

## Réduction de la DCO dure des lisiers de porc et lixiviats par nanofiltration

### Reduction of refractory COD of pig manure and landfill leachate by nanofiltration

J.P. SCHLUMPF, D. TREBOUET, F. QUEMENEUR, J.P. MALERIAT, P. JAOUEN \*

Reçu le 16 septembre 1999, accepté le 13 avril 2001 \*\*.

#### SUMMARY

Pig manure and landfill leachate cannot be treated only by conventional biological treatment because a "refractory" COD persists, superior to 500 mg  $O_2 \cdot l^{-1}$ : four times too high for a direct discharge in the environment. Nanofiltration, an intermediate process between reverse osmosis and ultrafiltration, may be an interesting alternative as a final treatment. In nanofiltration, lower pressure can be used and fluxes are higher than for reverse osmosis. The present study compared the treatability of pig manure and landfill leachate after biological treatment using a pilot-scale nanofiltration plant. Performances were evaluated in terms of permeate COD and permeate flux versus operating conditions (applied pressure, crossflow velocity and recovery rate). Two tubular organic nanofiltration membranes with 450 diameter cut-offs were used for pilot-scale testing: MPT-20 (polyacrylonitrile) and MPT-31 (polysulfone). Preliminary experiments carried out at constant concentrations show that performance (permeation flux and permeate COD) depends mainly on the nanofiltration membrane/effluent coupling. Permeate fluxes obtained with the MPT-20 membrane were higher than those obtained with the MPT-31. The increased crossflow velocity produced a particularly marked flux increase for pig manure. Moreover, the flux obtained with pig manure decreased at pressures superior to 15 bars whereas for the landfill leachate it became constant regardless of the pressure applied. COD retention was better in the case of pig manure and increased with pressure. On the other hand, high crossflow velocity helped reduce the COD retention, particularly for pig manure. The difference stems mainly from the foulant layer on the membrane surface. This layer is compressible and not organised; in the case of pig manure, it may explain the influence of hydrodynamic parameters: crossflow velocity favours the back migration of potential foulant such as colloids from the membrane surface to the bulk liquid phase. This

Laboratoire de génie des procédés-environnement-agroalimentaire, GEPEA, UMR – MA 100, Université de Nantes, Saint-Nazaire, CRTT, Boulevard de l'Université, BP 406, 44602 Saint-Nazaire cedex, France.

\* Correspondance. E-mail : pascal.jaouen@gepea.univ-nantes.fr

\*\* Les commentaires seront reçus jusqu'au 29 mars 2002.

may explain an increased mass transfer and consequent reduction of COD retention at high tangential velocities. Moreover, higher pressure generates a dense layer, which leads to a reduction of mass transfer. The influence of operating conditions was less important for the leachate, as the foulant layer may be more organised and have better cohesion.

In the second part of this study, the nanofiltration pilot plant was operated in concentration mode in order to evaluate the influence of recovery rate on flux and retention. Since COD retention is better with the MPT-31 membrane, the latter was used for concentration experiments. The applied pressure was fixed at 15 bar and crossflow velocity at  $1.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Both effluents were concentrated with a volume reduction factor of 4. However this reduction of retentate volume led to both a drop in permeation flux and a rise of permeate COD, to a value above to the environmental norm of  $120 \text{ mg O}_2\cdot\text{l}^{-1}$ .

