

# Traitement de lixiviats stabilisés de décharge par des membranes de nanofiltration

## Treatment of stabilized landfill leachates by nanofiltration membranes

D. Trebouet, A. Berland, J. P. Schlumpf, P. Jaouen and F. Quemeneur

Volume 11, Number 3, 1998

URI: <https://id.erudit.org/iderudit/705312ar>

DOI: <https://doi.org/10.7202/705312ar>

[See table of contents](#)

Publisher(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

ISSN

0992-7158 (print)

1718-8598 (digital)

[Explore this journal](#)

Cite this article

Trebouet, D., Berland, A., Schlumpf, J. P., Jaouen, P. & Quemeneur, F. (1998). Traitement de lixiviats stabilisés de décharge par des membranes de nanofiltration. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 11(3), 365–382. <https://doi.org/10.7202/705312ar>

Article abstract

Landfill leachate is the name given to water that has passed through solid waste and contains organic and mineral contaminants. Therefore this effluent must be treated before discharge to the environment. Because of new norms and the stabilization of leachates with time, new treatment methods have been designed. Thus, reverse osmosis is used in many European countries. But the use of reverse osmosis is only justified when norms are severe, because the treatment is highly selective (salt rejection >99%) and very expensive. In other cases, nanofiltration may be an interesting alternative.

The purpose of the present work is to propose a process for recalcitrant organic matter in order to optimize the technique. Thus, three membranes (organic and mineral) have been used to evaluate their ability to decrease the Chemical Oxygen Demand (COD) of the leachate. This study helps to determine the size of the device. First, physical parameters were investigated. Each time, the hydraulic regime was turbulent ( $Re > 2500$ ). Higher permeation fluxes were obtained with organic membranes than with the mineral one ( $80 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  compared to  $25 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ) under the same experimental conditions (10 bar and  $3.4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Tangential flow rates higher than  $2.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  do not influence COD retention; at lower flow rates polarisation concentration may occur. The removal of COD is achieved in the three cases. At 10 bar an acceptable value of less than  $120 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$  (norm) is obtained. The inorganic membrane (Tech-Sep) gives the best results (COD rejection: 70 % at 10 bar).

Membranes behave differently toward landfill. The *organic membrane MP 20* (Weizmann membrane, cut-off 450 Dalton (Da), polyacrylonitrile) shows low adsorption with landfill leachate. The *organic membrane MP 31* (Weizmann membrane, cut off 450 Da, polysulfone) gave a high COD retention ratio; the values for irreversible fouling and static adsorption are of the same order of magnitude; a strong membrane-foulant interaction must occur, which improves membrane selectivity. The *mineral membrane N01A* (Tech-Sep membrane, cut off 1000 Da, zirconium oxide), like MP-31, gives high static adsorption with leachate and irreversible fouling as well. The latter phenomenon can be explained by the obstruction of membrane pores by leachate particles, the size of which is near the membrane cut-off point. Fouling and static adsorption contribute to the increase in the membrane rejection rate.

We studied coagulation as a pretreatment to improve performances of the N01A membrane. Experiments have been carried out with Jar-Test and  $\text{FeCl}_3$ -like coagulants. The optimal amount of coagulant was  $1.4 \text{ g Fe}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 60% COD reduction was achieved. The results obtained with the N01A membrane are improved: reduction of COD rises from 78% to 92 %, concentration polarisation is lower, and therefore the flux increases up to  $53 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ . This value still remains lower than the organic membrane fluxes (respectively  $80 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  for organic membranes and  $25 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  for N01A). However, coagulation may not be the appropriate pretreatment because the fouling index of the supernatant after coagulation was similar to that of the raw leachate. Permeability measurements after treatment show that internal fouling is still important (25%). In fact, coagulation does not remove molecules with molecular weights around 500 Daltons, and consequently these particles still obstruct the membrane pores. The phenomenon limits the performance (flux) of this membrane.

## Traitement de lixiviats stabilisés de décharge par des membranes de nanofiltration

### Treatment of stabilized landfill leachates by nanofiltration membranes

D. TREBOUET\*, A. BERLAND, J.P. SCHLUMPF, P. JAOUEN et F. QUEMENEUR

Reçu le 12 juin 1997, accepté le 13 janvier 1998\*\*.

#### SUMMARY

Landfill leachate is the name given to water that has passed through solid waste and contains organic and mineral contaminants. Therefore this effluent must be treated before discharge to the environment. Because of new norms and stabilization of leachates with time, new treatment methods have been designed. Thus, reverse osmosis is used in many European countries. But the use of reverse osmosis is only justified when norms are severe, because the treatment is highly selective (salt rejection > 99%) and very expensive. In other cases, nanofiltration may be an interesting alternative.

The purpose of the present work is to propose a process for recalcitrant organic matter in order to optimize the technique. Thus, three membranes (organic and mineral) have been used to evaluate their ability to decrease the Chemical Oxygen Demand (COD) of the leachate. This study helps to determine the size of the device. First, physical parameters were investigated. Each time, the hydraulic regime was turbulent ( $Re > 2\,500$ ). Higher permeation fluxes were obtained with organic membranes than with the mineral one ( $80\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  compared to  $25\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ) under the same experimental conditions (10 bar and  $3.4\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ). Tangential flow rates higher than  $2.5\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  does not influence COD retention; at lower flow rates polarisation concentration may occur. The removal of COD is achieved in the three cases. At 10 bar an acceptable value of less than  $120\text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$  (norm) is obtained. The inorganic membrane (Tech-Sep) gives the best results (COD rejection: 70% at 10 bar).

Laboratoire de Génie des Procédés, équipe « Procédés de Séparation et Génie de l'Environnement », IUT Saint-Nazaire (Université de Nantes), CRTT, Boulevard de l'Université, BP 406, 44602 Saint-Nazaire, France.

Communication présentée au Colloque International du GRUTTEE, « Les sous-produits de traitement et d'épuration des eaux », mars 1997 à Rennes.

\* Correspondance.

\*\* Les commentaires seront reçus jusqu'au 30 avril 1999.

