

UNIVERSITE DE BLIDA

جامعة البليدة

INSTITUT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

معهد الكيمياء الصناعية

THESE DE MAGISTER

Présentée par: MEGATELI SMAIN

En vue de l'obtention du diplôme de Magister en Chimie Industrielle
OPTION: GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

S U J E T :

Etude de la micro-ultrafiltration à travers
une membrane minérale
en ($ZrO_2 - TiO_2$) :
Application à une solution d'acides humiques

obtenue publiquement le

devant le jury:

Mr R. KERBACHI.....	Professeur	ENP.....	President
Mme F. BENTAHAR.....	Maitre de conférences	U.S.T.H.B.....	Examineur
Mr H. KHALAF.....	Maitre de conférences	U.B.....	Examineur
Mr A. KELIL.....	Maitre de conférences	U.B.....	Examineur
Mr D.E HADJ-BOUSSAD.....	Maitre de conférences	U.B.....	Examineur
Mr A. AOUABED.....	Maitre assistant	U.B.....	Invite
Mr M.W. NACEUR.....	Chargé de cours	U.B.....	Rapporteur

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



UNIVERSITE DE BLIDA

جامعة البليدة

INSTITUT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

معهد الكيمياء الصناعية

THESE DE MAGISTER

Présentée par: MEGATELI SMAIN

En vue de l'obtention du diplôme de Magister en Chimie Industrielle
OPTION: GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

S U J E T :

Etude de la micro-ultrafiltration à travers
une membrane minérale
en ($ZrO_2 - TiO_2$):
Application à une solution d'acides humiques

defendue publiquement le

devant le jury:

Mr R. KERBACHI.....	Professeur	ENP.....	Président
Mme F. BENTAHAR.....	Maitre de conférences	U.S.T.H.B.....	Examineur
Mr H.KHALAF.....	Maitre de conférences	U.B.....	Examineur
Mr A.KELIL.....	Maitre de conférences	U.B.....	Examineur
Mr D.E HADJ-BOUSSAD.....	Maitre de conférences	U.B.....	Examineur
Mr A. AOUABED.....	Maitre assistant	U.B.....	Invité
Mr M.W NACEUR.....	Charge de cours	U.B.....	Rapporteur

Avant - propos

Le présent travail a été effectué au laboratoire de traitement des eaux de l'Institut de Chimie Industrielle, sous la direction de Monsieur **M.W NACEUR**, chargé de cours à l'Université de Blida.

Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour les conseils dont - il m'a fait bénéficier et qui m'a constamment soutenu au cours de la préparation de cette thèse par ses conseils, surtout ses qualités humaines. Aussi, puisse t-il trouver ici un témoignage de l'amitié que j'ai pour lui et ma profonde reconnaissance pour tout ce qu'il m'a appris et ce que je n'ai pas pu retenir.

Que Monsieur le professeur **R.KERBACHI** trouve ici mes plus sincères remerciements de m'avoir fait bénéficier de sa compétence pour juger ce travail et pour l'honneur qu'il me fait de présider le Jury de cette thèse.

Je remercie vivement **M^{me} F.BENTAHAR**, maître de conférences à U.S.T.H.B, qui m'a honoré par sa présence dans la commission d'examen.

Je remercie Messieurs, **H.KHALAF** ; **A.KELIL** ; **D.HADJ BOUSSAD**, maîtres de conférences à l'U.B d'avoir bien voulu accepter de faire partie de mon Jury de thèse.

Que Monsieur **A.AOUABED**, chef de département de génie de l'environnement de l'institut de chimie industrielle, université de Blida, trouve ici ma reconnaissance pour l'intérêt qu'il a montré à l'égard de ce travail et pour toutes ses prouesses techniques.

Je remercie également tous les collègues au sein et hors le laboratoire et tout particulièrement **R.DAHMOUCHE**, **Benaïssa** et **Raouf** pour leur collaboration technique.

En fin, je présente mes remerciements à l'équipe d'E.L.I.S de Médès, en particulier **Abdelatif** qui a assuré la frappe de ce document.

RÉSUMÉ

Le présent travail concerne, l'application de la micro-ultrafiltration à la réduction des acides humiques susceptibles d'être contenues dans les eaux de surface.