**Key-words:** *pig manure, landfill leachate, nanofiltration, hydrodynamic parameters, refractory COD.*

## RÉSUMÉ

Malgré un traitement biologique préalable, les lisiers et les lixiviats de décharge ont en commun de conserver une Demande Chimique en Oxygène (DCO) résiduelle supérieure à  $500 \text{ mg O}_2\cdot\text{l}^{-1}$  : valeur 4 à 5 fois trop élevée pour un rejet direct dans le milieu naturel. La nanofiltration pourrait constituer une solution comme traitement de finition. Dans le cadre de cette étude expérimentale, deux membranes de nanofiltration sont mises en œuvre à l'échelle pilote afin de comparer leur efficacité pour réduire la DCO non biodégradable des deux effluents précités. Dans un premier temps, l'étude menée à concentration constante, montre que les performances (flux de perméation et DCO dans le perméat) dépendent principalement du couple membrane-effluent. Dans le cas du lisier, la couche de colmatants formée à la surface de la membrane a un caractère compressible et peu structuré ce qui entraîne une plus grande sensibilité aux variations de conditions hydrodynamiques. Dans le cas des lixiviats, la couche formée est moins dépendante des conditions opératoires. Après avoir sélectionné les meilleures conditions opératoires pour réduire la DCO des deux effluents étudiés, les essais de nanofiltration sont ensuite menés en mode « concentration » en fixant la pression à 15 bar et la vitesse de recirculation à  $1,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . L'obtention d'un facteur de réduction volumique de 4 entraîne, d'une part, une diminution plus accentuée des flux de perméation dans le cas du lisier que dans celui du lixiviat et, d'autre part, une augmentation plus importante de la DCO du perméat pour le lisier. La valeur de la DCO devient alors supérieure, en fin de concentration, à celle requise pour un rejet en milieu naturel ( $120 \text{ mg O}_2\cdot\text{l}^{-1}$ ).

**Mots clés :** *lisier de porc, lixiviat de décharge, nanofiltration, paramètres hydrodynamiques, DCO réfractaire.*

## 1 – INTRODUCTION

La préoccupation toujours croissante de protection de l'environnement a conduit les acteurs socio-économiques à s'intéresser aux problèmes posés par les effluents issus des déchets domestiques, agricoles et industriels. Cet article, relatif au traitement de finition de deux types d'effluents les lisiers et les

lixiviats, s'inscrit dans ce contexte. L'élevage intensif de porcs conduit à des problèmes de pollution des eaux par le lisier (COILLARD, 1996). Le lisier qui a une charge polluante élevée est partiellement traité par voie biologique. D'après GUILLEMOT (1997), le liquide issu de ce traitement a une teneur quasiment nulle en azote ammoniacal et une DCO résiduelle de l'ordre de  $1\ 500\ \text{mg}\ \text{O}_2\cdot\text{l}^{-1}$ . Les lixiviats provenant de la percolation des eaux météoriques à travers les déchets, ont des caractéristiques physicochimiques qui varient à la fois dans le temps et dans l'espace. Au cours du temps, ces lixiviats s'enrichissent en composés non biodégradables et les traitements conventionnels d'épuration ne permettent pas toujours de respecter les normes de rejet (AMOKRANE, 1994). Ils conservent une DCO résiduelle ou « dure » de 500 à  $1\ 500\ \text{mg}\ \text{O}_2\cdot\text{l}^{-1}$  lorsqu'ils sont stabilisés d'où la nécessité de faire appel à des traitements plus sophistiqués (RAUTENBACH *et al.*, 1994). Ces deux effluents qui ont des charges polluantes voisines ne peuvent être rejetés directement dans le milieu récepteur. Dans ce travail, nous choisirons tout d'abord des conditions opératoires appropriées pour les deux effluents et nous comparerons ensuite, dans ces conditions, leur traitement par nanofiltration jusqu'à un facteur de réduction volumique de 4.

## 2 – MATÉRIELS ET MÉTHODES

Une étude antérieure (TREBOUET *et al.*, 1999) présente les caractéristiques du pilote de nanofiltration (Microlab 80S) commercialisé par la société VMA-Industries (Meung-sur-Loire, Loiret, France). Deux membranes tubulaires de nanofiltration (seuil de coupure de 450 Da, surface de  $0,049\ \text{m}^2$ ) de marque Koch-Weizmann sont utilisées : la MPT 20 en polyacrylonitrile et la MPT 31 en polysulfone. Après chaque essai, les membranes sont nettoyées selon une procédure classique (traitement à l'acide chlorhydrique, puis à la soude, rinçage à l'eau osmosée).

