

Les résultats sur la rétention discutés précédemment montrent une augmentation des rétentions en fonction du FRV pour l'effluent BAM Nîmes mais pas pour l'effluent BAM Bono. Le colmatage par formation d'un dépôt lors de la filtration de l'effluent BAM Nîmes peut donc expliquer cette hausse des rétentions des membranes de NF qui n'a pas lieu lorsque aucun dépôt n'est détecté (BAM Bono). En effet, le dépôt formé ainsi que le colmatage interne de la membrane (cf tableau A3-1) peuvent causer une diminution du diamètre de coupure de la membrane et donc de plus fortes rétentions.

Pour approfondir l'étude de l'influence de la composition de l'alimentation sur le colmatage des membranes de NF, des expériences par paliers de pression ont été réalisées. Elles permettent en une seule manipulation d'évaluer les interactions entre la composition de l'alimentation et une membrane donnée sur toute une gamme de pressions. Les résultats de ces expériences sont présentés sur les figures A3-8, A3-9, A3-10 et l'annexe 3.3

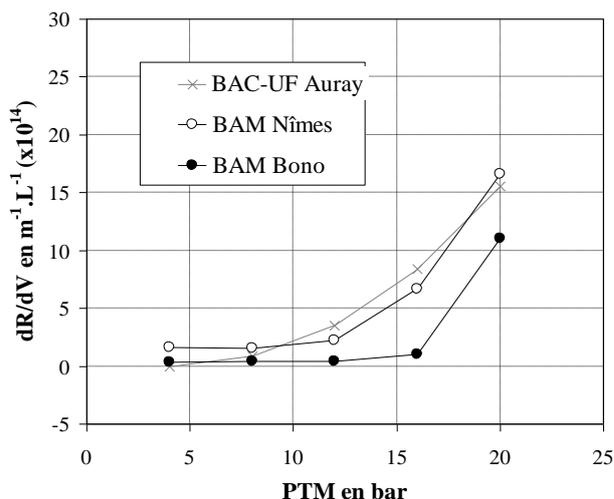


Figure A3-8 : Méthode des paliers de pression appliquée à la membrane nano-NF90 pour les 3 effluents étudiés

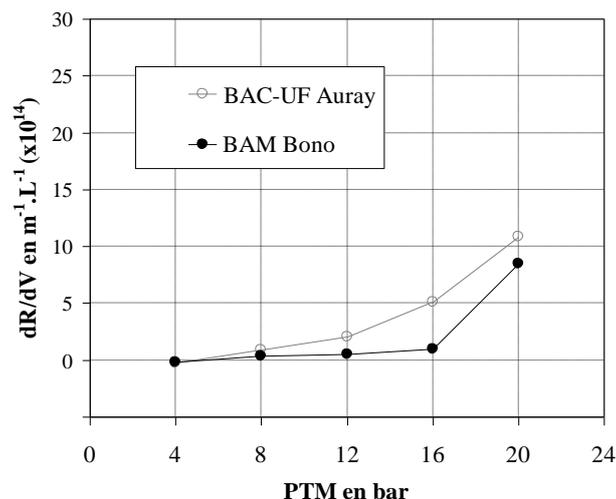


Figure A3-9 : Méthode des paliers de pression appliquée à la membrane nano-ESNA pour les 3 effluents étudiés

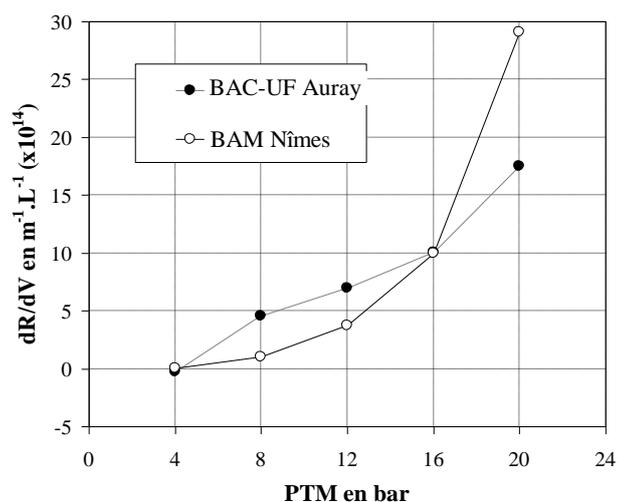
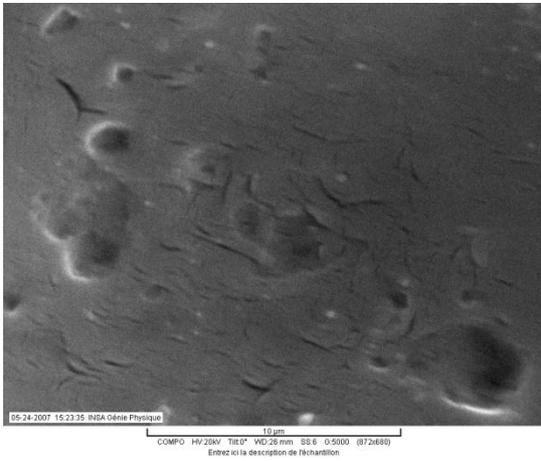


Figure A3-10: Méthode des paliers de pression appliquée à la membrane nano-NF270 pour les 3 effluents étudiés

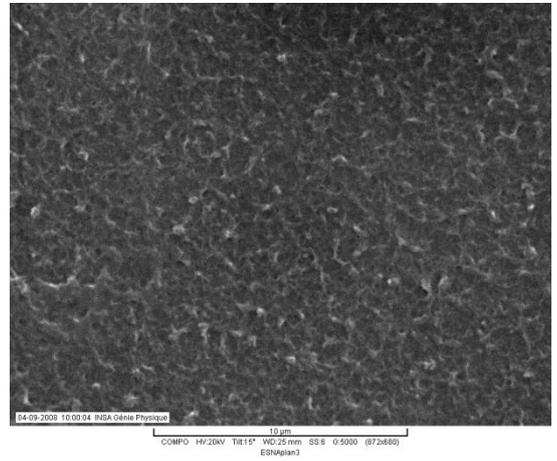
Les résultats précédemment présentés lors d'expériences à pression constante sont confirmés par les expériences à palier de pression. En effet, d'après les figures A3-8 et A3-9, l'effluent BAM Bono colmate très peu les membranes nano-ESNA et nano-NF90 pour des PTM comprises entre 4 et 16 bars. Néanmoins, à des pressions plus élevées, une forte augmentation des vitesses de colmatage est notée. En ce qui concerne les effluents BAC-UF Auray et BAM Nîmes, chaque palier engendre des vitesses de colmatage de plus en plus grandes au fur à mesure que la PTM augmente. Cette augmentation des vitesses de colmatage est d'autant plus grande que la pression est élevée.