Pour ce faire, une unité expérimentale de micro-ultrafiltration a été réalisée.

Les performances de la technique utilisée, sont évaluées par mesure du flux de perméat et le taux de rétention des acides humiques.

L'examen du transport d'une eau distillée à travers deux membranes minérales en oxyde de Zirconium a été envisagé.

Par ailleurs, la pression transmembranaire, la vitesse tangentielle et le type de membrane ont servi à préciser les performances de la séparation des acides humiques par micro-ultrafiltration.

Les résultats obtenus montrent que le colmatage est le principal obstacle pour l'application de la Microfiltration, suite aux chutes importantes du flux de perméat observées.

L'association d'un prétraitement de Coagulation-Floculation en boucle des acides humiques à une Microfiltration a permis de limiter considérablement le colmatage causé par les acides humiques.

ABSTRACT

The objective of this study is to reduce the humic acids susceptible to be contained in surface waters using micro-ultrafiltration technic.

To do this, a micro-ultrafiltration pilot has been realized.

The efficiency of this technic is evaluated by measure of flux and retention of humic acids.

First, The transport of distilled water through an oxide zirconium membrane was examined.

Then, the transmembraner pressure, tangential velocity and the type of membrane allowed the precision of separation performances of humic acids by micro-ultrafiltration.

The study shows that :

The fouling phenomena is the principal obstacle to use the micro-ultrafiltration because it cause important reduce in the permeation rate through a membrane.

The fouling is considerably decreased with coagulation pretreatment- microfiltration.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
-----------------------------	---

PARTIE A

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE 1 : GENERALITES SUR LA MICRO-ULTRAFILTRATION

1.1	Définitions	3
1.2	Principe de la micro-ultrafiltration.....	4
	1.2.1 Seuil de coupure.....	4
	1.2.2 Taux de rétention.....	5
1.3	Le membranes de micro-ultrafiltration	7
	1.3.1 Structure des membranes de micro-ultrafiltration.....	7
	• Les membranes symétriques.....	7
	• Les membranes asymétriques.....	7
	• Les membranes composites.....	8
1.4	Critères de choix des membranes.....	8
	1.4.1 Taille des pores.....	8
	1.4.2 Résistance chimique et thermique.....	8
	1.4.3 Résistance mécanique.....	8
	1.4.4 flux de filtrat.....	8
	1.4.5 Durée de vie.....	9
	1.4.6 Coût.....	9
1.5	Modules et systèmes de micro-ultrafiltration	9
	1.5.1 Modules.....	9
	• Modules tubulaires.....	9
	• Modules plans	9
	• Modules à fibres creuses.....	9
	• Modules spirales.....	10
	1.5.2 Systèmes de micro-ultrafiltration.....	10
1.6	Mécanismes de transfert de matière.....	12
	1.6.1 Position du problème.....	12
	1.6.2 Mécanisme du type capillaire.....	12
	• Flux de solvant.....	12
	• Flux de soluté.....	13
	1.6.3 Mécanisme du type diffusionnel.....	15
	1.6.3.1 Polarisation de concentration de molécules.....	15
	• Polarisation primaire : modèle du film	15
	• Polarisation secondaire : modèle du gel.....	17

	• Modèle osmotique.....	18
	<i>1.6.4 Modèle des résistances en série.....</i>	19
I.7	Application des lois classiques de filtration pour la modélisation du colmatage.....	19
	<i>1.7.1 Moyens de lutte contre le colmatage.....</i>	22
	<i>1.7.1.1 Décolmatage physique.....</i>	22
	<i>1.7.1.2 Décolmatage chimique.....</i>	23
I.8	Influence des conditions opératoires.....	23
	<i>1.8.1 La Température.....</i>	23
	<i>1.8.2 La pression.....</i>	24
	<i>1.8.3 Le régime d'écoulement.....</i>	24
	<i>1.8.4 La concentration.....</i>	24