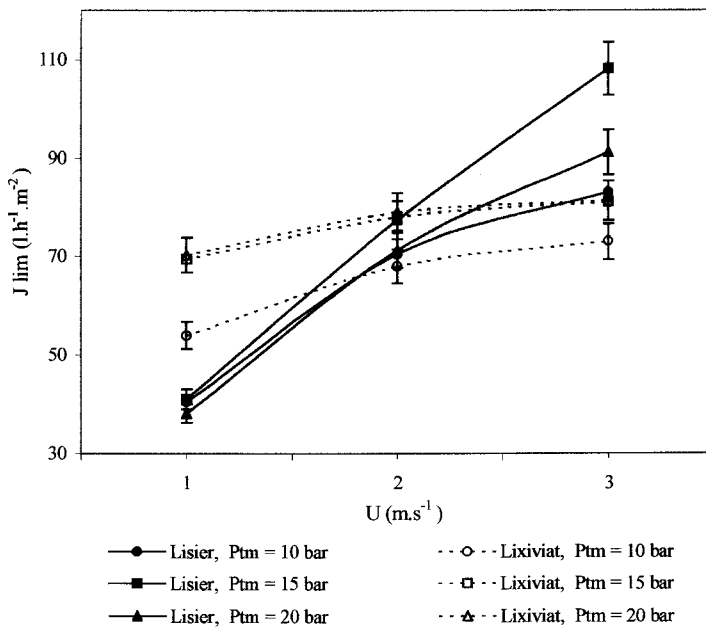
Le lixiviat utilisé dans cette étude provient du centre d'enfouissement technique (classe II) de Saint-Nazaire (Loire-Atlantique, France). Le produit étudié présente un caractère faiblement biodégradable ( $\text{DBO}_5/\text{DCO} = 0,03$ ). Il a une DCO et une teneur en MES égales respectivement à  $500\ \text{mg}\ \text{O}_2\cdot\text{l}^{-1}$  et  $130\ \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Le lisier de porc est fourni, après traitement biologique, par la société BIOARMOR (Plaintel, Côtes d'Armor, France). Pour les essais à concentration constante, le lisier a été dilué de moitié de façon à avoir un effluent comparable au précédent en ce qui concerne les teneurs en DCO ( $550\ \text{mg}\ \text{O}_2\cdot\text{l}^{-1}$ ) et en MES ( $120\ \text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ).

Les méthodes analytiques utilisées sont celles recommandées par l'Association Française de Normalisation, Afnor (1997).

Toutes les manipulations, répétées trois fois, sont conduites à  $25\ ^\circ\text{C}$ . Les premiers essais sont réalisés à concentration constante. Pour chaque membrane et chacun des effluents, le flux de perméation est déterminé, par pesée, en fonction du temps à différentes vitesses de recirculation,  $U$ , et pressions transmembranaires,  $P_{tm}$ . Le flux de perméation retenu ( $J_{lim}$ ) correspondant à

un état quasi stationnaire est atteint au bout de deux heures (entre 2 et 3 h le flux chute de moins de 2 %). Compte tenu des matériels de mesure utilisés (manomètres, débitmètre et balance) la précision sur la mesure de  $J_{lim}$  est estimée à 5 %. C'est cette valeur qui est reportée sur les figures 1 et 2. Les DCO sont mesurées dans le perméat et dans le rétentat au bout de deux heures. L'incertitude sur une mesure qui est indiquée sur les figures 3 et 4 est estimée à  $5 \text{ mg O}_2 \cdot \text{l}^{-1}$ . L'étude en mode « concentration » est effectuée à  $U$  et  $P_{tm}$  donnés. L'élimination d'un volume de nanofiltrat,  $V_p$ , permet la concentration du rétentat qui est recyclé dans le bac de charge. À partir d'un volume initial  $V_i$  d'effluent (égal à dix litres), on définit ainsi le Facteur de Réduction Volumique (FRV) :

$$FRV = V_i / (V_i - V_p) \quad (1)$$



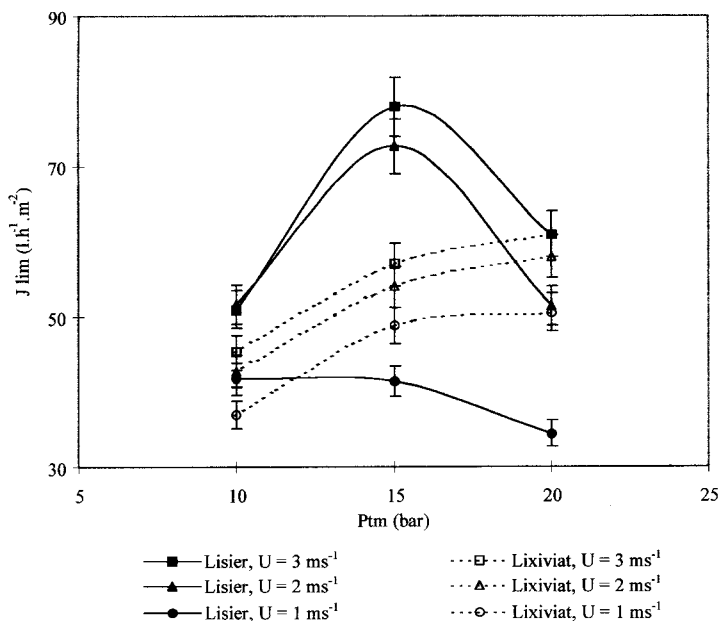
**Figure 1** Membrane MPT-20, flux de perméation en fonction de la vitesse tangentielle pour différentes pressions (concentration constante).