Membranes behave differently toward landfill. The organic membrane MP 20 (Weizmann membrane, cut-off 450 Dalton (Da), polyacrylonitrile) shows low adsorption with landfill leachate. The organic membrane MP 31 (Weizmann membrane, cut off 450 Da, polysulfone) gave a high COD retention ratio; the values of irreversible fouling and static adsorption are of the same order of magnitude; a strong membrane-foulant interaction must occur, which improves membrane selectivity. The mineral membrane N01A (Tech-Sep membrane, cut off 1000 Da, zirconium oxide), like MP-31, gives high static adsorption with leachate and irreversible fouling as well. The latter phenomenon can be explained by the obstruction of membrane pores by leachate particles, the size of which is near the membrane cut-off point. Fouling and static adsorption contribute to the increase of membrane rejection rate.

We studied coagulation as a pretreatment to improve performances of the N01A membrane. Experiments have been carried out with Jar-Test and  $\text{FeCl}_3$ -like coagulants. The optimal amount of coagulant was  $1.4 \text{ g Fe}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 60% COD reduction was achieved. The results obtained with the N01A are improved: reduction of COD rises from 78% to 92%, concentration polarisation is lower, and therefore the flux increases up to  $53 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ . This value still remains lower than the organic membrane fluxes (respectly  $80 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  for organic membranes and  $25 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  for N01A). However, coagulation may not be the appropriate pretreatment because the fouling index of supernatant after coagulation was similar to that of the raw leachate. Permeability measurements after treatment show that internal fouling is still important (25%). In fact, coagulation does not remove molecules with molecular weights around 500 Daltons, and consequently these particles still obstruct the membrane pores. The phenomenon limits the performance (flux) of this membrane.

*Key-words: landfill leachate, nanofiltration, COD, coagulation.*

## RÉSUMÉ

Le terme «*lixiviats*» ou «*jus de décharge*», désigne l'eau qui a percolé à travers les déchets en se chargeant de polluants. Ces effluents pollués doivent être traités.

En raison des exigences croissantes des normes de rejet et de la stabilisation des lixiviats au cours du temps, de nouvelles techniques ont fait leur apparition dans ce domaine. La technologie de l'osmose inverse s'est développée dans de nombreux pays européens. Cependant cette technique sélective et coûteuse, se justifie seulement quand les normes sont drastiques. C'est pourquoi la nanofiltration pourrait constituer une solution intermédiaire.

L'objectif de ce travail est de contribuer à mieux maîtriser cette technique pour l'élimination de la Demande Chimique en Oxygène (DCO) récalcitrante, subsistant après les traitements biologiques classiques.

Nous avons évalué les performances de trois membranes (organiques et minérales) pour l'abaissement de la charge organique, en fonction des conditions hydrodynamiques (vitesse et pression).

Chacune de ces membranes possède un comportement spécifique vis-à-vis de ces lixiviats stabilisés (adsorption, polarisation de concentration, obstruction des pores).

L'influence d'une coagulation préalable sur les performances d'épuration a également été examinée pour l'une des membranes.

Cette étude constitue une étape préliminaire au dimensionnement d'une installation.

*Mots clés : lixiviat de décharge, nanofiltration, DCO, coagulation.*

## INTRODUCTION

L'enfouissement technique reste un mode important d'élimination des déchets. Un centre d'enfouissement technique doit permettre non seulement une gestion efficace des déchets mais aussi le traitement après drainage et récupération des deux effluents que sont les biogaz et les lixiviats.

Les eaux météoriques, en percolant à travers les déchets, s'enrichissent en divers polluants avant de devenir des eaux usées appelées lixiviats ou jus de décharge (MILLOT, 1986 et NAVARRO, 1986). La qualité physico-chimique de ces effluents est non seulement très diverse mais aussi variable dans le temps (pour un même site) et dans l'espace (d'un site à un autre).

Au cours du temps, les lixiviats se stabilisent et les traitements « traditionnels » d'épuration ne suffisent plus à respecter les exigences de rejet. Les lixiviats conservent une DCO récalcitrante (500 à 1 500 mg O<sub>2</sub>/L<sup>-1</sup>), appelée « DCO dure » (CHIAN, 1977 ; HARMSSEN, 1983 ; GOURDON, 1989 et MEJBRI, 1996).

L'émergence de nouvelles techniques de traitement des lixiviats est relativement récente (3 à 4 années en France). Elles sont issues des traitements des eaux résiduaires ou des eaux potables. Les procédés membranaires, notamment l'osmose inverse et la nanofiltration, font partie de ces nouvelles techniques

Depuis le milieu des années 80, les membranes d'osmose inverse ont été mises en application dans ce domaine. Cette technique s'est répandue en Allemagne, en Suisse et au Pays-Bas. Quelle que soit la qualité du lixiviat, l'abattement de la DCO (notamment de la fraction non biodégradable) est supérieur à 99 %, (WEBER, 1991 ; MANDRA, 1994 ; LINDE, 1995 et PETERS, 1995). Cependant en raison des coûts, un tel traitement se justifie seulement quand les normes de rejet sont drastiques en particulier en sels (PRUD'HOMME, 1996).

Dans certains cas, la nanofiltration pourrait se substituer à l'osmose inverse pour plusieurs raisons :

- l'utilisation de pressions plus faibles (5 à 20 bar au lieu de 20 à 80 bar pour l'osmose inverse) permet une plus faible consommation d'énergie,
- ces membranes moins denses sont aussi une excellente barrière physique pour les petites molécules dissoutes telles que les acides humiques et fulviques (MOULIN, 1993 ; AGBEKODO, 1994),
- la rétention des sels est plus faible (notamment pour les monovalents), ce qui autorise des facteurs de concentration plus élevés et des sous-produits (concentrat) moins riches en saumures (TREFFY, 1993).

La nanofiltration connaît un développement récent dans le domaine du traitement des effluents industriels (MIETTON-PEUCHOT, 1997).

L'objectif de ce travail est de contribuer à mieux maîtriser cette technique pour l'élimination de la DCO récalcitrante de lixiviats stabilisés, la première étape consistant à définir les performances de trois membranes sur l'abattement de la charge organique. Il s'agit d'une étape préliminaire au dimensionnement d'une installation dans le cas où on montre la faisabilité du procédé.

## 1 – MATÉRIELS ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

### 1.1 Présentation des lixiviats étudiés

Les lixiviats étudiés proviennent du Centre d'Enfouissement Technique (CET) de Cuneix-Saint-Nazaire (classe II). Le site a été mis en service en 1966. Ce CET reçoit principalement les ordures ménagères, les déchets industriels banals et des matériaux inertes de l'agglomération nazairienne (Loire-Atlantique).