CHAPITRE II : LES SUBSTANCES HUMIQUES

II.1	Introduction.....	25
II.2	Procédés d'humification.....	25
II.3	Structures et propriétés des substances humiques.....	27
II.4	Problèmes et effets posés par la présence des substances humiques.....	31
	<i>II.4.1 Réactions de complexation avec les ions métalliques.....</i>	31
	<i>II.4.2 Séquestration des substances organiques.....</i>	32
	<i>II.4.3 Formation de Trihalométhanes.....</i>	32
II.5	Procédés de traitement.....	33
	<i>II.5.1 Oxydation par le chlore ou l'ozone.....</i>	34
	<i>II.5.2 Adsorption sur charbon actif.....</i>	35
	<i>II.5.3 Coagulation - floculation - Filtration.....</i>	35
	<i>II.5.4 La micro - ultrafiltration.....</i>	37

PARTIE B PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III : METHODE ET TECHNIQUE EXPERIMENTALES

III.1	Unité expérimentale.....	39
III.2	Caractéristiques des membranes testées.....	42
III.3	Fluides d'alimentation.....	44
	<i>III.3.1 Solution d'acides humiques.....</i>	44
III.4	Méthode d'analyse.....	44
III.5	La courbe d'étalonnage.....	44
III.6	Essais de Coagulation - Floculation.....	45
III.7	Couplage Floculation - Microfiltration.....	45
III.8	Expression des résultats.....	46
	<i>III.8.1 Flux de perméat.....</i>	46
	<i>III.8.2 Taux de rétention.....</i>	46

**CHAPITRE IV : COMPORTEMENT DES MEMBRANES MINERALES
VIS A VIS L'EAU DISTILLEE**

IV.1	Evolution du flux de perméat.....	47
IV.2	Influence de la pression	50
IV.3	Influence de la vitesse tangentielle	50
IV.4	Influence de la Température.....	52
IV.5	Perméabilités des membranes testées.....	54
IV.6	Conclusion.....	56

**CHAPITRE V : MICRO-ULTRAFILTRATION D'UNE SOLUTION
D'ACIDES HUMIQUES**

V.1	Etude du Nettoyage des membranes	57
V.2	Influence des conditions opératoires.....	60
	<i>V.2.1 Influence du temps de filtration</i>	<i>60</i>
	• Flux de perméat.....	60
	• Taux de rétention	66
	<i>V.2.2 Influence de la pression transmembranaire.....</i>	<i>67</i>
	<i>V.2.3 Influence de la vitesse tangentielle.....</i>	<i>69</i>
	• Flux de perméat	69
	• Taux de rétention.....	70
V.3	Conclusion.....	74

CHAPITRE VI : PRETRAITEMENT COAGULATION-MICROFILTRATION

VI.1	Optimisation de la concentration en coagulant.....	76
VI.2	Suggestions sur les mécanismes de la coagulation - floculation des acides humiques.....	78
VI.3	Coagulation - Floculation - Microfiltration des acides humiques.....	81
	<i>VI.3.1 Influence du temps de filtration</i>	<i>81</i>
	<i>VI.3.2 Influence de la concentration du coagulant.....</i>	<i>86</i>
	<i>VI.3.3 Influence de la pression transmembranaire.....</i>	<i>87</i>
	<i>VI.3.4 Application du modèle des résistances en série.....</i>	<i>90</i>
VI.4	Conclusion	93
	CONCLUSION GENERALE.....	94

ANNEXE

NOMENCLATURE

LISTE DES FIGURES

LISTE DES TABLEAUX

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

INTRODUCTION

INTRODUCTION

La plupart des eaux naturelles contiennent des matières organiques dont les substances humiques, composées principalement d'acides humiques et fulviques, occupent une très grande part. Ces substances donnent à l'eau une coloration Jaune-brun et possèdent des propriétés d'échangeurs d'ions et des propriétés complexantes. Ce sont un véhicule pour la plus part des substances toxiques (métaux lourds, pesticides).

La présence des substances humiques dans les eaux naturelles conduit, après chloration, à la formation des haloformes et des composés chlorés divers ayant une action néfaste sur la santé publique. De nombreux travaux se penchent sur l'élimination de ces composés.