Annexe 3.2 : Analyse MEB des membranes de Nanofiltration

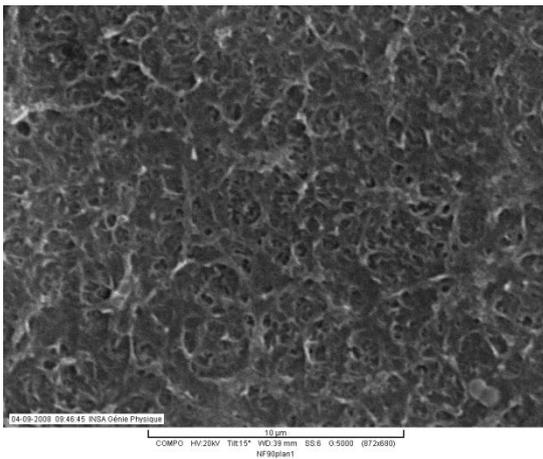
Analyses MEB : Membranes neuves après déconditionnement



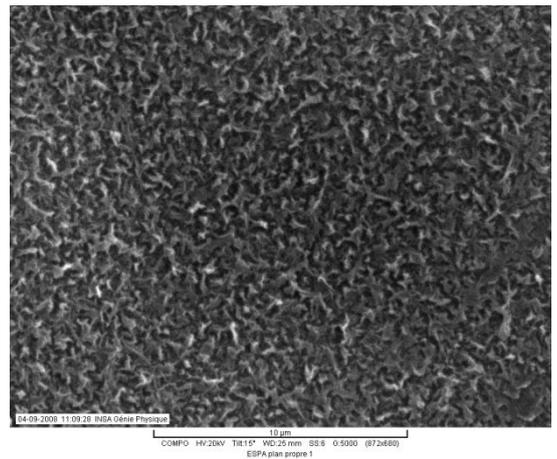
Analyse MEB de la surface de la membrane nano-NF270 neuve X5000



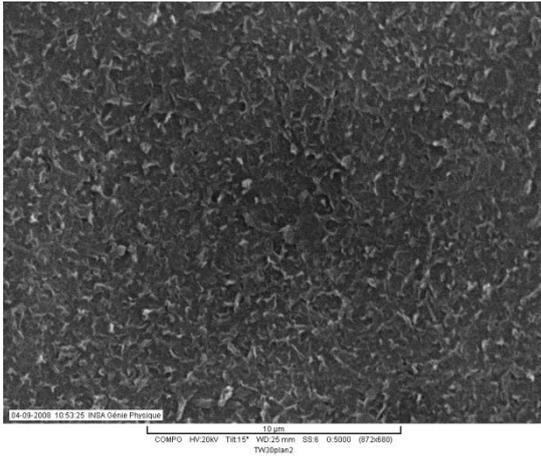
Analyse MEB de la surface de la membrane nano-ESNA neuve X5000



Analyse MEB de la surface de la membrane nano-NF90 neuve X5000

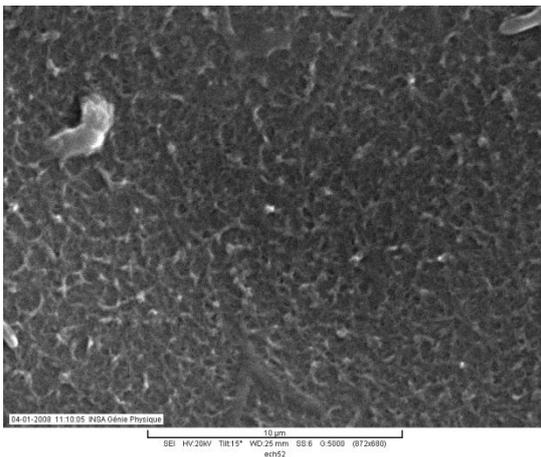


Analyse MEB de la surface de la membrane osm-ESPA neuve X5000

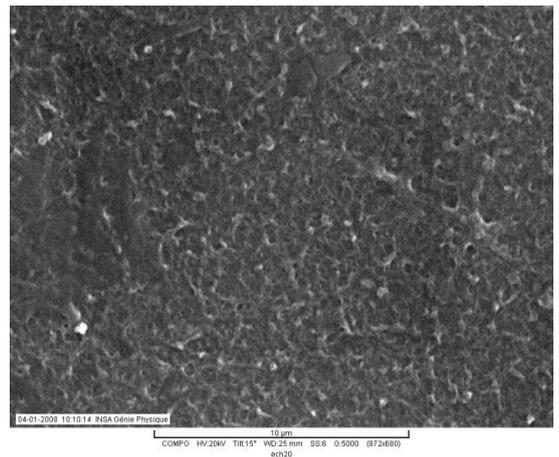


Analyse MEB de la surface de la membrane nano-TW30 neuve X5000

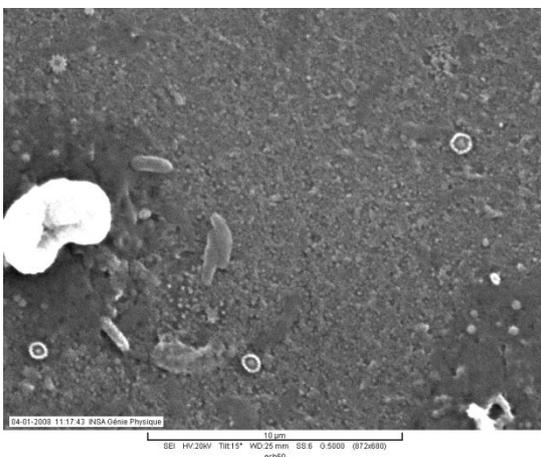
Analyses MEB : Membranes après filtration effluent BAM Bono