*MPT-20 membrane permeation flux versus crossflow velocities at different pressures (constant concentration).*

### 3 – RÉSULTATS ET DISCUSSION

Sur la figure 1, l'évolution du flux  $J_{lim}$  en fonction de la vitesse de recirculation met en évidence des comportements différents des deux effluents par rapport aux membranes. L'incidence de la vitesse sur le flux est plus grande pour le lisier que pour le lixiviat. À 15 bar pour la membrane MPT-20, le gain de flux

entre 1 et 3  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  est de  $70 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  pour le lisier. Il n'est que de  $10 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  dans le cas du lixiviat. Par ailleurs sur la *figure 2*, le flux décroît au-delà de 15 bar pour le lisier, quelle que soit la vitesse alors qu'un palier est atteint dans le cas du lixiviat à partir de ce niveau de pression. Les mêmes résultats sont obtenus avec la membrane MPT-20.



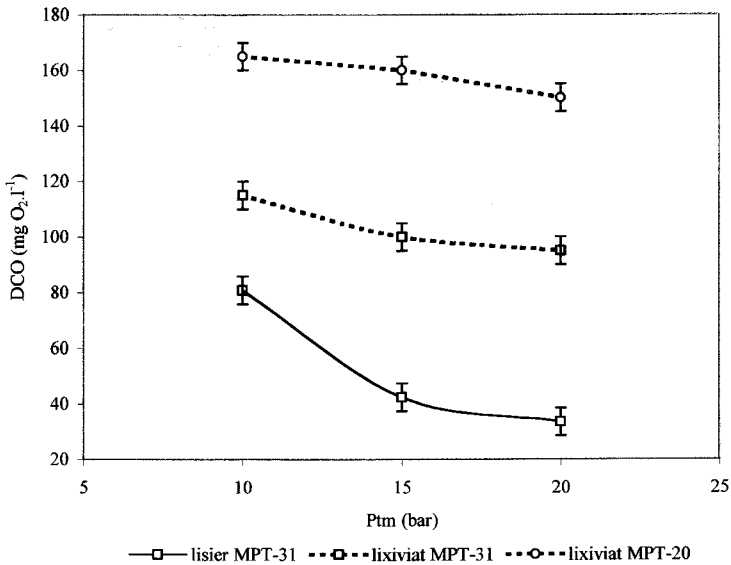
**Figure 2** Membrane MPT-31, flux de perméation en fonction de la pression transmembranaire pour différentes vitesses (concentration constante).  
*MPT-31 membrane permeation flux versus pressure for different velocities (constant concentration).*

**Tableau 1** Membrane MPT-20, DCO dans le perméat pour différentes vitesses.  
**Table 1** Membrane MPT-20, COD in permeate for different velocities.

Effluents et U	1 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	2 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	3 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
Lixiviat	175	169	150
Lisier	40	47	72

Conditions opératoires : P<sub>tm</sub> = 20 bar ; concentration constante.  
*Operating conditions: P<sub>tm</sub> = 20 bar; constant concentration.*

Les valeurs de la DCO dans le perméat, obtenues avec les 2 membranes étudiées, sont toujours plus faibles pour le lisier que pour le lixiviat (*figure 3*). La diminution de la DCO en fonction de la pression est plus accentuée dans le cas du lisier que dans celui du lixiviat. Par exemple, avec la membrane MPT-31, la



**Figure 3** DCO dans le perméat en fonction de la pression – Conditions opératoires :  $U = 3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , concentration constante.

