

La gestion du vieillissement des membranes d'ultrafiltration dans les BRM en STEP - Une problématique complexe nécessitant le développement d'outils et d'indicateurs experts spécifiques

R. Mailler, S. Pichon, J. Pouillaude, S. Azimi,
V. Rocher - SIAAP - Direction Innovation et
Environnement

Y. Fayolle - Irstea - Unité de recherche
hydrosystèmes et bioprocédés (HBAN)

Le vieillissement des membranes d'ultrafiltration utilisées dans les bioréacteurs à membranes est un enjeu stratégique pour les collectivités ou industriels du traitement des eaux. En effet, ces membranes, qui vieillissent par l'action combinée des contraintes mécaniques liées aux cycles de filtration et des réactifs chimiques utilisés pour le décolmatage, doivent être régulièrement remplacées induisant des coûts pouvant être importants. En eau usée, les connaissances actuelles sur le vieillissement des membranes restent par ailleurs limitées tout comme les retours d'expérience d'installations. Dans ce contexte, le SIAAP, via sa Direction de l'Innovation et de l'Environnement (anciennement Direction Développement Prospective), s'est dotée d'une plateforme de caractérisation des membranes. L'objectif est de suivre le vieillissement des membranes et de proposer des adaptations de l'exploitation pour limiter leur vieillissement. Cette plateforme est composée de différents outils experts permettant la caractérisation de l'état global, de la résistance mécanique, de la productivité, des propriétés chimiques et de l'efficacité des fibres membranaires.

Deux applications principales peuvent être mises en œuvre avec cette plateforme. Premièrement, des diagnostics d'intégrité peuvent être réalisés sur des échantillons prélevés sur site, fournissant des éléments sur le niveau de vieillissement des membranes. À terme, ils permettront également d'estimer leur durée de vie. Un premier diagnostic a déjà été réalisé sur le traitement des jus de la station d'épuration de Seine Aval (Achères, 1,7 million de mètres cubes traités quotidiennement) après 4 ans de fonctionnement. Deuxièmement, la réalisation de vieillissements chimiques accélérés en laboratoire apporte des éléments de compréhension sur les processus de vieillissement. Ces éléments doivent permettre à terme de proposer des ajustements dans les pratiques d'exploitation des membranes, notamment concernant les pratiques de lavage.

ABSTRACT

Management of the ageing of ultrafiltration membranes in membrane bioreactors (MBRs) in water treatment stations - a complex issue that necessitates the development of specific expert indicators and tools.

The ageing of ultrafiltration membranes used in membrane bioreactors is a strategic issue for local authorities and for manufacturing plants when it comes to water treatment. These membranes that age through the combined action of mechanical constraints along with filtration cycles and chemical

reagents for unclogging have to be replaced on a regular basis, incurring costs that can at times be significant. In the case of used water, the understanding that presently exists on the ageing of membranes is still limited, as is feedback on the installations.

Given the situation, the Paris area water treatment public service the SIAAP has - via its Directorate of Innovation and the Environment (formerly the Prospective Development Directorate) - put together a platform for the characterisation of membranes. The objective is to monitor the membranes' ageing and to put forward operational adaptations to limit their ageing. This platform comprises various expert tools that make it possible to characterise the overall status of the membranes, along with mechanical resistance, productivity, chemical properties, and the effectiveness of the membrane fibres.

There are two principal applications that can be brought into play with this platform. The first of these involves integrity diagnostics that can be undertaken on samples taken onsite, giving information on the extent of the ageing of the membranes. This will eventually be an opportunity to also estimate their lifespan. A first diagnostic exercise has already been undertaken on the treatment of the digestive juices of the water treatment station of Seine Aval (Achères, 1.7 million cubic metres treated daily) after 4 years of functioning. The second of these is related to accelerated chemical ageing in a laboratory, giving some insights into the ageing process. This information ought to eventually bring about adjustments in operational practices around membranes, particularly in respect of wash practices.

Keywords: Membrane platform, ageing, integrity diagnostics, ultrafiltration, membrane bioreactors.

C ontexte de la problématique du vieillessement des membranes

La place des bioréacteurs à membranes au sein des installations du SIAAP

Le procédé de traitement par bioréacteur à membranes (BRM) consiste en la mise en série d'un bassin biologique de type boues activées et d'une unité de séparation eau/biomasse par filtration membranaire. La plupart du temps, la filtration est effectuée en assainissement par des membranes d'ultrafiltration (seuil de coupure de 0,05-0,4 µm). L'ultrafiltration permet la rétention totale des bactéries et particules ce qui induit la possibilité de fonctionner à des âges (jusqu'à plus de 30 jours) et des concentrations en boues (8-18 g/L) élevés (Le Clech *et al.* 2010).

Le traitement des eaux résiduaires urbaines par BRM se développe fortement depuis quelques années car les BRM ont pour avantages de générer des effluents de très bonne qualité, des performances de traitement élevées, une production de boues limitée et une forte compacité et modularité d'installation (Drews 2010; Gagnaire *et al.* 2008). Le contexte réglementaire, avec la mise en place de la Directive Cadre sur l'Eau (2000/60CE) qui instaure l'évaluation de la qualité des masses d'eaux impactées par les rejets urbains, et le contexte sociétal, avec la volonté de plus en plus forte de réutiliser les eaux usées traitées dans le cadre de l'arrêté du 25 juillet 2014, poussent en effet les gestionnaires de l'eau à se tourner vers des technologies de traitement permettant des performances épuratoires et des qualités d'eau de plus en plus élevées pour atteindre ces objectifs.

Néanmoins, de par leur conception, les BRM sont très sensibles au colmatage des membranes (Gagnaire *et al.* 2008), ce qui nécessite la mise en place de moyens de lutte physiques (aération, rétrolavage) et chimiques (rétrolavages chimiques et lavages chimiques intensifs) entraînant des coûts de fonctionnement importants. Par ailleurs, le colmatage des membranes est très dépendant du fonctionnement du bassin biologique situé en amont puisque de nombreux paramètres peuvent avoir

une influence plus ou moins importante, en fonction des cas, sur le colmatage ou la génération de colmatants (Drews 2010; Guo *et al.* 2012): température, âge de boues, concentration en boues, charge appliquée, présence de composés perturbant la biomasse, aération de la biomasse et des membranes, etc. De plus, la forte concentration en biomasse des bassins rend la bonne aération des microorganismes relativement complexe. Ainsi, le pilotage et l'exploitation de tels procédés restent complexes et le contrôle des paramètres biologiques, hydrauliques et hydrodynamiques d'un BRM est donc indispensable pour optimiser son fonctionnement (Gagnaire *et al.* 2008).

En agglomération parisienne, le service public pour l'assainissement francilien (SIAAP), en charge du transport et du traitement des eaux usées générées par plus de 9 millions de franciliens, a équipé trois stations d'unités de BRM. Les différentes unités de BRM aujourd'hui en fonctionnement au SIAAP sont décrites dans le Tableau 1.