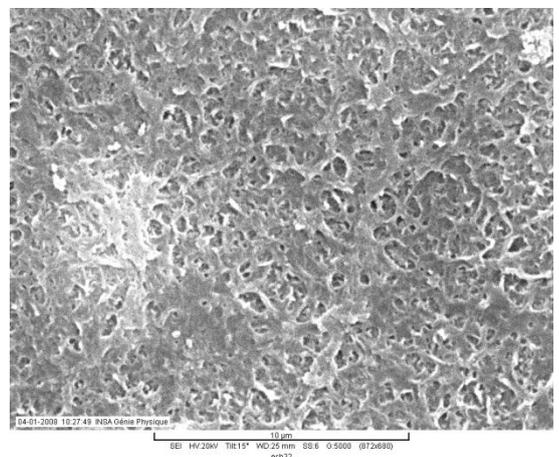
Analyse MEB de la surface de la membrane nano-ESNA après la filtration de l'effluent BAM Bono à 4 bars X5000



Analyse MEB de la surface de la membrane nano-ESNA après la filtration de l'effluent BAM Bono à 8 bars X5000

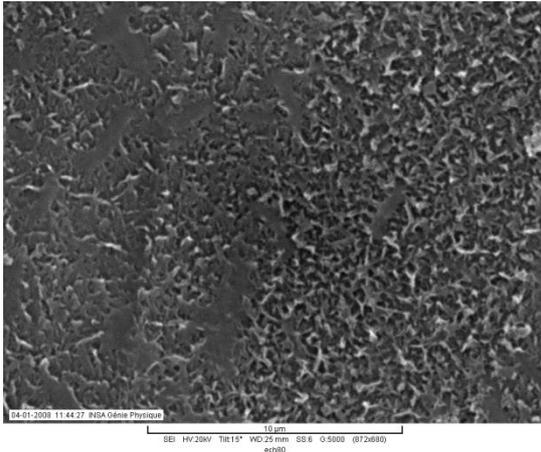


Analyse MEB de la surface de la membrane nano-ESNA

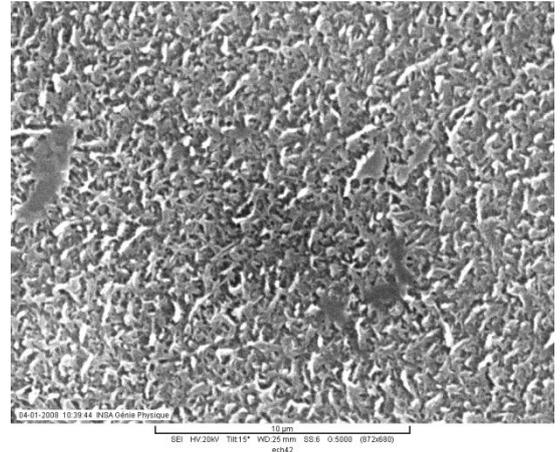


Analyse MEB de la surface de la membrane nano-NF90

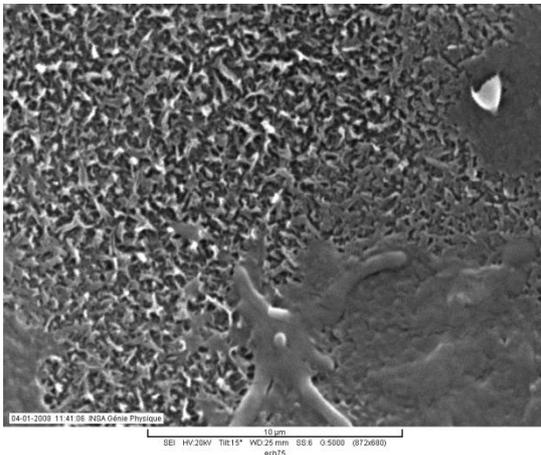
après la filtration de l'effluent BAM Bono à 12 bars X5000



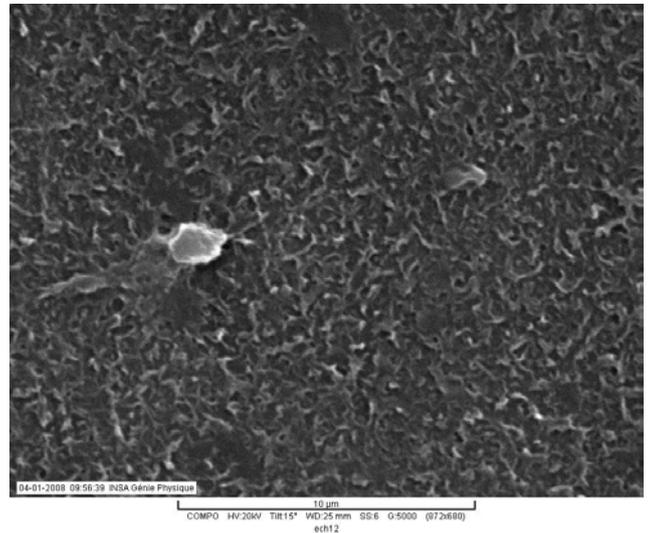
après la filtration de l'effluent BAM Bono à 8 bars X5000



Analyse MEB de la surface de la membrane osm-ESPA après la filtration de l'effluent BAM Bono à 4 bars X5000