Une des grandes nouveautés technologiques dans le domaine du traitement des eaux à potabiliser vise à remplacer la phase de clarification classique, l'utilisation de matériaux adsorbants (charbon actif) et la désinfection par le chlore, par des procédés de séparation membranaire fiables et facilement automatisables. Parmi ces procédés membranaires, la micro-ultrafiltration a très récemment, fait ses preuves pour la purification des eaux. Choisir le procédé de micro-ultrafiltration permet d'éliminer tous les traitements d'affinages annexes qui sont souvent nécessaires en filtration classique. Ce choix est devenu réalisable après le développement d'une nouvelle génération de membranes caractérisées par une excellente résistance physico-chimique et dont la configuration permet à la filtration d'être tangentielle; ce qui a pour but entre autres de compacter les installations et de limiter le colmatage par rapport à la filtration sur gâteau.

L'utilisation des membranes minérales de micro-ultrafiltration comporte d'autres avantages vis à vis des filtres en profondeur (structure rigide, récupération possible des solutés retenus, pas de développement bactérien). Néanmoins, il reste

plusieurs problèmes à résoudre et à maîtriser avant l'installation d'une unité de micro-ultrafiltration (caractérisation des membranes, le colmatage et moyens de lutte etc...).

L'objectif de ce travail a porté donc, sur la réduction des acides humiques par micro-ultrafiltration:

La première partie consiste à étudier le comportement des membranes minérales vis à vis d'une eau distillée afin de mettre en évidence la validité des lois d'écoulement et les interactions (solvant - membrane).

La deuxième partie consiste à micro-ultrafiltrer une solution d'acides humiques en étudiant l'effet des conditions opératoires (pression, vitesse tangentielle) sur les performances de l'opération de séparation (flux de perméat, taux de rétention).

La troisième partie a été consacrée à l'étude de l'effet d'un prétraitement de coagulation-floculation de la solution d'acides humiques sur l'efficacité de la microfiltration après une optimisation des paramètres fondamentaux de la coagulation (pH, concentration du coagulant).

PARTIE A

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

GENERALITES

SUR

LA MICRO-ULTRAFILTRATION

I. 1 / DEFINITIONS :

La micro-ultrafiltration est un procédé de séparation de phases (liquide / liquide ou liquide / solide), sous l'effet d'un gradient de pression par l'intermédiaire d'une membrane microporeuse, qui, par effet de tamisage, ne retient que les particules ou les macromolécules de taille supérieure au seuil de coupure «cut-off» [1].

La taille des pores et des particules déterminent donc les caractéristiques de séparation. La partie non filtrée s'appelle rétentat (concentrat) et contient les constituants à éliminer ou à valoriser, la partie filtrée s'appelle perméat (filtrat) et contient tous les constituants dont la taille est inférieure à celle des pores de la membrane.

Le domaine d'utilisation de la micro-ultrafiltration est décrit sur la figure ci-dessous:

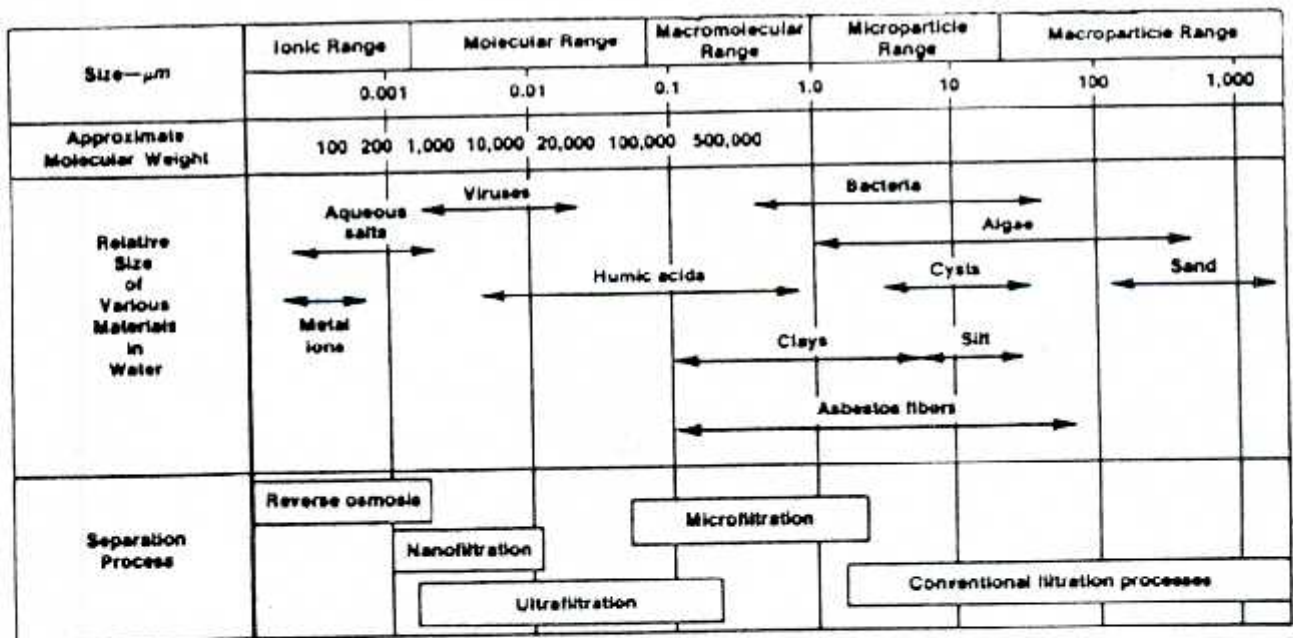


Figure (I.1) : Domaines d'efficacité des procédés de séparation en fonction de la taille des particules [2].

1.2 / PRINCIPE DE LA MICRO -ULTRAFILTRATION :

Ces procédés sont fondés sur le transfert partiel d'un mélange à travers une membrane; la force motrice qui provoque le transfert de matière est simplement une différence de pression entre les deux compartiments, séparés par une paroi semi-perméable [3].

La micro-ultrafiltration tangentielle se distingue de la micro-ultrafiltration frontale par le fait que le fluide à traiter est soumis à une contrainte de cisaillement au voisinage de la paroi de la membrane, ce qui minimise à ce niveau l'accumulation des espèces retenues.

La figure (1.2) illustre le principe de la micro-ultrafiltration tangentielle.

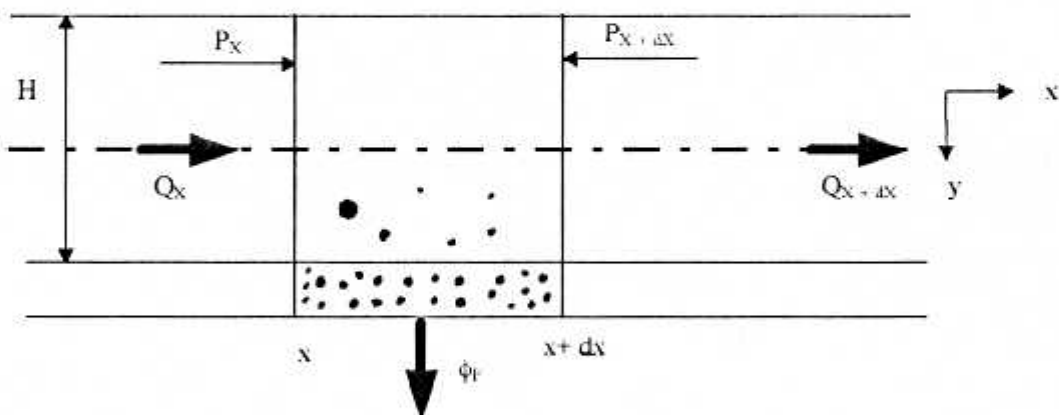


Figure (1.2) : Schéma du principe de la micro-ultrafiltration tangentielle [4].

1.2.1 / Seuil de coupure :

La sélectivité d'une membrane de micro-ultrafiltration est caractérisée par son seuil de coupure; celui-ci est défini comme étant la masse des macromolécules ou particules arrêtées par la membrane.

Du fait de la plasticité de certaines macro-molécules, l'hétérogénéité des dimensions et la forme des espèces ainsi que des pores de la membrane, le seuil de coupure est loin d'être nettement défini ; il convient de définir une zone de coupure [5,6].