Les lixiviats ont été prélevés à deux endroits distincts de la décharge. Les lixiviats n° 1 proviennent d'une zone où l'enfouissement date de plus de 20 ans, tandis que les seconds (lixiviats n° 2) sont issus de la zone en exploitation actuellement.

Le tableau 1 regroupe les principaux paramètres physico-chimiques de ces lixiviats.

Du point de vue quantitatif, la composition de ces jus à différents points de la décharge présente des fourchettes de variations très larges. Celles-ci sont dues soit à la composition des déchets, soit à la durée d'enfouissement.

La suite de l'étude a été effectuée avec les lixiviats (n° 1) prélevés dans la partie ancienne de la décharge qui n'est plus en exploitation depuis une quinzaine d'années. D'après la classification adoptée pour les lixiviats (CHIAN, 1977 ; MILLOT, 1986), ces jus présentent un caractère stabilisé ( $DBO_5/DCO = 0,04$ ).

Une étude antérieure (TREBOUET, 1996) a montré que les masses moléculaires des solutés responsables de la DCO réfractaire sont essentiellement inférieures à 1 000 Dalton.

**Tableau 1** Caractéristiques physico-chimiques des lixiviats.

**Table 1** Physico-chemical characteristics of landfill leachate.

Type de lixiviat	Analyses de la période du 29-10-96 au 8-11-96		Normes de rejet (Ville de Saint-Nazaire)
	Lixiviat n° 1	Lixiviat 2	
pH	7,4	7,8	5,5 à 8,5
Indice de colmatage ( $\text{min}^{-1}$ )	4,6	5,4	
M.E.S ( $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ )	122	95	< 30
Turbidité (N.T.U)	168	112	
Silice ( $\text{mg SiO}_2 \cdot \text{l}^{-1}$ )	17	11	
DCO ( $\text{mg O}_2 \cdot \text{l}^{-1}$ )	550	2 295	120
DBO <sub>5</sub> ( $\text{mg O}_2 \cdot \text{l}^{-1}$ )	26	143,7	30
DBO <sub>5</sub> /DCO	0,04	0,06	
NTK ( $\text{mg N} \cdot \text{l}^{-1}$ )	410	980	30
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ( $\text{mg N} \cdot \text{l}^{-1}$ )	355	960	
Cl <sup>-</sup> ( $\text{mg Cl} \cdot \text{l}^{-1}$ )	815	2 300	
Ca <sup>2+</sup> ( $\text{mg Ca} \cdot \text{l}^{-1}$ )	94	416	
Mg <sup>2+</sup> ( $\text{mg Mg} \cdot \text{l}^{-1}$ )	85	32	
Na <sup>+</sup> ( $\text{mg Na} \cdot \text{l}^{-1}$ )	650	1 200	
K <sup>+</sup> ( $\text{mg K} \cdot \text{l}^{-1}$ )	440	955	
Fe ( $\text{mg Fe} \cdot \text{l}^{-1}$ )	40		< 10

La DCO moyenne des lixiviats stabilisés de  $550 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ , est obtenue à partir de cinq prélèvements étalés sur trois mois (DCO comprises entre 490 et  $620 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ ).

### Méthodes analytiques

Les mesures de DCO (NF T 90-101),  $\text{DBO}_5$  (NF T 90-103), Azote Kjeldahl (NF EN 25-663) et  $\text{NH}_4^+$  (NF T 90-105) sont réalisées selon les normes AFNOR (1994).

La potentiométrie a été utilisée pour mesurer les chlorures. Les dosages de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et de la silice ont été menés selon les techniques HACH, méthodes inspirées de « Standard Methods for the Examination Water and Wastewater » (1990).

$\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  ont été analysés par spectrométrie d'émission de flamme, tandis que la mesure des métaux a été effectuée par absorption atomique.

Par ailleurs, la technique de filtration sur membrane  $0,45 \mu\text{m}$  a été utilisée pour évaluer l'indice de colmatage ou « Fouling index » (ASTM) des différents échantillons de lixiviats, permettant ainsi d'évaluer leur pouvoir colmatant en nanofiltration (LEPORE, 1988 ; MAUREL, 1995).

## 1.2 Les membranes de nanofiltration étudiées

Les membranes de nanofiltration sont des membranes ayant la capacité de séparer des sels inorganiques et des molécules organiques de bas poids moléculaire. Ces membranes issues soit de l'osmose inverse soit de l'ultrafiltration ont une position intermédiaire par la gamme de pression utilisée (5 à 20 bar) et par leur seuil de coupure de 100 à 1 000 Da.

Nous avons suivi les performances de trois membranes de nanofiltration pour la réduction de la DCO récalcitrante. Leurs caractéristiques (données par les différents constructeurs) sont précisées dans le tableau 2.

**Tableau 2** Caractéristiques des membranes étudiées.

**Table 2** Membrane characteristics.

Référence	MP-20	MP-31	NO1A
Seuil de coupure	450 Da	450 Da	1 000 Da
Nature	polyacrylonitrile (support en polyester)	polysulfone (support en polypropylène)	oxyde de zirconium (support en alumine)
Géométrie	plane	plane	tubulaire
Surface	$70 \text{ cm}^2$	$70 \text{ cm}^2$	$1\,250 \text{ cm}^2$
Pression maximale	30 bar	40 bar	50 bar
Température maximale	$50 \text{ }^\circ\text{C}$	$70 \text{ }^\circ\text{C}$	$125 \text{ }^\circ\text{C}$
Gamme pH	2-10	2-14	0-14
Flux à l'eau ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ )	$3,5 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$	$4 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$	$30 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$
Taux de rejet			
NaCl (5 %)	5 %	20 %	5 %
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ (0,2 %)	40 %	60 %	25 %
Glucose (5 %)	65 %	65 %	—
Sucrose (5 %)	85 %	85 %	30 %

L'adsorption statique des membranes trouve son origine dans les interactions physico-chimiques entre les solutés de la solution et le matériau membranaire. Pour évaluer l'adsorption statique des membranes étudiées en présence de lixiviat, on mesure la perméabilité à l'eau de la membrane avant et après séjour (temps de contact = 24 h) de celle-ci dans le lixiviat et on exprime le pourcentage d'abaissement de la perméabilité par rapport à la perméabilité initiale (tableau 3).