*COD in permeate versus pressure – Operating conditions:  $U = 3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , constant concentration.*

DCO baisse de 10 % en passant de 10 à 20 bar avec le lisier et de 5 % dans le cas du lixiviat. La variation est faible entre 15 et 20 bar, dans les 2 cas (2 %). En revanche, une augmentation de la vitesse tangentielle (de 1 à  $3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ), par exemple pour la membrane MPT-20 et à pression constante 20 bar, provoque une augmentation importante de la DCO, dans le cas du lisier et une diminution de celle-ci, dans le cas des lixiviats ; l'évolution est faible entre 1 et  $2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  et plus forte ensuite (tableau 1). La même tendance est obtenue pour la membrane MPT-31 et à d'autres pressions.

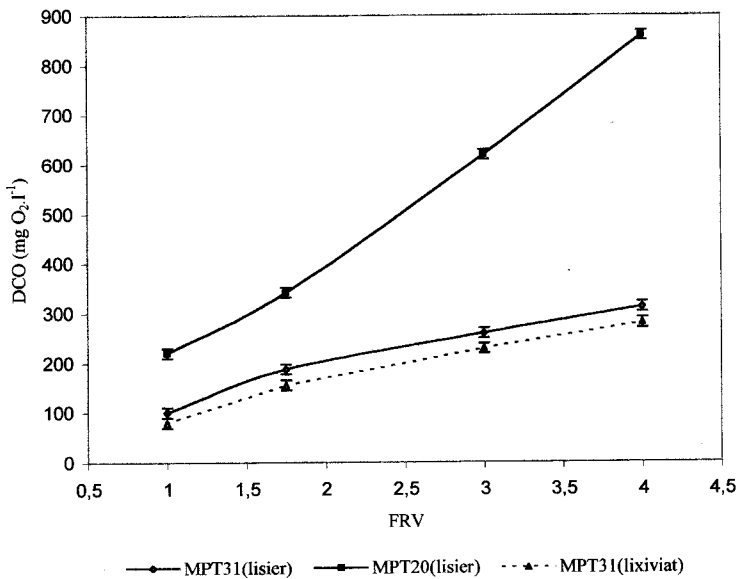
Compte tenu des évolutions de  $J_{\text{lim}}$  et surtout de la DCO en fonction de  $U$  et de  $P_{\text{tm}}$  ainsi que des incertitudes de mesures, nous avons choisi, pour la suite de l'étude, de travailler à  $P_{\text{tm}} = 15 \text{ bar}$  et  $U = 1,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Au vu de ces résultats, les différences de comportement des deux effluents vis-à-vis des conditions opératoires dépendent principalement de la couche de colmatants à la surface de la membrane (BRAGHETTA et al., 1998). Dans le cas du lisier, cette couche serait compressible et peu structurée, expliquant ainsi l'influence des paramètres hydrodynamiques : une augmentation de la pression engendre une plus grande compacité du dépôt à la surface de la membrane et explique à la fois la diminution progressive de la DCO du filtrat et celle du flux de perméation à des pressions supérieures à 15 bar. Le cisaillement à la surface de la membrane engendré par la vitesse tangentielle réduit l'épaisseur de la couche de colmatants. Ceci expliquerait l'augmentation du transfert de matière au travers de la membrane en fonction de la vitesse tangentielle et par conséquent l'augmentation de la DCO. Néanmoins, l'influence de la vitesse sur la DCO augmente avec la pression. Dans le cas des lixiviats, la structure de la

couche est moins sujette aux conditions opératoires (TREBOUET *et al.*, 1999). La couche formée serait plus organisée et posséderait une meilleure cohésion.

L'application de la nanofiltration au traitement de ces deux effluents nécessite également de réduire au maximum le volume de la charge tout en conservant une DCO du perméat inférieure aux valeurs requises pour le rejet en milieu naturel. L'incidence du facteur de réduction volumique sur le flux de perméat et sur sa DCO est donc examinée, pour chacun des effluents, dans les conditions opératoires choisies précédemment. Un lisier brut a été choisi ( $DCO = 1\,700\text{ mg O}_2\cdot\text{l}^{-1}$  et  $MES = 370\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) afin de se placer dans des conditions proches de celles rencontrées en milieu industriel.

Pour les deux effluents, la membrane MPT-31 présente des capacités de



**Figure 4** DCO dans le perméat en fonction du facteur de réduction volumique – Conditions opératoires :  $U = 1,5\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $P_{tm} = 15\text{ bar}$ .