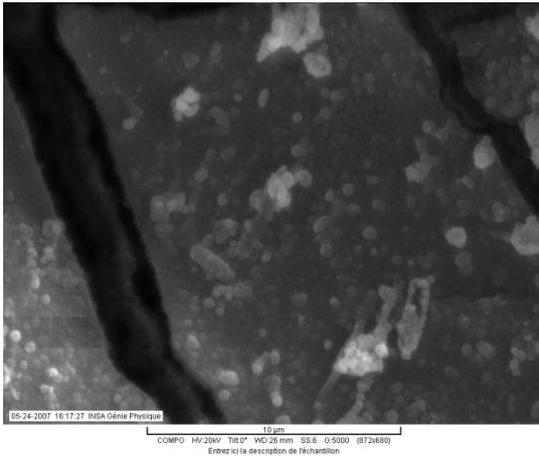
Analyse MEB de la surface de la membrane osm-ESPA après la filtration de l'effluent BAM Bono à 8 bars X5000



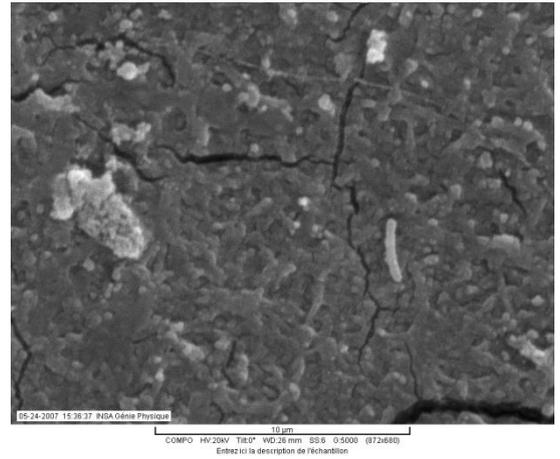
Analyse MEB de la surface de la membrane osm-TW30 après la filtration de l'effluent BAM Bono à 12 bars

Analyse MEB de la surface de la membrane osm-TW30 après la filtration de l'effluent BAM Bono à 8 bars

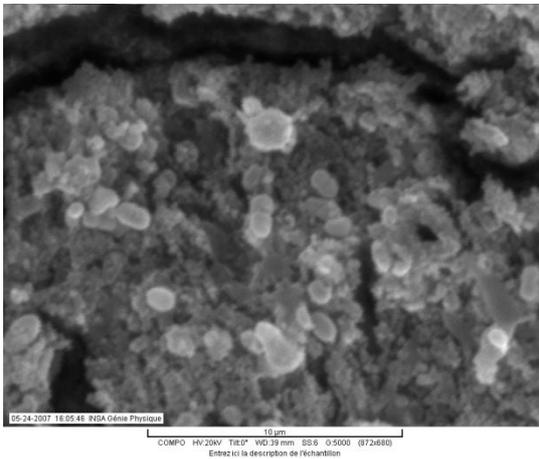
Analyses MEB : Membranes après filtration effluent BAM Nîmes



Analyse MEB de la surface de la membrane nano-ESNA après la filtration de l'effluent BAM Bono à 4 bars X5000

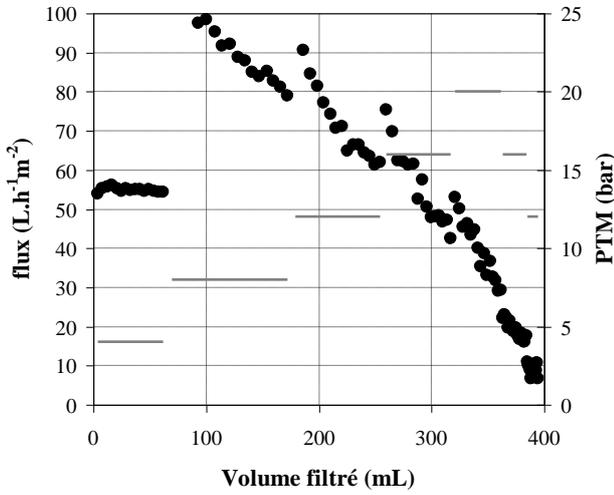


Analyse MEB de la surface de la membrane nano-NF90 après la filtration de l'effluent BAM Bono à 8 bars X5000

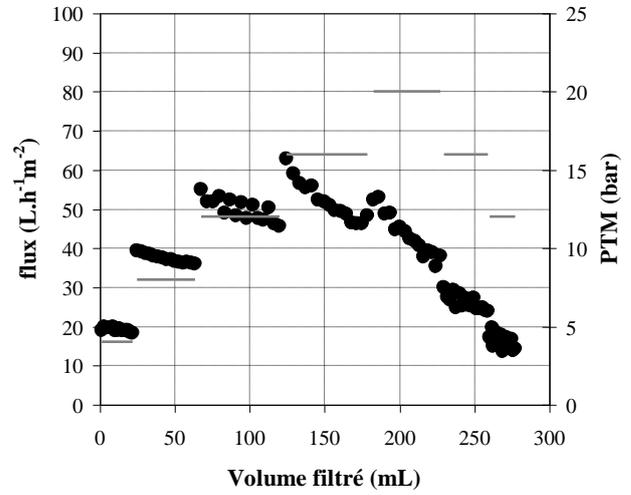


Analyse MEB de la surface de la membrane osm-ESPA après la filtration de l'effluent BAM Bono à 8 bars X5000

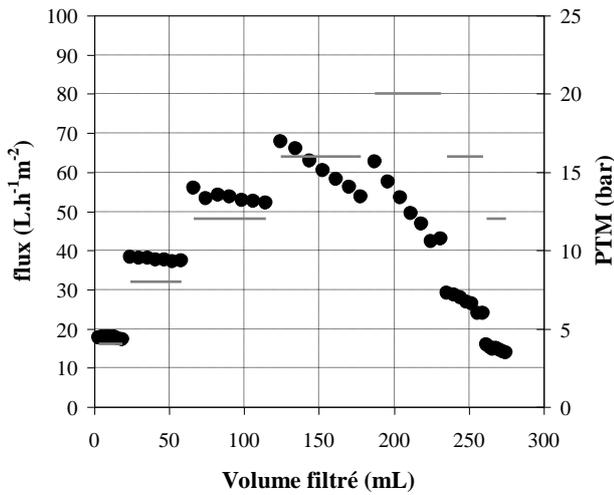
Annexe 3.3 : Expériences par paliers de pression de l'OI et NF suivant l'effluent filtré