Au total, le parc membranaire du SIAAP représente donc plus de 650 000 m² de fibres creuses. Les membranes installées au SIAAP ont une durée de garantie de 4 à 7 ans. Néanmoins, des estimations de durée de vie de plus de 10 ans ont été récemment reportées dans la littérature pour les membranes ZeeWeed® (Cote *et al.* 2012), même si l'application de cette technologie aux eaux résiduaires urbaines est récente et donc le recul relativement faible. La bonne appréciation de la durée de vie des membranes et l'atteinte d'un fonctionnement

efficace des BRM compatible avec le maintien de l'intégrité de ses composantes, notamment les membranes, est donc l'une des problématiques principales du traitement par BRM. Pour cela, il est nécessaire de connaître l'origine de ce vieillissement et de s'équiper de certains outils, méthodes et indicateurs indispensables. La plateforme membranes actuellement en développement à la Direction de l'Innovation et de l'Environnement (anciennement Direction Développement Prospective) du SIAAP et présentée dans cet article fait partie de ceux-ci.

Rappels sur les causes et conséquences du vieillissement des membranes

Au cours de leur utilisation, les membranes vont subir différents types de contraintes qui vont engendrer un vieillissement. Celui-ci se traduit par l'évolution des propriétés caractéristiques de la membrane au cours du temps jusqu'à atteinte d'un stade où la membrane doit être remplacée. Le vieillissement des membranes a trois origines principales: (1) action des réactifs chimiques utilisés pour le décolmatage, (2) contraintes mécaniques dues aux cycles de fonctionnement et (3) colmatage irrécupérable progressif.

En ce qui concerne le vieillissement chimique des membranes, les solutions de nettoyage chimique utilisées lors des lavages contiennent des composés pouvant réagir avec les polymères des membranes par des réactions d'hydrolyse, d'oxydation, de substitution et/ou d'ozonolyse. Ainsi, des processus de coupure de chaîne, de soudure de chaîne et/ou de

Tableau 1: Quelques chiffres sur les unités de traitement par BRM au SIAAP

	Site et unité de traitement		
	Seine Aval (SAV) Filière biologique	SAV Traitement des jus	Seine Morée (SEM) Filière biologique
Année de mise en eau	2017	2012	2014
Type d'eau traitée	ERU décantée	Jus de déshydratation des boues	ERU décantée
Capacité de traitement (m ³ /j)	300 000	11 000	75 000
Technologie	Ultrafor™	Biosep™	Ultrafor™
Type de membranes	Fibre creuse ZeeWeed 500D PVDF	Fibre creuse Puron PES/PVDF	Fibre creuse ZeeWeed 500D PVDF
Surface filtrante disponible (m ²)	462 000	90 000	106 000
Durée de garantie initiale des membranes (années)	7	4	7

Mots-clés: Plateforme membranes, vieillissement, diagnostics d'intégrité, ultrafiltration, bioréacteurs à membranes.

ERU = eau résiduaire urbaine; PVDF = polyfluorure de vinyldène; PES = polyéther sulfone.

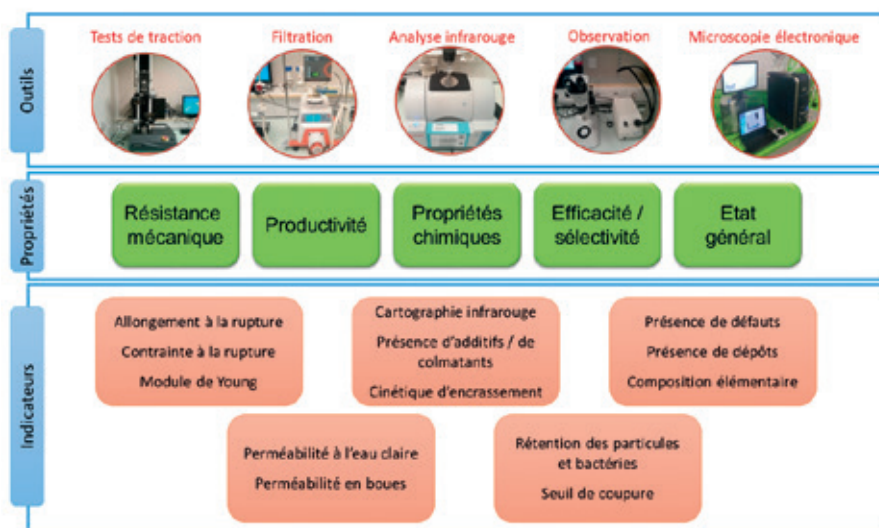


Figure 1: Outils d'expertise intégrés dans la plateforme membranes de la Direction de l'Innovation et de l'Environnement du SIAAP.

modification des groupements latéraux vont être en jeu, fragiliser la membrane et en modifier les propriétés mécaniques (Abdullah et Bérubé 2013; Pellegrin 2013). Ces changements de propriétés sont partiellement dus à la dégradation et au départ des additifs hydrophilisants présents dans le polymère. Ces derniers sont directement attaqués par l'agent nettoyant, notamment la Javel (Pellegrin 2013). Ce mécanisme a été mis en évidence dans la littérature pour les membranes en polyéther sulfone (PES) et pour les membranes en polyfluorure de vinylidène (PVDF) (Abdullah et Bérubé 2013; Pellegrin 2013). Outre, les modifications de propriétés mécaniques, le départ d'additif en surface de la membrane a un impact sur la sélectivité de la membrane, puisque la répartition de taille de pores est modifiée. Certains auteurs émettent l'hypothèse que le départ de l'additif implique la création de défauts et microfissures qui en se propageant vont élargir les pores (Pellegrin 2013). Enfin, cette dégradation des additifs hydrophilisants va également se traduire par une modification des interactions entre la peau sélective de la membrane (modification d'hydrophobicité) et les espèces colmatantes en solution, ce qui va entraîner un colmatage de la membrane plus important et plus rapide (Pellegrin 2013) et donc une productivité plus faible. Par ailleurs, il a été montré par plusieurs études que le niveau de vieillissement d'une membrane pouvait être corrélié à la dose d'agent de nettoyage auquel la membrane a été exposée (Abdullah et Bérubé 2013; Levitsky *et al.* 2011; Pellegrin 2013; Rabuni *et al.* 2015). Cette dose cumulée ou Ct (concentration de la solution de

nettoyage x temps d'exposition – ppm.h) serait directement liée à l'évolution des caractéristiques de la membrane et constituerait un bon indicateur de vieillissement. Globalement, le vieillissement des membranes est un processus long et progressif conduisant au remplacement des modules membranaires après un temps de fonctionnement donné. Il va conduire *in fine* à la perte définitive des performances hydrauliques ou à une rupture d'intégrité entraînant la perte du pouvoir de rétention des membranes. Ce sont ces deux raisons qui conduiront au remplacement des modules membranaires.