**Tableau 3** Adsorption statique des membranes.

**Table 3** Static adsorption of membranes.

Référence	MP-20	MP-31	N01A
Abaissment de la perméabilité	4 %	27 %	17 %

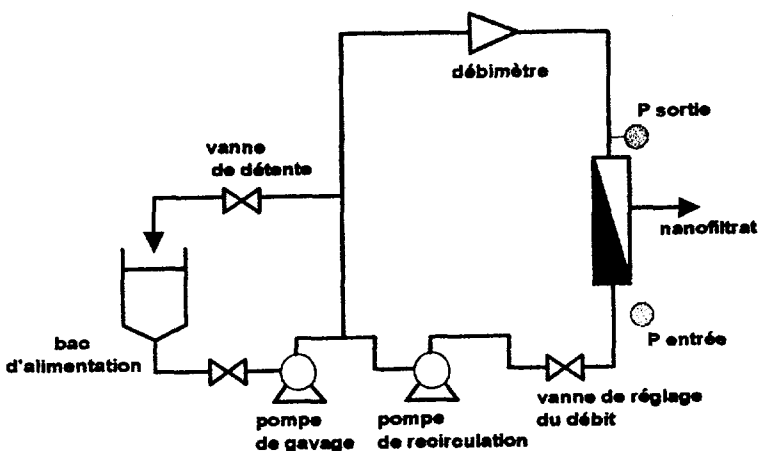
### 1.3 Pilote de nanofiltration

Le pilote (figure 1) est constitué d'une pompe centrifuge multicellulaire Grundfos CRN-40 permettant la recirculation du fluide et d'une pompe volumétrique de type Wanner assurant l'alimentation de la boucle de recirculation.

Un débitmètre permet d'évaluer la vitesse tangentielle de recirculation, qui est comprise entre 1 et 5  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . La pression transmembranaire est mesurée en amont et en aval du module de filtration par des manomètres, on peut atteindre une pression de 15 bar au sein de l'installation.

Un groupe de froid Mouvev de type RFA-30 maintient la température constante à 20 °C. Le module de nanofiltration est soit plan (membranes MP-20 et MP-31), soit tubulaire (membrane N01A).

Les essais sont réalisés à concentration constante (recyclage du perméat et du rétentat). On peut évaluer les performances de la membrane : perméabilité, colmatage, taux de rejet ainsi que les possibilités de régénération de celle-ci.



**Figure 1** Pilote de nanofiltration.

*Sketch of the nanofiltration pilot plant.*

### 1.4 Préfiltration

Le lixiviat a un caractère encrassant ; il présente une forte turbidité liée à la présence de matières en suspension, de colloïdes. Pour chaque essai, on effectue une préfiltration sur toile avant le passage sur les membranes de nanofiltration. L'abattement des MES est d'environ 40 % (80 mg MES·L<sup>-1</sup> après préfiltration).

### 1.5 Tests de coagulation-décantation

La coagulation préalable du lixiviat peut avoir un effet bénéfique sur les performances de la filtration. Le chlorure ferrique est pour cela plus efficace que le sulfate d'aluminium (THRONTON, 1973 ; KEENAN, 1974 ; SLATER, 1983).

Les essais sont réalisés au Jar-Test. Les conditions d'agitation sont de 160 trs/min pendant 5 min pour la coagulation et de 40 trs/min pendant 20 min, afin de favoriser la floculation. Des échantillons de surnageant sont prélevés après deux heures de sédimentation (stabilisation des boues). La dose optimale de chlorure ferrique se détermine par la mesure de la turbidité.

## 2 – RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

### 2.1 Influence des conditions hydrodynamiques (vitesse et pression) en nanofiltration

Au cours de cette première partie, nous étudions l'influence de la vitesse de circulation du fluide à traiter et de la pression sur le flux de perméation.

D'après le tableau 4, on observe que l'écoulement est turbulent quelque soit la vitesse de circulation utilisée.

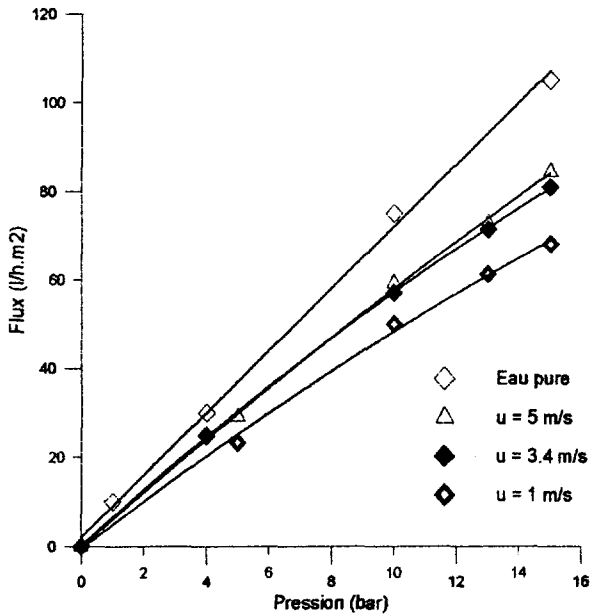
**Tableau 4** Conditions d'utilisation des membranes.

**Table 4** Experimental conditions.

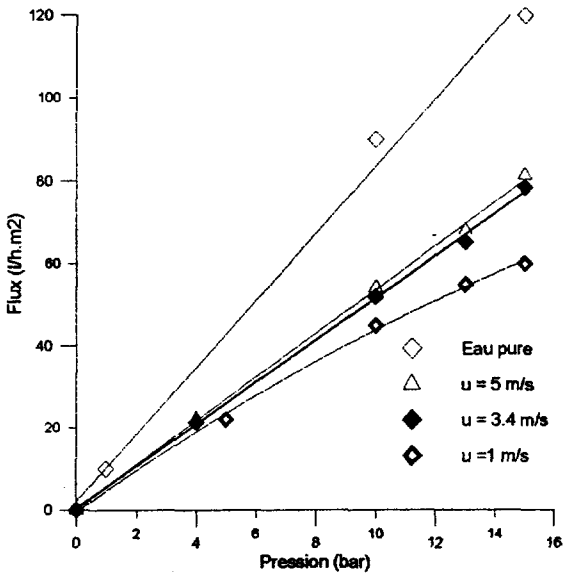
	MP-20	MP-31	N01A
$d_H$ , diamètre hydraulique (m)	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$
$\rho$ , masse volumique du lixiviat (Kg·m <sup>-3</sup> )		$10^3$	
$\eta$ , viscosité du lixiviat (Pa·s)		$10^{-3}$	
Re min ( $u = 1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ )	5 620	5 620	4 750
Re max ( $u = 5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ )	28 100	28 100	23 750
Régime d'écoulement	turbulent	turbulent	turbulent

Les figures 2, 3 et 4 illustrent l'évolution du flux de perméation (flux limites après deux heures de filtration) pour les trois membranes testées en fonction de la pression pour différentes vitesses de circulation.