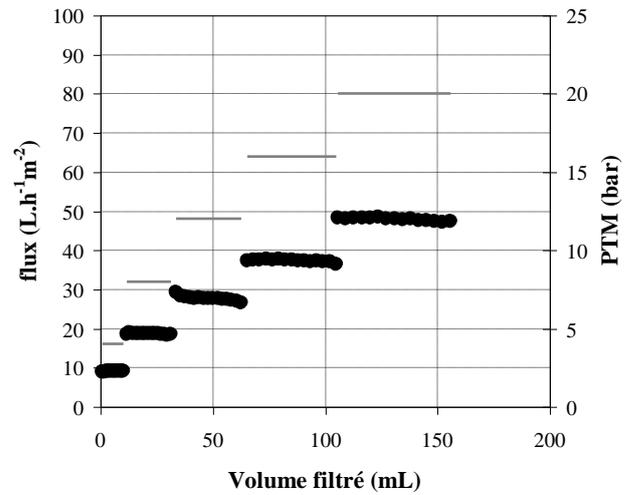
Filtration par paliers de pression de 15 minutes de l'effluent BAM Nîmes par la nano-NF270



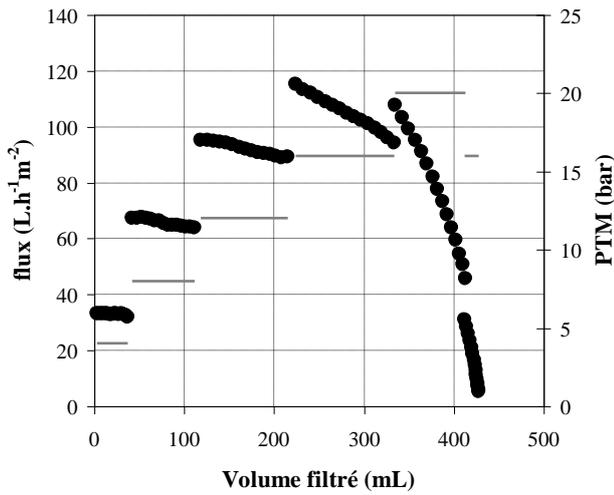
Filtration par paliers de pression de 15 minutes de l'effluent BAM Nîmes par la nano-NF90



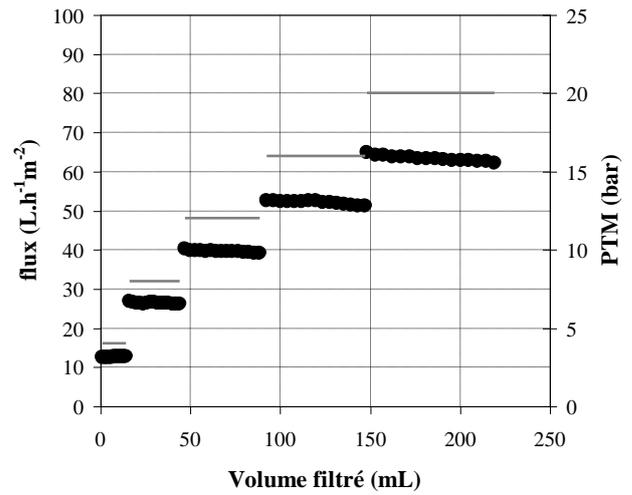
Filtration par paliers de pression de 15 minutes de l'effluent BAM Nîmes par l'osm-ESPA



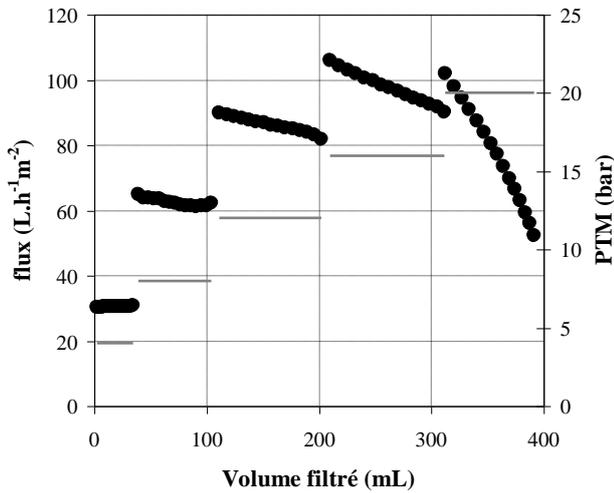
Filtration par paliers de pression de 15 minutes de l'effluent BAM Bono par l'osm-TW30



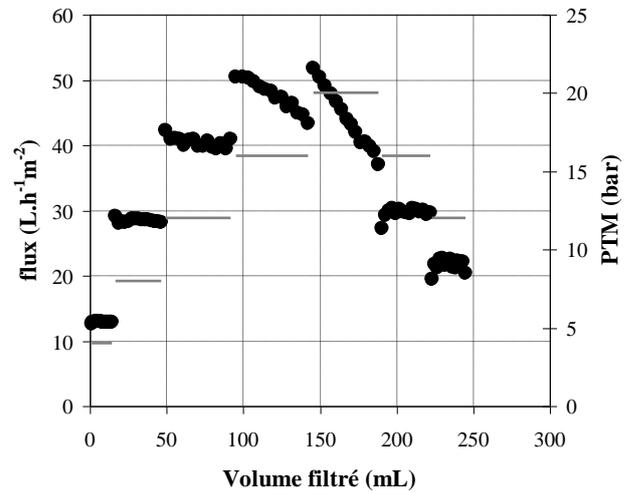
Filtration par paliers de pression de 15 minutes de l'effluent BAM Bono par la nano-NF90