Comment suivre le niveau de vieillissement des membranes

Combinaison des suivis « process » et des diagnostics réalisés en laboratoire

Le suivi de l'intégrité des parcs membranaires nécessite la mise en place d'indicateurs de deux types : (1) indicateurs process (performances hydrauliques, taux de casse de fibres, etc.) et (2) diagnostic d'intégrité en laboratoire. L'utilisation de ces deux types d'indicateurs est complémentaire et permet le suivi du vieillissement des installations. Les indicateurs process proviennent des suivis directement réalisés *in situ*. Certains auteurs ont montré que le suivi de ces indicateurs, tels le taux de casse de fibre dans un module ou l'évolution de la perméabilité à moyen/long terme, permettait de suivre à un niveau global le vieillissement de l'installation et de prédire la durée de vie des membranes avant que le renouvellement de celles-ci soit nécessaire (Cote *et al.* 2012; Fenu *et al.* 2012).

Le diagnostic d'intégrité en laboratoire a pour but d'étudier les propriétés des membranes à l'échelle de la fibre et de renseigner sur son niveau de vieillissement. L'intégrité des membranes pour l'utilisation en BRM comprend différentes propriétés qu'il est nécessaire d'étudier pour statuer : (1) état général à l'échelle macro et microscopique, (2) propriétés mécaniques, résistance aux contraintes mécaniques, (3) propriétés chimiques, (4) productivité, performances hydrauliques et (5) efficacité de rétention et sélectivité. En effet, une membrane performante doit permettre la filtration d'un flux suffisant tout en retenant les particules et éléments cibles et en étant suffisamment résistante aux contraintes mécaniques liées à l'exploitation du BRM (aération, filtration, rétrolavage, etc.). Afin de pouvoir réaliser ce type de diagnostics, nécessaires et complémentaires au suivi des indicateurs process pour optimiser la gestion et le renouvellement des membranes, la constitution d'une plateforme de caractérisation des membranes est nécessaire. Cette plateforme doit être composée des différents outils existant permettant l'acquisition des indicateurs identifiés comme pertinents dans la littérature scientifique et technique (Abdullah et Bérubé 2013; Levitsky *et al.* 2011; Pellegrin 2013; Rabuni *et al.* 2015; Robinson *et al.* 2016).

Focus sur le diagnostic réalisé en laboratoire : quels outils pour quelles informations ?

Les différents outils permettant l'étude des propriétés des fibres et composant la plateforme membranes sont présentés dans la Figure 1.

Évaluation de l'état global de la fibre

Deux appareils sont utilisés pour déterminer l'aspect de la fibre, la présence de défauts, de colmatage ou de coloration. La loupe binoculaire permet dans un premier temps d'avoir un diagnostic à l'échelle macroscopique. Le microscope électronique à balayage permet ensuite d'avoir un diagnostic à l'échelle microscopique. Il permet par ailleurs de réaliser des analyses élémentaires en surface de la fibre permettant l'identification de dépôts par exemple.

Évaluation de la résistance mécanique

L'utilisation d'un appareil de traction per-

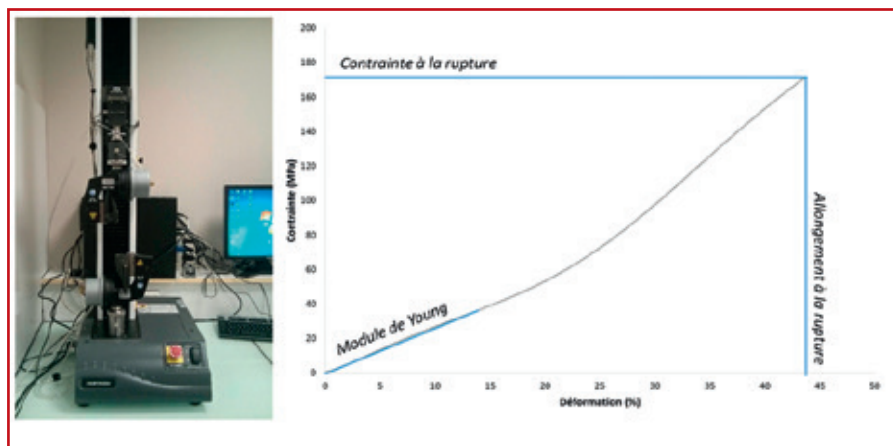


Figure 2: Exemple de diagramme allongement/contrainte obtenu lors d'essais de traction.

met l'acquisition d'un diagramme d'allongement relatif de la fibre en fonction d'une contrainte appliquée (Figure 2). En réalisant cette mesure jusqu'à la rupture de la fibre, il est possible de déterminer les indicateurs de résistance mécanique: allongement à la rupture, contrainte à la rupture et module de Young. L'allongement à la rupture renseigne sur la ductilité/fragilité, la contrainte à la rupture sur la résistance et le module de Young sur la souplesse/rigidité du matériau.

Évaluation de la productivité de la fibre

La mesure de la perméabilité à l'eau claire est un bon indicateur de l'état de la fibre (Figure 3). La perméabilité à l'eau claire renseigne sur la productivité théorique maximale, en l'absence de colmatage dans l'eau, et est directement dépendante du niveau de colmatage, de l'hydrophobicité et de la porosité de la membrane. Aujourd'hui, la confection de mini modules en laboratoire permet à l'aide d'un petit pilote de filtration de mesurer ce paramètre assez facilement en filtration interne/externe d'eau du robinet. Un

autre système de filtration (Convergence Inspector Hydra) est en cours d'acquisition et permettra prochainement de réaliser le même type de mesure en filtration externe/interne à l'eau du robinet ou à l'eau usée.

Évaluation des propriétés chimiques

Différentes méthodes existent et peuvent être utilisées permettant l'acquisition d'in-

frarouge de la membrane (Figure 4) et celui-ci varie au cours du temps si la membrane voit ses propriétés chimiques évoluer. Ainsi, l'apparition ou la disparition de pics et l'évolution de l'aire des pics renseignent sur l'évolution de la chimie de surface de la membrane. De plus, la mise en œuvre de cinétiques de colmatage des échantillons de membranes par des composés plus ou moins hydrophobes à l'échelle pilote de laboratoire peut en complément fournir une information sur l'hydrophobicité, et donc la sensibilité au colmatage, de la membrane.

Évaluation de l'efficacité de rétention des membranes

L'étude de la sélectivité est un indicateur indispensable. Elle va en effet pouvoir renseigner sur le seuil de coupure de la mem-

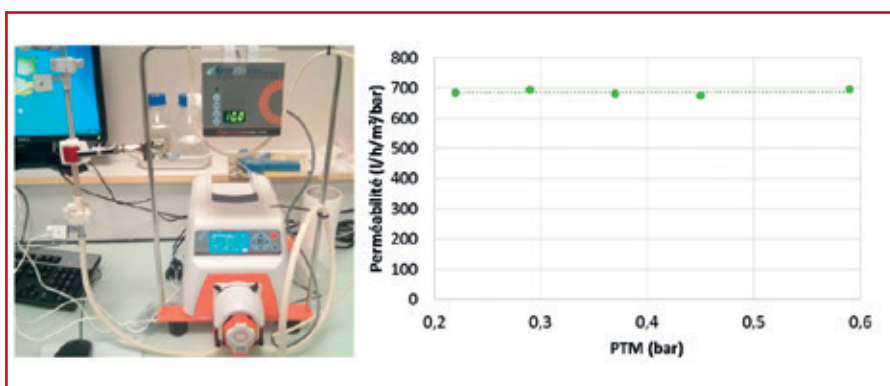


Figure 3: Exemple de mesure de la perméabilité à l'eau du robinet en mini modules en fonction de la pression transmembranaire (PTM).

dicateurs complémentaires. Parmi elles, la spectroscopie infrarouge apparaît comme la méthode la plus simple à mettre en œuvre. Elle permet l'acquisition du spectre

brane, soit la taille de particule à partir de laquelle un abattement de plus de 80 % est obtenu. Un autre indicateur pouvant être utilisé pour l'efficacité de la membrane est la mesure du taux de rétention en bactéries fécales et en MES car la détection de ces paramètres dans le perméat indique une rupture d'intégrité de la membrane, localisée ou globale. Pour cela, il suffit de réaliser une filtration d'un échantillon d'eau usée par la membrane (appareil de filtration) et d'analyser ces paramètres dans le perméat.