*COD in permeate versus volume reduction factor – Operating conditions:  $U = 1,5\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $P_{tm} = 15\text{ bar}$ .*

rétiion supérieures à celles de la membrane MPT-20 (figure 4). Par exemple, dans le cas du lisier et de la membrane MPT-20, la DCO du perméat passe de  $210\text{ mg O}_2\cdot\text{l}^{-1}$  en début de concentration à une valeur supérieure à  $850\text{ mg O}_2\cdot\text{l}^{-1}$  pour un FRV de 4. En revanche dans le cas de la membrane MPT-31, le niveau de la DCO dans le perméat n'augmente que de  $100$  à  $300\text{ mg O}_2\cdot\text{l}^{-1}$ . Il faut noter également que, pour le lixiviat et la membrane MPT-31, la DCO dans le perméat évolue de  $80$  à  $280\text{ mg O}_2\cdot\text{l}^{-1}$  quand le FRV passe de 1 à 4. La DCO du perméat moyen ainsi récupéré est conforme aux normes environnementales ( $120\text{ mg O}_2\cdot\text{l}^{-1}$ ). En contrepartie, la MPT-31 possède des flux plus faibles que la MPT-20. Pour le lixiviat et la membrane MPT-31, le flux décroît et se stabilise à partir d'un FRV de 3 à une valeur de  $60\text{ l}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^2$ . Pour le lisier, la réduction du

flux est beaucoup plus importante que pour le lixiviat ; en effet, le flux est de l'ordre de  $15 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  pour un FRV de 4. La diminution du flux à des concentrations élevées du rétentat s'explique principalement par l'accumulation de colmatants à la surface de la membrane. La vitesse tangentielle ( $U = 1,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) n'est pas suffisante pour limiter les effets de cette couche.

#### 4 – CONCLUSION

Le traitement de la DCO « dure » de ces deux effluents comporte beaucoup de similitudes. Les lisiers et lixiviats, bien que de compositions chimiques sensiblement différentes, peuvent être traités par la même technique (nanofiltration), avec la même membrane (MPT-31) et des conditions hydrodynamiques voisines :  $P_{tm} = 15 \text{ bar}$  et  $U = 1,5 \text{ à } 3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Le colmatage de la membrane présente des caractéristiques différentes pour les deux effluents mais les performances obtenues (flux et DCO dans le perméat) jusqu'à un facteur de réduction volumique de 4 sont plutôt encourageantes. Cependant, les potentialités de développement de la nanofiltration sont meilleures pour le traitement final des lixiviats que celui des lisiers compte tenu des flux de perméat obtenus.

#### REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient les sociétés Bioarmor (Plaintel, Côtes d'Armor) et Sédimo (Saint Michel Chef-Chef, Loire Atlantique) pour la fourniture des lisiers et lixiviats.

#### RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AMOKRANE A., 1994. Épuration des lixiviats de décharge, prétraitement par coagulation-floculation, traitement par osmose inverse, post-traitement par incinération. *Thèse de doctorat, Lyon University -INSA, France*, 286 pages.
- AFNOR, 1997. Qualité de l'eau, recueil des normes françaises, tomes 1 à 4, 2<sup>e</sup> édition.
- BRAGHETTA A., DIGIANO F., BALL W., 1998. NOM accumulation at NF membrane surface: impact of chemistry and shear. *Journal of Environmental Engineering*, 11, 1087-1098.
- COILLARD J., 1996. Différents modes de traitement de l'azote dans les effluents concentrés, cas des élevages, application au lisier de porc. *Proceedings de*



- «*Traitement de l'azote, cas des eaux résiduaires urbaines et des lisiers*», Lyon, octobre 1996. Cemagref éditions, 79-110.
- GUILLEMOT L., 1997. Traitement biologique du lisier de porcs par nitrification-dé-nitrification, *Proceedings de « Sous-produits de traitement et d'épuration des fluides »*. Gruttee, session 4 : déjections animales. Rennes 19-20 mars, 25 pages.
- RAUTENBACH R., MELLIS R., 1994. Waste water treatment by a combination of bioreactor and nanofiltration. *Desalination*, 95, 171-188.
- TRÉBOUET D., SCHLUMPF J.P., JAOUEN P., QUÉMÉNEUR F., 1999. Effect of operating conditions on the nanofiltration of landfill leachates: Pilot-scale studies. *Environmental Technology*, 20(9), 587-596.