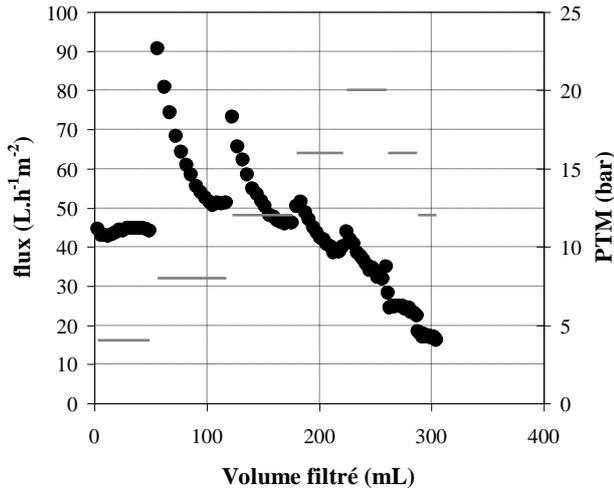
Filtration par paliers de pression de 15 minutes de l'effluent BAM Bono par l'osm-ESPA



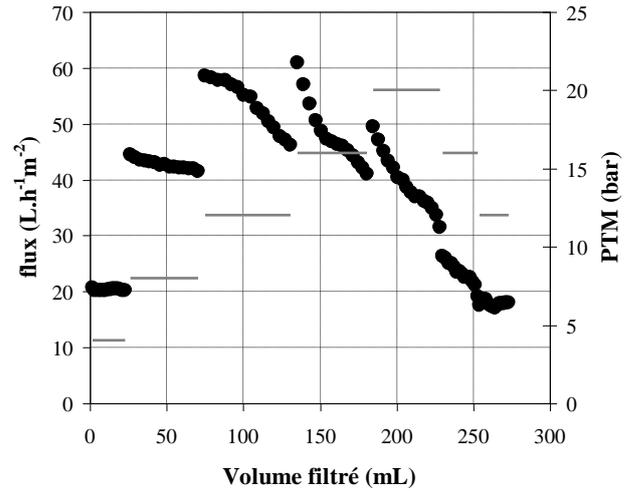
Filtration par paliers de pression de 15 minutes de l'effluent BAM Bono par la nano-ESNA



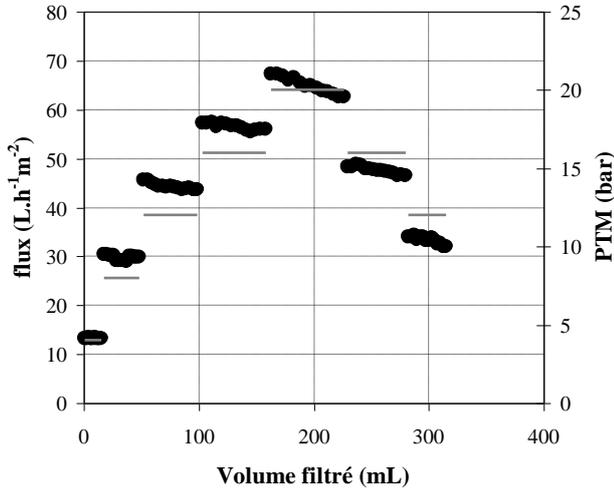
Filtration par paliers de pression de 15 minutes de l'effluent BAC-UF Auray par l'osm-TW30



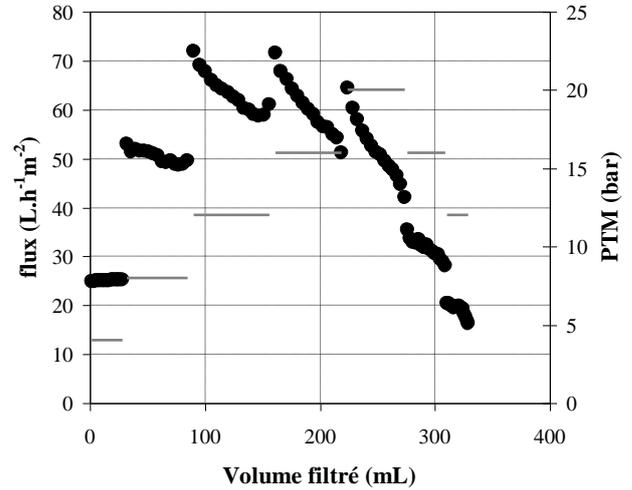
Filtration par paliers de pression de 15 minutes de l'effluent BAC-UF Auray par la nano-NF270



Filtration par paliers de pression de 15 minutes de l'effluent BAC-UF Auray par la nano-NF90



Filtration par paliers de pression de 15 minutes de l'effluent BAC-UF Auray par l'osm-ESPA



Filtration par paliers de pression de 15 minutes de l'effluent BAC-UF Auray par la nano-ESNA

Annexe 3.4 : Principaux résultats de rétention aux pressions de 4, 8 et 12 bars pour toutes les membranes et les effluents étudiés

Effluents	4 bars				8 bars				12 bars			
	UV210	UV254	NPOC	Cond	UV210	UV254	NPOC	Cond	UV210	UV254	NPOC	Cond
ESPA												
<i>AM Nîmes</i>												
FRV=1,1	95	96	>97	98	98	>98	>97	99	96	>98	>97	97
FRV=1,4	95	97	>97	98	97	>98	>97	99	96	>98	>97	98
FRV=2	95	>98	>97	98	97	>98	>97	99	96	>98	>97	98
FRV=3,3	93	>98	>97	97	96	>98	>97	99	96	>98	>97	98
Moyenne	94	97	97	98	97	98	97	99	96	98	97	98
ESPA												
<i>AM Le Bono</i>												
FRV=1,1	91	96	91	97	95	>98	91	98	96	97	92	98
FRV=1,4	90	89	91	96	97	>98	95	98	97	>98	96	98
FRV=2	92	>98	96	96	95	>98	96	97	96	>98	97	98
FRV=3,3	89	>98	95	96	94	>98	97	97	97	>98	98	98
Moyenne	91	95	93	96	95	98	95	98	97	98	96	98
ESPA												
<i>AC Auray</i>												
FRV=1,1	95	>98	94	97	94	96	94	97	95	>98	93	97
FRV=1,4	94	>98	95	96	95	98	96	97	96	>98	95	98
FRV=2	93	>98	96	96	95	>98	97	97	96	>98	97	98
FRV=3,3	89	>98	98	95	94	98	98	97	94	>98	98	98
Moyenne	93	98	96	96	94	97	96	97	96	98	96	98