Présentation de deux applications

Réalisation de diagnostics d'intégrité des membranes sur un site industriel

Le premier exemple d'application est le suivi des membranes des sites. Il s'agit d'ef-

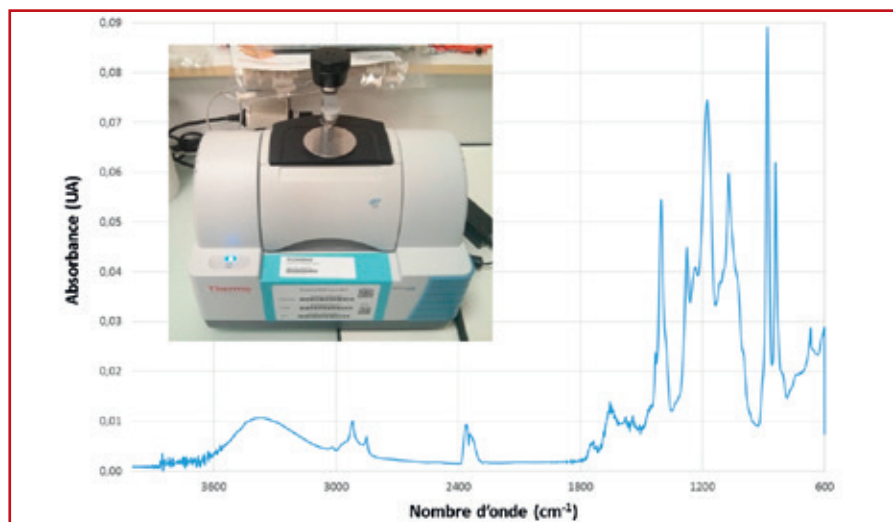


Figure 4: Exemple de spectre infrarouge d'une membrane d'ultrafiltration.

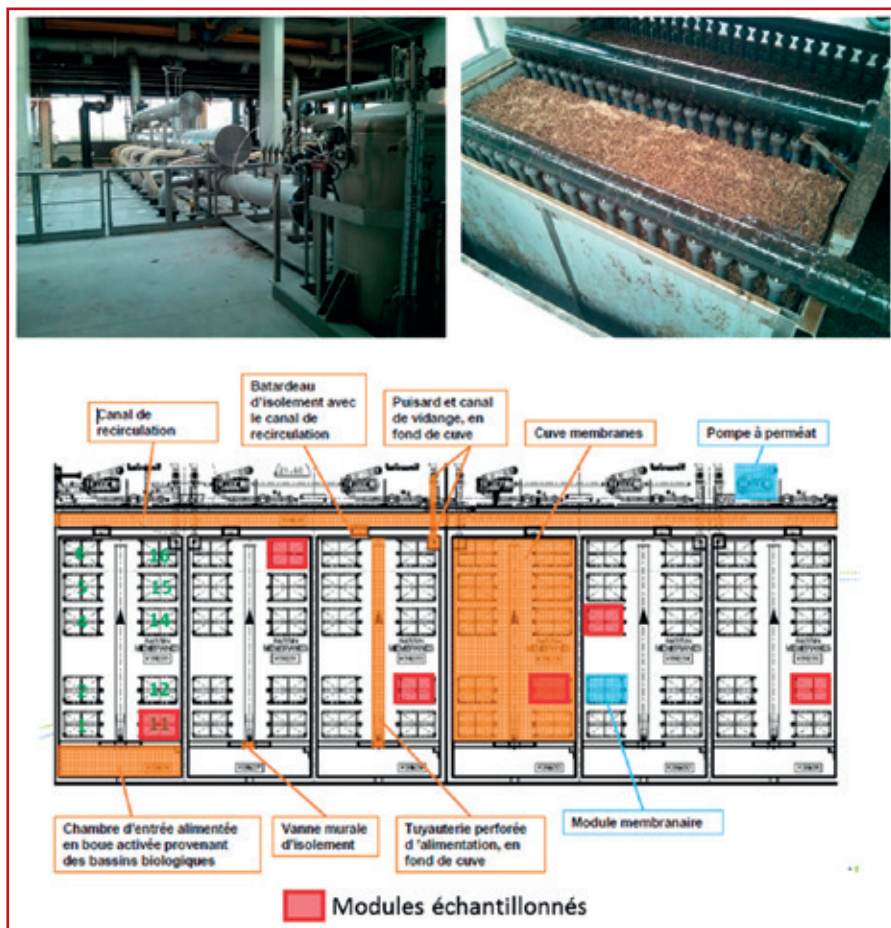


Figure 5: Localisation des prélèvements de membranes effectués sur le site du traitement des jus de la station Seine Aval au SIAAP.

fectuer des prélèvements de fibres directement sur les modules membranaires et de les caractériser ensuite à l'aide de la plateforme membranes. Dans ces conditions, la question de la méthodologie de prélèvement est cruciale et il convient de se poser la question de la représentativité d'un prélèvement de quelques fibres parmi des milliers d'autres réparties dans une multitude de modules et de cuves membranes.

Descriptif des campagnes de prélèvement sur site

Une campagne d'échantillonnage a été réalisée en 2016 sur les modules membranaires des BRM traitant les jus de déshydratation de la station Seine Aval. Au moment des prélèvements, les membranes du site étaient en fonctionnement depuis 4 ans et tous les modules avaient subi le même nombre de lavages chimiques. Lors de cette campagne, deux prélèvements par module ont été réalisés sur un module de chaque cuve membranaire (6 cuves au total) de l'installation (Figure 5). Ces prélèvements ont été réalisés, après sortie des cuves des modules, sur des modules placés à des endroits différents dans chacune des cuves, sur des liasses de membranes placées en périphérie des modules,

et par coupe de fibres complètes au niveau de l'empotage. Les fibres prélevées ont été stockées dans de l'eau du robinet avant analyse sur la plateforme membranes. Ces échantillons n'ayant pas été prélevés directement après un lavage chimique, un lavage chimique en laboratoire a été réalisé, dans des conditions strictement identiques à celles pratiquées sur site, afin de s'assurer de la propreté des membranes avant caractérisation. Les mesures de résistance mécanique ont toujours été réalisées sur des sous échantillons de fibre pris dans leur partie supérieure, les mesures de perméabilité avec une fibre complète et les analyses en infrarouge et à la loupe binoculaire ont été répétées à différents endroits sur l'ensemble de la hauteur de la fibre.