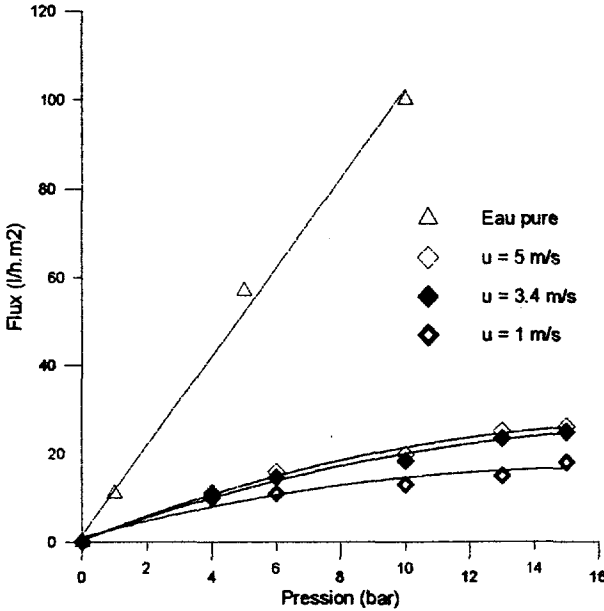




**Figure 2** Flux en fonction de la pression de la membrane MP-20.  
*Flux versus pressure for membrane MP-20.*



**Figure 3** Flux en fonction de la pression de la membrane MP-31.  
*Flux versus pressure for membrane MP-31.*



**Figure 4** Flux en fonction de la pression de la membrane N01A.  
*Flux versus pressure for membrane N01A.*

Pour les membranes MP-20 et MP-31 (figures 2 et 3), le flux de perméation évolue pratiquement de façon linéaire avec la pression dans le domaine étudié. Pour les vitesses les plus élevées (3,4 et 5 m·s<sup>-1</sup>), les courbes sont quasiment confondues. Dans le cas de la membrane N01A (figure 4), l'augmentation de la pression a beaucoup moins d'effet sur le flux de perméation.

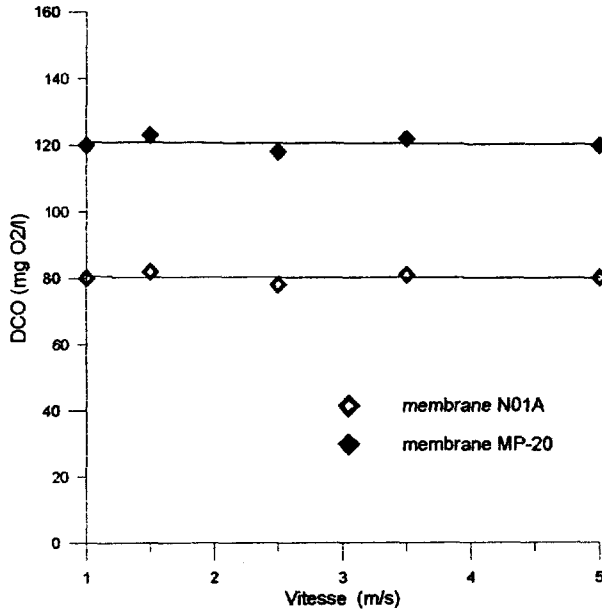
Les membranes MP-20 et MP-31 présentent des flux de perméation beaucoup plus importants que la membrane minérale. Pour une pression transmembranaire moyenne (P<sub>tm</sub>) de 10 bar et une vitesse de 3,4 m·s<sup>-1</sup>, le flux de ces membranes est de l'ordre de 80 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup>. Il est seulement de 25 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup> pour la membrane N01A.

## 2.2 Évolution de la DCO et du Taux de rejet

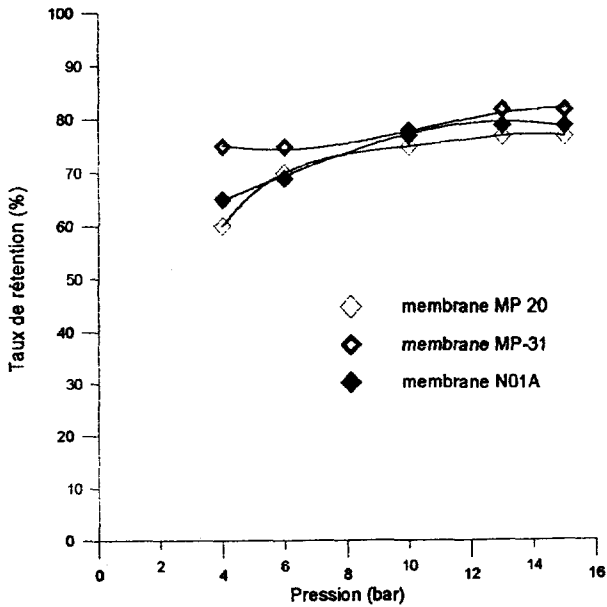
L'évolution de la DCO en fonction de la vitesse de circulation est représentée pour les membranes MP-20 et N01A sur la figure 5. A pression et température fixées (P<sub>tm</sub> = 10 bar et T = 25 °C) et quelle que soit la membrane, la DCO ne varie quasiment pas lorsque la vitesse augmente. La membrane MP-31 présente des résultats similaires à la membrane MP-20

La vitesse n'a donc aucun effet sur les performances d'abattement de la DCO. Pour chaque membrane, on peut donc choisir une vitesse appropriée de façon à limiter la diminution du flux de perméat, sans se soucier de la DCO.