Effluents	4 bars				8 bars				12 bars			
	UV210	UV254	NPOC	Cond	UV210	UV254	NPOC	Cond	UV210	UV254	NPOC	Cond
TW30												
<i>AM Le Bono</i>												
FRV=1,1	89	>98	95	96	89	97	93	97	97	>98	90	98
FRV=1,4	88	>98	96	97	90	>98	96	97	97	>98	90	98
FRV=2	87	>98	96	96	89	>98	97	97	96	>98	92	98
FRV=3,3	88	>98	97	97	88	>98	98	97	94	>98	91	98
Moyenne	88	98	96	97	89	98	96	97	96	98	91	98
TW30												
<i>AC Auray</i>												
FRV=1,1	87	97	96	96	93	98	98	97	94	>98	97	98
FRV=1,4	86	>98	97	96	92	>98	98	97	95	>98	98	98
FRV=2	84	>98	98	96	91	>98	98	96	94	>98	98	98
FRV=3,3	76	>98	99	94	89	>98	99	97	91	>98	99	98
Moyenne	83	98	98	96	91	98	98	97	94	98	98	98

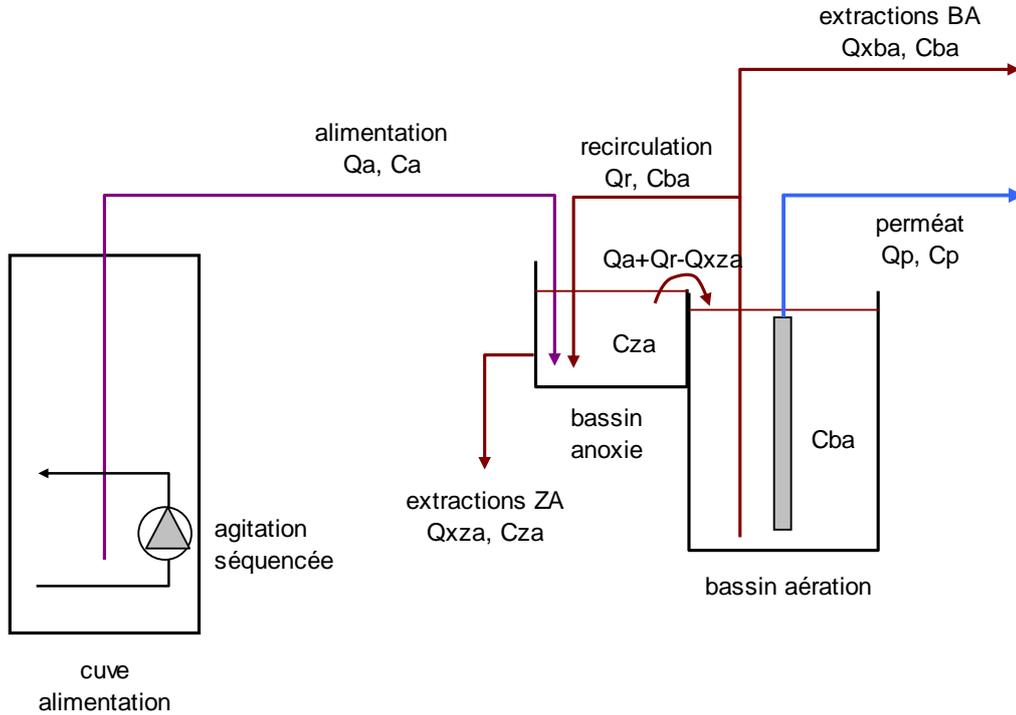
Annexe 3.4 : Rétention des membranes de NF et d'OI

Stations	4 bars				8 bars				12 bars			
	UV210	UV254	NPOC	Cond	UV210	UV254	NPOC	Cond	UV210	UV254	NPOC	Cond
·NF90												
<i>AM Nîmes</i>												
FRV=1,1	67	>98	74	90	75	95	82	92	77	97	91	93
FRV=1,4	72	>98	94	92	79	>98	93	93	80	96	93	95
FRV=2	76	>98	96	92	81	>98	95	94	82	98	93	95
FRV=3,3	-	-	-	-	81	>98	93	92	81	97	87	91
Moyenne	72	>98	98	91	79	97	91	93	80	97	91	93
·NF90												
<i>AM Le Bono</i>												
FRV=1,1	74	>98	87	92	79	>98	91	93	77	96	92	93
FRV=1,4	70	97	93	92	79	>98	93	93	79	98	95	94
FRV=2	65	98	94	91	79	>98	96	94	80	>98	91	95
FRV=3,3	58	>98	95	88	78	>98	-	94	75	>98	97	93
Moyenne	67	98	92	91	79	>98	93	93	78	98	93	94
·NF90												
<i>AC Auray</i>												
FRV=1,1					72	97	96	90				
FRV=1,4					73	>98	97	90				
FRV=2	-	-	-	-	74	>98	98	90	-	-	-	-
FRV=3,3					77	>98	99	89				
Moyenne					74	97	98	90				