Résultats de caractérisation des échantillons de fibres membranaires

Les propriétés des échantillons de membranes prélevés ont été caractérisées en laboratoire par les différentes méthodes disponibles dans la plateforme membranes: la résistance mécanique par essais de traction, la productivité par mesure de la perméabilité à l'eau du robinet, les propriétés chimiques par spectroscopie infrarouge et l'état global d'intégrité par obser-

vations à la loupe binoculaire.

Les résultats de caractérisation des différents échantillons de membranes sont synthétisés dans la Figure 6. Ils sont présentés par cuve puisqu'un échantillon a été prélevé dans chacune des 6 cuves membranes du site.

Les résultats présentés sur la Figure 6 mettent en évidence une évolution sensible et homogène des propriétés des membranes par rapport à la mise en route de l'unité. En ce qui concerne la résistance mécanique, l'allongement et la contrainte à la rupture des échantillons prélevés *in situ* sont significativement plus faibles que pour des membranes Puron® neuves récupérées et testées comme témoin. Globalement une diminution de 20 % de la contrainte à la rupture, témoignant d'une perte de résistance de la membrane, et de 30 % de l'allongement à la rupture, indiquant une fragilisation, sont constatées. En ce qui concerne le module de Young, une très légère augmentation est constatée par rapport à la membrane neuve traduisant un matériau plus rigide. Les valeurs obtenues avec les membranes neuves sont représentées par un trait horizontal rouge sur la Figure 6.

En ce qui concerne la productivité, les membranes prélevées *in situ* possèdent, après nettoyage au laboratoire et donc sans colmatant à leur surface, une perméabilité à l'eau du robinet sensiblement plus élevée par rapport aux membranes neuves témoins, avec un passage de 800 L/h/m²/bar pour la membrane neuve à plus de 1000-1400 L/h/m²/bar pour les échantillons provenant du site. La présence de zones laminées laissant apparaître le tissage des fibres, constatée par observation à la loupe binoculaire, pourrait expliquer cette perméabilité plus forte. Néanmoins, les membranes neuves Puron® testées sont d'une génération différente de celles installées sur site avec une composition différente (tissage en nylon pour les deux; peau filtrante en PVDF pour les neuves, PES pour les membranes du site), ce qui pourrait impacter la perméabilité de la membrane. Une augmentation de la perméabilité à l'eau du robinet au cours du vieillissement a déjà été constatée avec des membranes PES dans la littérature (Pellegrin 2013) et a été attribuée à l'apparition de défauts modifiant la porosité et au départ de l'addi-

tif modifiant l'hydrophobicité de la membrane.

Ces résultats démontrent également l'homogénéité des propriétés des membranes prélevées à différents endroits de l'installation. En effet, les indicateurs de résistance mécanique et de propriétés chimiques sont très similaires d'une cuve membranes à l'autre après 4 ans de fonctionnement, alors que la perméabilité à l'eau du robinet est plus variable. Néanmoins, une variabilité importante de ce paramètre (20-30 %) avait déjà été observée par le constructeur au moment de la mise en eau. Cette homogénéité d'une cuve sur l'autre doit désormais être confirmée par d'autres campagnes, et l'homogénéité au sein des cuves doit être étudiée. Elle doit être étudiée d'un module sur l'autre au sein d'une même cuve et entre la périphérie et le cœur du module de filtration. Une fois ce travail effectué, des préconisations méthodologiques de suivi des membranes pourront être faites afin de suivre de façon fiable les membranes du site sur le long terme.

Observation de l'évolution de l'intégrité sur des membranes vieilles en laboratoire

Intérêt et principe des protocoles de vieillissement des membranes en laboratoire

La cinétique de vieillissement des membranes en BRM étant relativement lente, avec des durées de vie en assainissement estimées à 10 ans (Cote *et al.* 2012), la mise en place de vieillissements accélérés en laboratoire, en complément de suivis *in situ* réguliers, est un moyen simple

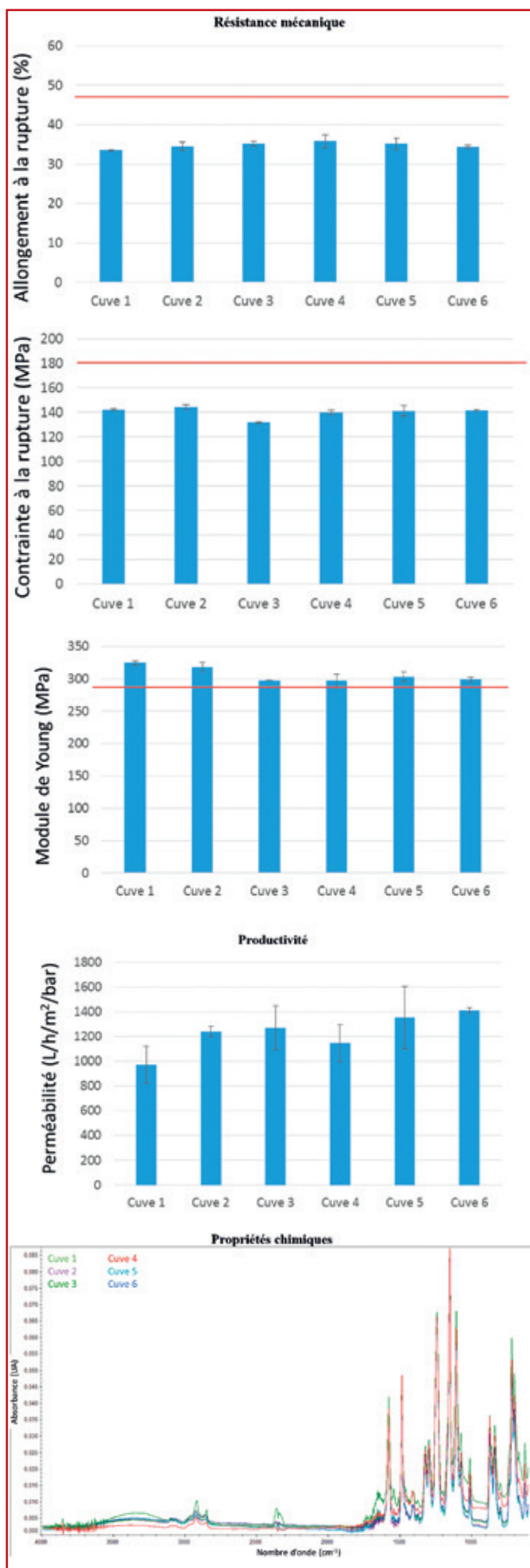


Figure 6: Comparaison des indicateurs d'intégrité des membranes prélevées sur le site du traitement des jus de la station Seine Aval au SIAAP.

d'étudier les processus de vieillissement chimiques et de s'intéresser à l'influence des paramètres opératoires des lavages chimiques en BRM sur le vieillissement des fibres. Plusieurs auteurs se sont intéressés à la représentativité de tels vieillissements (Abdullah et Bérubé 2013; Levitsky *et al.* 2011; Pellegrin 2013; Rabuni *et al.* 2015) et ont montré que si elle ne reproduisait pas l'ensemble des contraintes imposées aux membranes en BRM, la méthode du trempage dans des bains de solutions nettoyantes concentrées permettait de simuler de façon relativement fiable l'effet des réactifs chimiques sur les membranes. En effet, l'application des nettoyants chimiques sur les membranes est identifiée comme l'un des principaux facteurs d'évolution des propriétés des membranes.