Par ailleurs, dans les mêmes conditions opératoires (pression, vitesse et température) la membrane N01A élimine mieux la DCO que la membrane MP-20. La membrane minérale a donc un taux de rejet supérieur à la membrane organique.



**Figure 5** DCO en fonction de la vitesse, à 10 bar.  
*COD versus tangential flow, at 10 bar.*



**Figure 6** Effet de la pression sur le taux de rejet.  
*Effect of pressure on COD removal.*

Le taux de rétention en DCO en fonction de la pression est représenté sur la figure 6. La vitesse de circulation est fixée à  $3,4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Dans les trois cas, nous constatons une augmentation du taux de rejet avec la pression. On obtient une stabilisation de la rétention à partir de 10 bar aux alentours de 75 à 80 %.

Dans tous les cas, on obtient des valeurs acceptables en DCO, inférieures à  $120 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$  pour les trois membranes (tableau 5).

**Tableau 5** Performances des membranes à 10 bar.

**Table 5** Membranes performances at 10 bar.

Membranes	Flux ( $\text{l}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ) stabilisés à deux heures	DCO perméat ( $\text{mg O}_2\cdot\text{l}^{-1}$ )
N01A	18	80
MP-31	52	105
MP-20	57	120

### 2.3 Interprétation

Nous avons essayé d'interpréter les différents résultats obtenus (tableau 6) pour chaque membrane.

**Tableau 6** Résultats obtenus à  $P_{tm} = 4 \text{ bar}$ ,  $u = 3,4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  et  $T = 25^\circ\text{C}$ .

**Table 6** Results at  $P_{tm} = 4 \text{ bar}$ ,  $u = 3.4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  and  $T = 25^\circ\text{C}$ .

	MP-20	MP-31	N01A
Flux initial : $J_i$ ( $\text{l}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ )	29	32	24
Flux limite : $J_{lim}$ ( $\text{l}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ )	25	21	11
Colmatage irréversible (%)	3	23	31
Abaissement de la perméabilité (%)	4	27	17
DCO nanofiltrats ( $\text{mg O}_2\cdot\text{l}^{-1}$ )	190	120	160
Taux de rétention (TR, %)	60	75	65

$J_i$  : flux de perméat à l'instant initial ; initial flux.

$J_{lim}$  : flux de perméat en fin d'expérience (temps = 2 h) ; limiting flux at the end of the experiment (t = 2 h).

La perméabilité à l'eau est mesurée avant et après expérience. La diminution de la perméabilité permet d'évaluer le colmatage irréversible de la membrane. Le colmatage est dit irréversible s'il est nécessaire de procéder à un nettoyage mécanique ou chimique.

**Membrane MP-20** : La diminution du flux est provoquée essentiellement par la polarisation de concentration à la surface de la membrane. Les composants des lixiviats ont moins d'affinité avec la membrane MP-20 que les deux autres membranes (adsorption statique (4 %), expliquant à la fois un colmatage irréversible négligeable (3 %) et un taux de rétention moins important (60 %). La faible adsorption des solutés à la surface n'engendre pas un effet tamis ou électrostatique supplémentaire.

**Membrane MP-31** : le taux de rétention est plus important qu'avec la membrane MP-20 pour des faibles pressions. Les mesures de la perméabilité après les essais montrent que le colmatage irréversible reste important (*tableau 6*). Ces dernières sont proches des valeurs dues à l'adsorption statique. Il doit exister une forte interaction soluté-membrane (RANDON, 1994). Cette adsorption améliore la rétention en DCO de la membrane tout en conservant un flux de perméat acceptable.

**Membrane N01A** : comme la membrane MP-31, la N01A adsorbe significativement les constituants du lixiviat. Mais contrairement au cas de la MP-31, l'adsorption statique de la N01A ne représente qu'une partie du colmatage irréversible.

L'origine de ce colmatage pourrait provenir de l'obstruction des pores (1 000 Da) de la membrane par les molécules contenues dans les lixiviats. La majorité des molécules responsables de la « DCO dure » du lixiviat a une masse moléculaire comprise entre 500 Da et 1 000 Da, (TREBOUET, 1996). Il y aurait pénétration de ces molécules dans la membrane, ce qui entraînerait un colmatage interne.

Le colmatage interne et l'adsorption superficielle modifient le taux de rejet des membranes.

Le taux de rejet des trois membranes augmente avec la pression. Une telle évolution du taux de rejet (MAUREL, 1995) met en évidence l'importance du processus de solubilisation-diffusion (loi de Fick) dans le mécanisme de transfert par rapport au processus capillaire (loi de Hagen-Poiseuille).

## 2.4 Influence de la coagulation sur les performances de la membrane N01A

La chute de flux observée semble provoquée par des petites molécules organiques. Afin d'éliminer, au moins partiellement ces composés, on a mis en place un prétraitement de coagulation-floculation.

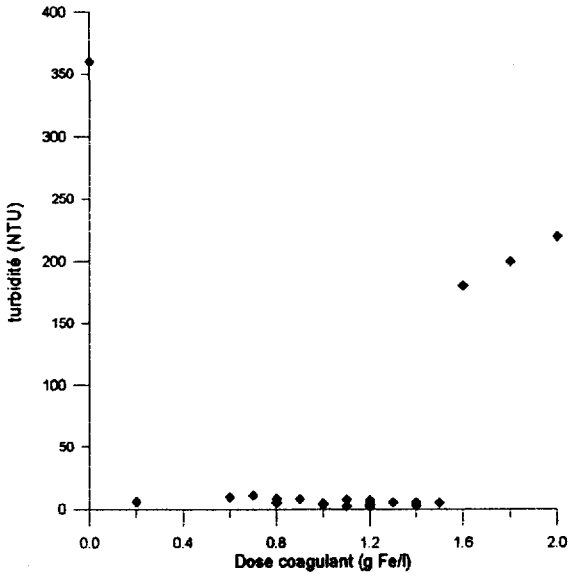
La courbe de la turbidité (moyenne de trois mesures) en fonction de la dose de coagulant ne présente pas une allure classique (*figure 7*). Une faible quantité de  $\text{FeCl}_3$  fait chuter la turbidité. Le lixiviat est sujet à une décoloration importante.