Stations	4 bars				8 bars				12 bars			
	UV210	UV254	NPOC	Cond	UV210	UV254	NPOC	Cond	UV210	UV254	NPOC	Cond
·ESNA												
<i>AM Le Bono</i>												
FRV=1,1	61	94	94	98	65	93	92	86	60	93	91	86
FRV=1,4	56	93	93	87	62	93	92	87	59	94	93	87
FRV=2	51	92	93	86	60	94	94	87	57	95	93	87
FRV=3,3	46	96	96	85	56	95	95	86	52	96	95	86
Moyenne	53	94	94	86	61	94	93	86	57	94	93	86
·ESNA												
<i>AC Auray</i>												
FRV=1,1	61	96	91	80	75	>98	94	86	68	92	94	91
FRV=1,4	59	95	90	78	73	98	95	86	73	94	96	85
FRV=2	57	96	93	76	73	96	94	85	76	>98	97	86
FRV=3,3	65	97	93	78	74	97	97	84	76	>98	98	84
Moyenne	60	96	92	78	73	97	95	85	73	96	96	84

Stations	4 bars				8 bars				12 bars			
	UV210	UV254	NPOC	Cond	UV210	UV254	NPOC	Cond	UV210	UV254	NPOC	Cond
·NF270												
<i>AM Nîmes</i>												
FRV=1,1	4	86		32	3	92	52	40	10	>98		39
FRV=1,4	11	85		33	7	96	58	42	20	>98		44
FRV=2	9	93	-	36	16	98	63	50	22	>98	-	48
FRV=3,3	18	94		46	18	>98	72	56	32	>98		56
Moyenne	10	89		37	11	96	61	47	21	>98		46
·NF270												
<i>AC Auray</i>												
FRV=1,1	22	96	92	34	22	90	87	32	31	93	91	37
FRV=1,4	26	97	93	35	27	93	90	36	33	95	95	42
FRV=2	30	98	94	35	33	94	93	36	42	96	96	48
FRV=3,3	-	-	96	36	48	97	96	43	61	98	98	57
Moyenne	26	97	94	35	32	94	91	37	42	96	95	46

Annexe 4.1 : Bilan matière sur le pilote BAM



Avec $Q_a, Q_r, Q_p, Q_{xza}, Q_{xba}$

Les débits volumiques respectivement de l'alimentation, de la recirculation, de perméat et des extractions au niveau de la zone anoxie et aérobie ($L \cdot h^{-1}$)

C_a, C_{za}, C_{ba}, C_p

Les concentrations respectivement de l'alimentation, des zones anoxie et aérobie, et du perméat ($g \cdot L^{-1}$)

Les extractions ont été réalisées intégralement au niveau du bassin de boue activée. Par conséquent, Q_{xza} ne sera pas pris en compte dans les bilans suivants.

- Zone anoxie :

$$Q_a C_a + Q_r C_{ba} = (Q_a + Q_r) \cdot C_{za} \quad \text{équation}$$

- Bassin d'aération :

$$(Q_a + Q_r) \cdot C_{za} = (Q_r + Q_{xba}) \cdot C_{ba} + Q_p C_p \quad \text{équation}$$

- Masse totale :

$$m_{tot} = V_{za} C_{za} + V_{ba} C_{ba} \quad \text{équation}$$

- Taux de recirculation :

$$\tau = \frac{Q_r}{Q_a} \quad \text{équation}$$

Bilan sur les MES

Dans le cas du bilan sur les MES, les hypothèses suivantes peuvent être formulées : la concentration du perméat (C_p) est nulle et les débits d'extractions $Q_{x_{ba}}$ et $Q_{x_{za}}$ sont faibles devant le débit de recirculation Q_r . Il est alors possible de calculer la masse de MES total dans le BAM (m_{MES_tot}) ainsi que la concentration en MES de la zone anoxie (C_{za}) à partir de la concentration en MES de la zone aérobie (C_{ba}), du taux de recirculation (τ) et des volumes des bassins (V_{ba} et V_{za}) selon les équations suivantes :

$$(\text{équation} + \text{équation}) \rightarrow C_{za} = C_{ba} \cdot \frac{\tau}{1 + \tau} \quad \text{équation}$$

$$(\text{équation} + \text{équation}) \rightarrow m_{MES_tot} = V_{za} \cdot C_{ba} \cdot \frac{\tau}{1 + \tau} + V_{ba} \cdot C_{ba} \quad \text{équation}$$

Ainsi, en connaissant la masse totale de MES présente dans le BAM après extraction au temps $t - \Delta t$, la quantité de boues déjà extraites pendant Δt (écrémage des mousses, échantillonnage,...) ($m_{MES_extraites}$) et la quantité théorique de boue produite ($m_{MES_produite}$) pendant Δt , il est alors possible d'évaluer la concentration en MES de la zone aérobie au temps $t + \Delta t$ et ainsi extraire une quantité de boue adéquate pour maintenir C_{ba} à la valeur désirée suivant l'équation suivante :

$$m_{MES_tot(t)} = m_{MES_tot(t-\Delta t)} + m_{MES_produite} - m_{MES_extraites} \quad \text{équation}$$

La production de boue est calculée à partir du rendement de observé (Y_{obs}). La valeur de Y_{obs} (gMES/gDCO) est déterminée selon la méthode proposée par Bakke et al. (2007) à partir des données expérimentales déjà disponibles sur le pilote. Elle consiste à représenter graphiquement le cumul des boues produites en fonction du cumul de la charge en DCO reçue. On peut alors ajuster une fonction linéaire sur les points, dont la pente est Y_{obs} . Des ruptures de pentes éventuelles sur ce graphique marquent des variations de Y_{obs} dans le temps, à relier à des variations des caractéristiques de l'alimentation et/ou des paramètres de fonctionnement du pilote.

$$m_{MES_produite} = Y_{obs} \cdot DCO_{alim} \cdot V_{alim} \quad \text{équation}$$

Une fois $m_{\text{tot}}(t)$ évalué, l'équation permet alors de calculer C_{ba} avant extraction et ainsi la quantité de boues à extraire pour maintenir la concentration en MES à la valeur désirée.