Le principe est de mettre en contact une solution d'une certaine concentration en réactif pendant un temps donné avec des fibres membranaires et de suivre l'évolution des propriétés de celles-ci en fonction du Ct, produit de la concentration et du temps d'exposition. Il est néanmoins nécessaire de suivre régulièrement la concentration en réactif du bain de vieillissement et de la réajuster si besoin. C'est particulièrement le cas avec la Javel qui est relativement instable. Ainsi, il est possible, sur la base du Ct, de simuler l'évolution des membranes sur plusieurs années en quelques semaines d'expérimentations.

Ce type d'expérimentations permet d'étudier l'effet des différents types de réactifs nettoyants, de leur concentration dans les bains ou des conditions physico-chimiques appliquées lors des lavages chimiques (température, pH, etc.) sur le vieillissement des membranes, ce qui permet de faire des préconisations sur la gestion des membranes.

Exemple d'une étude de l'influence des conditions de lavage sur l'intégrité de la membrane à l'échelle du laboratoire

Cette étude visait à (1) comprendre l'impact des réactifs de nettoyage sur le vieillissement des membranes et (2) à déterminer l'influence des conditions de lavage. Cela doit permettre de proposer des pistes d'amélioration dans la gestion des lavages chimiques afin de limiter le vieillissement tout en garantissant une efficacité de décolmatage suffisante. Les résultats présentés ici portent sur les premières expérimentations réalisées en laboratoire à l'aide de la plateforme membranes et s'intéressent à l'évolution des indicateurs d'intégrité lors de la mise en contact avec de la Javel, et l'influence de la concentration en Javel et du temps d'exposition sur les indicateurs.

Descriptif des protocoles de vieillissement accélérés en laboratoire

La méthode employée pour les expérimentations est le trempage dans des bains de Javel. Les trempages ont été effectués dans des bacs en plastique opaques (PEHD) et fermés, stockés dans le laboratoire à température ambiante ($\approx 20^\circ\text{C}$). L'étude a été effectuée sur des fibres Puron® prélevées sur un module neuf. Il s'agit de membranes Puron® en PVDF, contrairement à celles du site du traitement des jus de déshydratation de la station Seine Aval qui sont en PES (ancienne génération). À terme, l'ensemble des membranes du site seront remplacées par celles en PVDF.

La Javel utilisée est une solution commerciale de concentration 152,2 g/L. Elle a été dosée initialement à 1000/1500/3000/4000 ppm dans les bains remplis d'eau du robinet, puis la concentration en chlore total était suivie tous les 2 jours par titration colorimétrique du largage d'iode libéré par le chlore en milieu faiblement acide (inférieur à pH 4) grâce à du thiosulfate de sodium (titrimètre Hach 16900). En cas de diminution de la concentration de plus de 5 %, la concentration était réajustée par

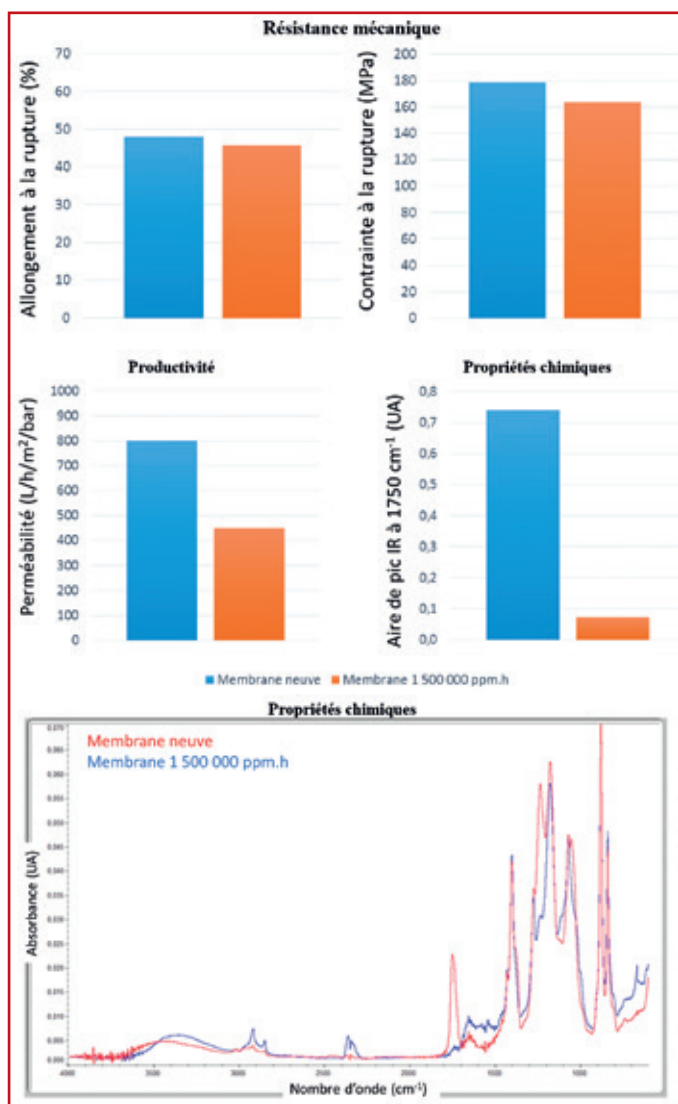


Figure 7: Évolution des indicateurs d'intégrité d'une membrane neuve et vieillie artificiellement en laboratoire avec de la Javel (1500000 ppm.h, 3000 ppm, pH 11).

ajout de Javel non diluée. De plus, les trempages ont tous été réalisés à pH 11 afin de se placer dans les conditions réelles, les bains étaient donc tamponnés à la soude et le pH contrôlé tous les jours. La concentration en Javel, le pH et la température sont restés stables sur l'ensemble de la période d'expérimentations.

Les temps de trempages ont été calculés en fonction de la concentration en Javel dans les bains afin d'obtenir des doses cumulées allant de 0 à 1500000 ppm.h, soit des temps d'expérimentation allant d'une semaine à un mois. Sur le site du traitement des jus, les pratiques d'exploitation conduisent à l'application d'une dose d'environ 150000 ppm.h par an (lavage chimique tous les 2 mois). Ainsi, les expérimentations menées permettent de simuler 10 ans de fonctionnement réel sur la base du Ct.