La dose optimale de coagulant permettant d'éliminer le maximum de DCO est de l'ordre de  $1,4 \text{ g Fe} \cdot \text{L}^{-1}$ . Au-delà, nous constatons le passage brutal d'une coloration jaune claire à foncée (augmentation de la turbidité et de la DCO).

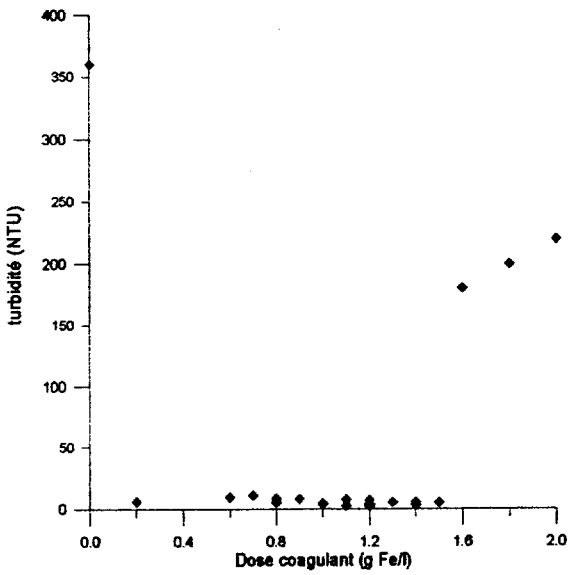
Ce changement brutal s'explique par la redissolution des hydroxydes ferriques en milieu acide (le lixiviat possède une faible réserve de basicité,  $\text{pH} = 7,2$ ), provoquant la coloration foncée du surnageant ( $\text{Fe}^{3+}$ ) et l'augmentation de la DCO (*figure 8*).

Pour la DCO, nous observons un abattement important de 60 % (*tableau 7*). Ce résultat est conforme à ceux d'AMOKRANE (1994).

Le pH optimal de coagulation-floculation de l'ordre de 5, confirme que les colloïdes rencontrés dans les lixiviats sont vraisemblablement des composés organiques possédant des fonctions carboxyliques (les colloïdes minéraux flocculent aux alentours de pH 7-8).



**Figure 7** Turbidité en fonction de la dose de coagulant.  
*Turbidity versus coagulant dose.*



**Figure 8** DCO en fonction de la dose de coagulant.  
*COD versus coagulant dose.*

**Tableau 7** Caractéristiques du lixiviat brut et du surnageant.**Table 7** Characteristics of raw leachate and supernatant.

	Lixiviat brut	Surnageant
DCO (mg O <sub>2</sub> ·l <sup>-1</sup> )	520	210
pH	7,2	5,3
Turbidité (N.T.U)	360	3
MES (mg·l <sup>-1</sup> )	130	30
Indice de colmatage (min <sup>-1</sup> )	4,5	4,3
Fe (mg Fe·l <sup>-1</sup> )	37	7

La coagulation-floculation permet en plus de l'élimination de la turbidité, un abattement important de la DCO (~ 60 %). Cependant, les difficultés de coagulation des petites molécules d'acides font que les performances de la coagulation-floculation s'avèrent insuffisantes. L'indice de colmatage avant et après traitement est sensiblement le même, malgré l'élimination des MES et de la turbidité.

Les résultats obtenus avec la membrane N01A sur le surnageant sont présentés dans le tableau 8 :

**Tableau 8** Performances de la membrane N01A après coagulation.**Table 8** Performances of N01A membrane, after coagulation.

DCO lixiviat brut	Pressions (u = 3,4 m·s <sup>-1</sup> )	Flux	Taux de rétention	DCO Lixiviat traité	Réduction totale
520 mg O <sub>2</sub> ·l <sup>-1</sup>	Ptm = 5 bar	J = 25 l·h <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup>	88 %	40 mg O <sub>2</sub> ·l <sup>-1</sup>	92 %
520 mg O <sub>2</sub> ·l <sup>-1</sup>	Ptm = 10 bar	J = 53 l·h <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup>	92 %	30 mg O <sub>2</sub> ·l <sup>-1</sup>	94 %

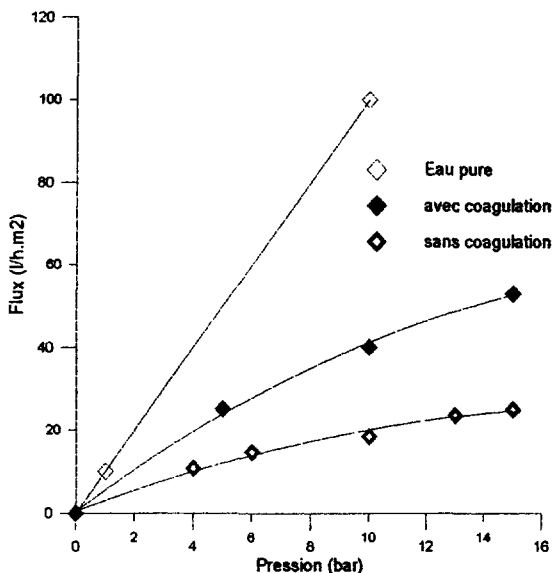
On constate tout d'abord que les performances de la membrane N01A, après coagulation, sont améliorées (tableau 8) : l'abattement de la DCO passe de 78 % à 92 %, alors que le flux de perméation avoisine 53 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup> à 10 bar au lieu de 20 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup>.

D'après la figure 9, la polarisation de concentration est moins accentuée. Le dépôt de matière sur la membrane est moins important, ce qui explique une augmentation du flux. La valeur de la perméabilité après traitement montre que le colmatage interne reste élevé (colmatage irréversible ~ 25 %).

En conclusion, la coagulation-floculation permet d'abaisser la turbidité, les MES et la DCO récalcitrante des lixiviats stabilisés.

Cependant, le surnageant conserve un caractère encrassant (indice de colmatage = 4,3). Les molécules dont le poids moléculaire avoisine 500 Da ne sont pas totalement éliminées par la coagulation. Ces composés obstruent les pores de la membrane, provoquant un colmatage interne et limitant ainsi ces performances.

Il est nécessaire d'utiliser des membranes plus denses. Le flux de la membrane N01A reste sensiblement inférieur à celui des membranes organiques.