Évolution des indicateurs d'intégrité au contact des réactifs de nettoyage

Les résultats d'évolution des indicateurs

d'intégrité de membranes Puron® neuves en PVDF mises en contact avec 3000 ppm de Javel à pH 11 sont synthétisés dans la Figure 7 pour une membrane vieillie comparée à une membrane neuve en termes de résistance mécanique, de productivité et de propriétés chimiques.

Plusieurs observations peuvent être faites sur la base des résultats de la Figure 7. Tout d'abord, le contact prolongé des membranes Puron® avec la Javel a entraîné une évolution sensible des différents indicateurs d'intégrité. En particulier, la perméabilité à l'eau du robinet des membranes a fortement diminué, passant de 800 à 450 L/h/m²/bar. De même, une évolution notable des propriétés chimiques de la membrane est constatée notamment marquée par la disparition du pic à 1750 cm⁻¹. Ce pic correspond, après avoir effectué des recherches

dans la bibliothèque de signatures infrarouge de l'appareil, à un additif ajouté au polymère pour en modifier les propriétés d'hydrophobicité, probablement la PVP (polyvinylpyrrolidone). Ainsi, la Javel entraîne une dégradation de cet additif. En ce qui concerne la résistance mécanique, l'évolution est beaucoup moins nette mais une légère baisse de l'allongement et de la contrainte à la rupture est constatée, témoignant d'un affaiblissement de la membrane dû à la Javel.

Ensuite, la comparaison des résultats avec ceux présentés précédemment sur les échantillons prélevés sur site au traitement des jus de SAV permet de mettre en évidence une fragilisation moindre dans le cas du vieillissement en laboratoire alors même que la dose de Javel subie par la membrane est plus importante que celle des échantillons du site. Cela montre que même si la Javel y participe, la fragilisation de la membrane se fait principalement par les contraintes mécaniques liées aux

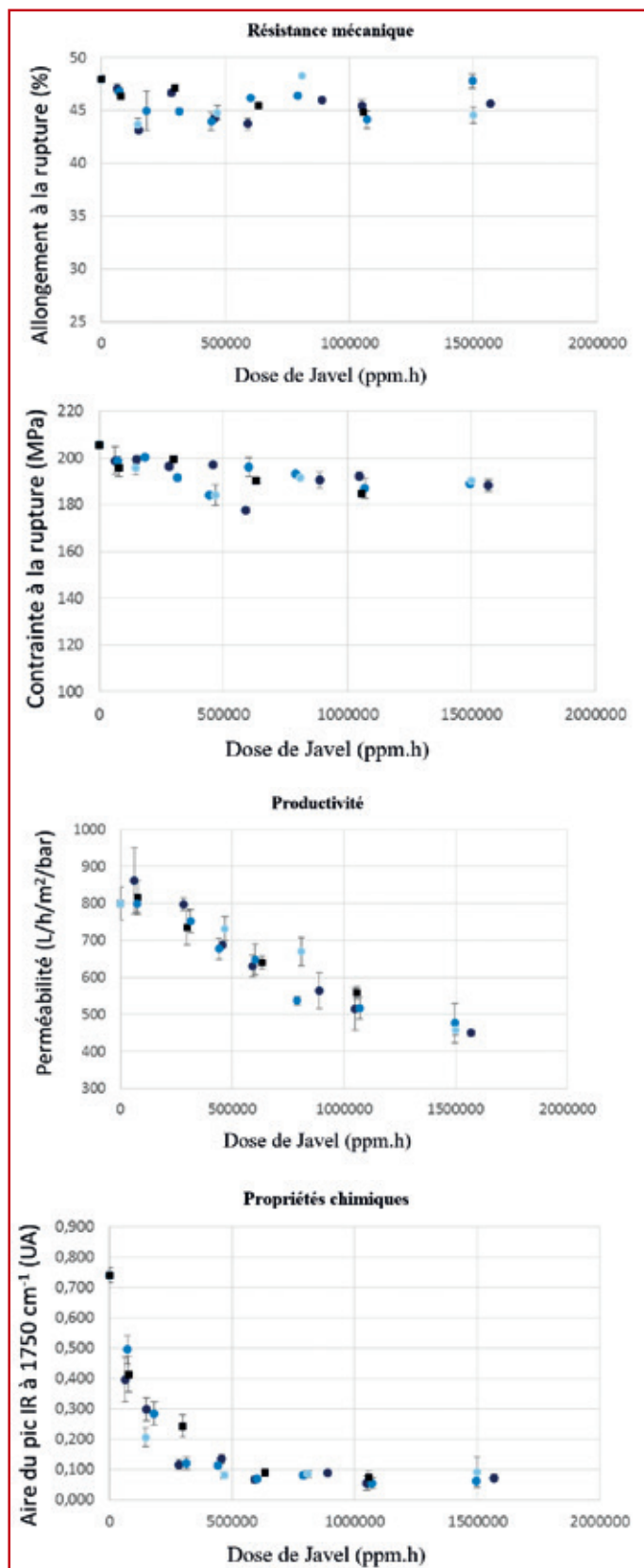


Figure 8: Influence de la concentration et du temps d'exposition aux réactifs sur le vieillissement.

cycles de filtration. Par ailleurs, les valeurs de perméabilité à l'eau du robinet mesurées sur les échantillons du site sont nettement supérieures à celle enregistrées sur la membrane neuve et sur la membrane vieillie en laboratoire. Ce résultat pourrait s'expliquer soit par la différence de génération entre les membranes du site et les membranes utilisées pour l'étude en labora-

toire (cf. spectres infrarouges différents sur les Figures 6 et 7), soit par la présence de défauts au sein des membranes du site modifiant la porosité globale et donc la perméabilité de la membrane. La réalisation d'expérimentations complémentaires doit permettre d'éclaircir ce point.

Influence de la concentration et du temps d'exposition aux réactifs

Les résultats d'influence de la concentration et du temps d'exposition à la Javel des membranes Puron® neuves en PVDF sur les indicateurs d'intégrité sont synthétisés dans la Figure 8. Il s'agit de trempages effectués à des concentrations de 1000, 1500, 3000 et 4000 ppm pour des doses allant de 0 à 1 500 000 ppm.h.

Tout d'abord, une dégradation de l'additif de la membrane (disparition du pic à 1750 cm^{-1}) est constatée au cours du vieillissement chimique en parallèle des pertes de perméabilité à l'eau du robinet. Néanmoins, un ou plusieurs autres paramètres restent à identifier pour expliquer l'évolution des propriétés des membranes puisque la diminution de perméabilité se poursuit après 500 000 ppm.h, dose pour laquelle le pic à 1750 cm^{-1} a complètement disparu. Par ailleurs, les propriétés méca-

niques ne semblent pas ou peu impactées par le vieillissement chimique.

Ensuite, la Figure 8 illustre le fait que dans la gamme étudiée (1 000-4 000 ppm), la concentration en Javel des bains de vieillissement n'influence pas significativement l'évolution des indicateurs d'intégrité de la membrane. En effet, pour une même dose appliquée à la membrane, les valeurs de la contrainte, l'allongement à la rupture, la perméabilité à l'eau du robinet et l'aire du pic infrarouge à 1750 cm^{-1} sont identiques quelle que soit la concentration en Javel des bains, à la variabilité de mesure près.

Enfin, ces résultats ayant été obtenus pour une large gamme de doses appliquées et pour un grand nombre de points, ils constituent des abaques de comportement théorique des membranes en présence de Javel. Ces abaques doivent *in fine* fournir des informations précieuses sur la cinétique de vieillissement et permettre la prédiction de la durée de vie « intègre » des membranes, même si la limite d'intégrité d'une membrane reste à définir.

Conclusions et perspectives

La mise en œuvre de plus en plus fréquente d'unités de traitement par bioréacteurs à membranes sur les stations d'épuration, notamment au SIAAP, pose, entre autres, la question du vieillissement des membranes d'ultrafiltration dont le coût de remplacement peut être important. En effet, les membranes subissent au cours de leur utilisation un vieillissement d'origine mécanique et chimique entraînant la nécessité de les remplacer. Par ailleurs, le recul et les connaissances sur le comportement de ces membranes en eau usée restent limités. La mise en place d'une plateforme de caractérisation des membranes en complément du suivi d'indicateurs process spécifiques doit permettre de maîtriser ce vieillissement afin de remplacer les membranes sur la base de leur état, et doit permettre de comprendre l'origine du vieillissement afin d'adapter les conditions d'exploitation pour limiter celui-ci. Cette plateforme est composée d'un ensemble d'outils experts permettant de caractériser l'état général, la résistance mécanique, la productivité, les propriétés chimiques et l'efficacité des membranes.

La plateforme membranes du SIAAP peut

être utilisée pour plusieurs types d'application. Le premier type d'application est le diagnostic d'intégrité des membranes sur les sites, qui permet d'avoir une photographie du niveau de vieillissement à un instant donné. En mettant en place un suivi régulier, il est possible d'avoir l'évolution des fibres et donc de prédire leur fin de vie.

Ce type d'application peut également être utilisé lorsqu'un problème est constaté sur le site afin d'en trouver l'origine ou de tester des solutions curatives.

La seconde application est l'étude en laboratoire du vieillissement chimique des membranes afin de proposer des pistes d'améliorations permettant de limiter le vieillissement chimique tout en garantissant un nettoyage correct des membranes. Pour cela, des vieillissements chimiques accélérés sont mis en œuvre en laboratoire permettant de simuler plusieurs années de lavages chimiques en quelques semaines. Les premiers résultats ont permis de confirmer la possibilité de réaliser des vieillissements chimiques à des concentrations plus fortes que celles pratiquées sur site, et de quantifier l'impact de la Javel sur la membrane Puron®. Néanmoins, ceux-ci ne simulent que le vieillissement chimique et n'intègrent pas le vieillissement physique des membranes dû aux cycles de filtration de l'eau usée.

Un suivi régulier des sites du SIAAP est en cours de mise en place et permettra d'acquérir des

données sur l'évolution des membranes des sites. Ces données seront comparées aux abaques de vieillissement chimique qui sont actuellement en cours de construction au sein de la plateforme membranes pour les membranes Puron® et ZeeWeed®. De plus, le développement de protocoles et d'expertises complémentaires de caractérisation des membranes, notamment par microscopie électronique à balayage, en cours sur la plateforme, permettra d'affiner encore plus les diagnostics et la compréhension des processus de vieillissement chimique.

Enfin, des expérimentations étudiant l'influence des conditions physico-chimiques appliquées lors des lavages chimiques seront mises en œuvre. Les premiers résultats indiquent déjà une influence forte de la température et du pH sur le vieillissement des membranes au contact de la Javel. Ces connaissances sont de nature à orienter les pratiques d'exploitation sur les sites du SIAAP.

Remerciements

Les auteurs remercient les équipes d'exploitation de SEM et du traitement des jus de SAV, en particulier Ophélie Michot et Matthieu Danastase, pour leur participation à la mise en œuvre technique des campagnes d'échantillonnage. ■



GUIDE DE L'EAU

2017-2018

NOUVEAU

Finalisation du redécoupage régional
Création de l'AFB
Lois MAPTAM et NOTRe
Mise en place des plans « Eau »
Agréments pour les hydrogéologues

MIS A JOUR

Le cadre institutionnel (+46 textes)
Les acteurs
(452 organismes & 3 200 spécialistes)
Les données
L'offre de biens et services
(2 800 entreprises & 20 000 noms)



COMMANDEZ EN LIGNE

goo.gl/Q82eAc

Références bibliographiques

- Arrêté du 25 juillet 2014 modifiant l'arrêté du 2 août 2010 relatif à l'utilisation d'eaux issues du traitement d'épuration des eaux résiduaires urbaines pour l'irrigation de cultures ou d'espaces verts.
- 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.
- Abdullah, S. et Bérubé, P. (2013). Assessing the effects of sodium hypochlorite exposure on the characteristics of PVDF based membranes. *Water Research* 47, 5392-5399.
- Cote, P., Alam, Z. et Penny, J. (2012). Hollow fiber membrane life in membrane bioreactors (MBR). *Desalination* 288, 145-151.
- Drews, A. (2010). Membrane fouling in membrane bioreactors-Characterization, contradictions, cause and cures. *Journal of Membrane Science* 363, 1-28.
- Fenu, A., De Wilde, W., Gaertner, R., Weemaes, M., De Guedre, G. et Van De Steene, B. (2012). Elaborating the membrane life concept in a full scale hollow-fibers MBR. *Journal of Membrane Science* 421-422, 349-354.
- Gagnaire, J., Moulin, P. et Marrot, B. (2012). Bioréacteurs à membranes : un intérêt grandissant. *L'Eau, L'Industrie, Les Nuisances* 314, 64-74.
- Guo, W., Ngo, H.-H. et Li, J. (2012). A mini-review on membrane fouling. *Bioresource Technology* 122, 27-34.
- Le-Clech, P. (2010). Membrane bioreactors and their uses in wastewater treatments. *Applied Microbiology Biotechnology* 88, 1253-1260.
- Levitsky, I., Duek, A., Arkhangelsky, E., Pinchev, D., Kadoshian, T., Shetrit, H., Naim, R. et Gitis, V. (2011). Understanding the oxidative cleaning of UF membranes. *Journal of Membrane Science* 377, 206-213.
- Pellegrin, B. (2013). Analyse multi-échelle de la dégradation de membranes d'ultrafiltration en polyethersulfone / poly (N-vinyl pyrrolidone) en conditions d'usage. Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier de Toulouse, 236p.
- Rabuni, M-F., Nik Sulaiman, N-M., Aroua, M-K., Chee, C-Y. et Awanis Hashim, N. (2015). Impact of *in situ* physical and chemical cleaning on PVDF membrane properties and performances. *Chemical Engineering Science* 122, 426-435.
- Robinson, S., Abdullah, S. Z., Bérubé, P. et Le-Clech, P. (2016). Ageing of membranes for water treatment: linking changes to performance. *Journal of Membrane Science* 503, 177-187.