**Figure 9** Flux en fonction de la pression ( $u = 3,4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) de la membrane N01A sans et avec coagulation (à  $1,4 \text{ g Fe}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

*Flux versus pressure ( $u = 3.4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ) for membrane N01A without and with coagulation ( $1,4 \text{ g Fe}\cdot\text{L}^{-1}$ ).*

## CONCLUSIONS

L'objectif de ce travail était d'étudier la capacité de trois membranes de nanofiltration à réduire la « DCO dure » de lixiviats stabilisés. Quelle que soit la membrane, les résultats satisfont aux normes de rejet ( $< 120 \text{ mg O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ ) avec un abattement de la DCO voisin de 80 % dans l'ensemble des cas.

Au niveau des paramètres hydrodynamiques, on constate que :

- Il est nécessaire d'utiliser une vitesse de circulation suffisamment élevée afin de limiter les effets de la polarisation de concentration et une baisse du flux de perméation.
- La vitesse tangentielle n'a aucun effet sur l'élimination de la DCO.
- Le taux de rétention augmente avec la pression.

Les nombreuses études menées sur l'identification des composés présents dans les lixiviats mettent en évidence l'hétérogénéité et la diversité des molécules et de leur masse molaire. Il est donc difficile de reproduire et d'interpréter les interactions membrane-solutés et le transfert de matière au travers d'une membrane de nanofiltration.

En conséquence, nous avons recherché un modèle moléculaire, le plus représentatif possible des molécules contenues dans les lixiviats stabilisés (par son



poids moléculaire, par les fonctions acides). La littérature (LEFEBVRE, 1990 ; MEJBRI, 1996), nous a amené à choisir pour une première comparaison l'acide naphthoïque.

En reprenant les modèles de la nanofiltration, nous essayerons d'identifier plus précisément les mécanismes de transfert.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- AGBEKODO M., 1994. Élimination par nanofiltration des composés organiques d'une eau de surface prétraînée. Caractérisation du carbone organique dissous avant et après nanofiltration. *Thèse, Poitiers*.
- AMOKRANE A., 1994. Épuration des lixiviats de décharge, prétraitement par coagulation-floculation, traitement par osmose inverse, post-traitement par incinération. *Thèse, INSA de Lyon*.
- NAVARRO A., VERON J., PILLAY G., ROUSSY J., ROULPH C., 1986. Étude bibliographique sur des lixiviats produits par la mise en décharge de déchets industriels. *Rapport d'étude*. Ministère de l'environnement, Service de la recherche, des études et du traitement de l'information sur l'environnement. 4 volumes.
- CHIAN E., 1977. Stability of organic matter in landfill leachates. *Water research*, 11, 225-232.
- GOURDON R., COMEL C., VERNANDE P., VERON J., 1989. Fractionation of the organic matter of a landfill leachate before and after aerobic or anaerobic biological treatment. *Water research*, 23(2), 167-173.
- HARMSSEN J., 1983. Identification of organic compounds in leachate from a waste tip. *Water Research*, 17(6), 699-705.
- KEENAN J., STEINER R., FUNGAROLI A., 1983. Chemical-physical leachate treatment. *J. of the Env. Eng.*, 109(6), 157-174.
- LEFEBVRE E., LEGUBE B., 1990. Étude sur les acides fulviques extraits d'eaux superficielles françaises : extractions, caractérisation et réactivité avec le chlore. *Revue des sciences de l'eau*, 3(4), 399-424.
- LINDE K., JÖNSON A. S., WINNERSTEDT R., 1995. Treatment of three types of landfill leachate with reverse osmosis. *Desalination*, 101, 21-30.
- MANDRA V., AMAR D., TROUVE E., COURANT P., COULOMB I., 1994. Couplage bioréacteur à membrane et osmose inverse pour le traitement des lixiviats de décharge. *Conférence JIE Poitiers*, 75, 1-14.
- MAUREL A., 1995. Osmose inverse : principes, technologies et applications. *Rapport d'étude SEP/SEATN 95-284*, CEA-Cadarache, Saint-Paul-lez-Durance.
- MEJBRI R., MATEJKA G., LAFRANCE P., 1996. Composition de la matière organique des lixiviats de décharges : effet du lagunage aéré. *Conférence JIE Poitiers*, 74, 1-16.
- MIETTON-PEUCHOT M., PEUCHOT C., COURTOIS T., 1997. Nanofiltration d'effluents industriels. *L'eau, l'industrie, les nuisances*, 201, 26-30.
- MILLOT N., 1986. Les lixiviats de décharge contrôlée. *Thèse, INSA Lyon*.
- MOULIN C., COTE P., MERCIER M., 1993. Nanofiltration : l'avenir de l'eau. *Biofutur*, 12, 37-41.
- PETERS T.A., 1995. Purification of landfill leachate with reverse osmosis and DT-Module. *Membrane Technology : applications to industrial wastewater treatment*, 175-185.
- PRUD'HOMME E., 1996. État des connaissances sur le traitement des lixiviats et perspective d'évolution. *Conférence JIE Poitiers*, 72, 1-19.
- RANDON J., LIRA M., PATERSON R., 1994. Protein filtration using surface modified

- ceramic membranes. *Congrès Interfiltra*, Paris, 44-49.
- SEYFRIED C., THEILEN U., 1991. Leachate treatment by reverse osmosis and evaporation, effects of biological pretreatment. *Proceedings Sardinia 91, Third International landfill Symposium*.
- SLATER C., AHLERT R., UCHRIN C., 1983. Treatment of landfill leachates by Reverse osmosis. *Environmental Progress*, 2(4), 251-256.
- STEVENS G., GORLLER-WALRAND C., LEUVEN K., 1995. The use of reverse osmosis for the treatment of contaminated groundwater and leachate. *Proceedings of EUROMEMBRANE*, University of Bath.
- THORNTON R., BLANC F., 1973. Leachate treatment by coagulation and precipitation. *J. of the Environmental Engineering Division*, 8, 535-544.
- TREBOUET D., LE COUPANNEC F., MORIN D., PEYRON J.J., JAOUEN P., QUEMENEUR F., 1996. Fractionnement et caractérisation des lixiviats. *Conférence JIE Poitiers*, 73, 1-16.
- WEBER B., HOLZ F., 1991. Landfill leachates treatment by reverse osmosis. *Conférence: Effective industrial membrane processes, benefits and opportunities*. Edinburgh (Scotland), 143-154.