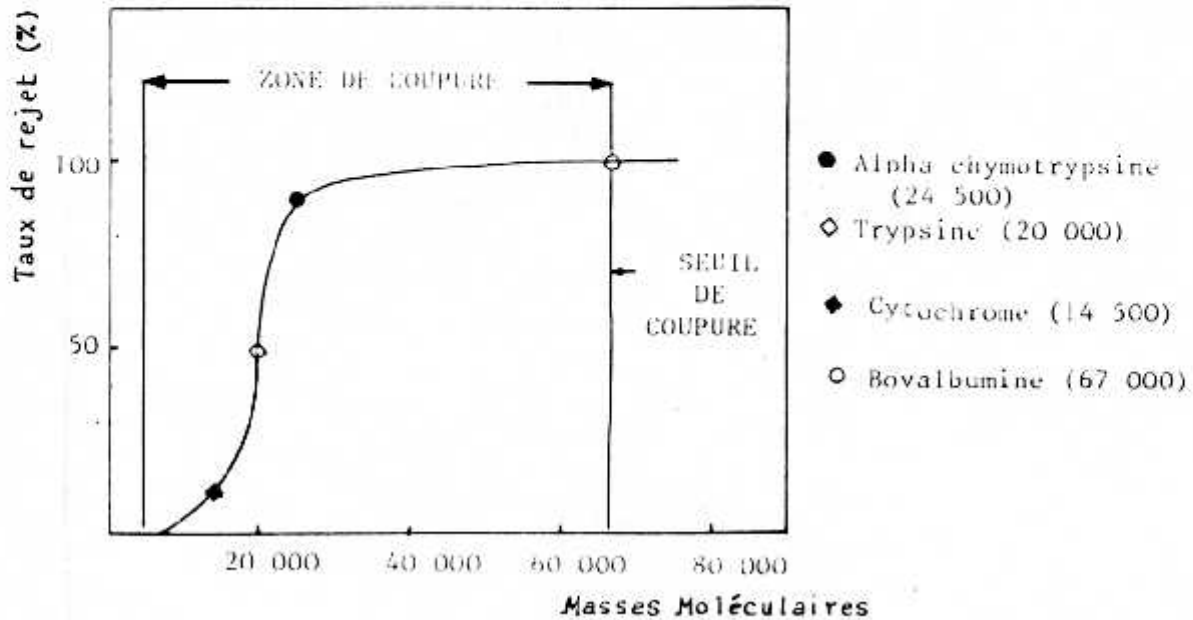


Figure (1.3) : Zone et seuil de coupure (membrane pellicon PSED 250.000) [5]

1. 2. 2 / Taux de rétention :

Le paramètre important pour caractériser la séparation et la sélectivité d'une membrane par rapport à une espèce donnée est le taux de rétention R [7]. Ce taux relie les concentrations du soluté dans la solution initiale à celle dans le perméat par la relation suivante:

$$R(\%) = (1 - C_p / C_o) * 100 \quad (1.1)$$

où C_o : la concentration du soluté dans la solution de départ.

C_p : La concentration du soluté dans le perméat.

La concentration du soluté dans le perméat peut-être reliée à celle dans la solution de départ par la relation :

$$C_p = \sigma.C_o \quad (1.2)$$

où σ : Représente la fraction des pores laissant passer le soluté.

$$R(\%) = (1 - \sigma) * 100 \quad (1.3)$$

Malgré que l'expression du taux de rétention est exprimé en fonction de la fraction superficielle (σ) des pores laissant passer le soluté, elle ne fait pas ressortir l'effet de certains paramètres importants (pression, vitesse tangentielle etc...). D'après plusieurs auteurs [5,8], il n'existe pas de règle générale pour exprimer les variations du taux de rétention en fonction des paramètres opératoires.

Toutefois dans certains cas le taux de rétention varie avec la pression et la vitesse tangentielle; en effet, il augmente avec l'augmentation de la vitesse tangentielle et diminue lorsque la pression augmente (figure (1.4)), cela peut s'expliquer par une déformation élastique de la membrane avec augmentation du diamètre de pore (cas des membranes organiques) où bien par une déformation des macro-molécules de soluté qui peuvent alors passer à travers des pores plus petits [5].

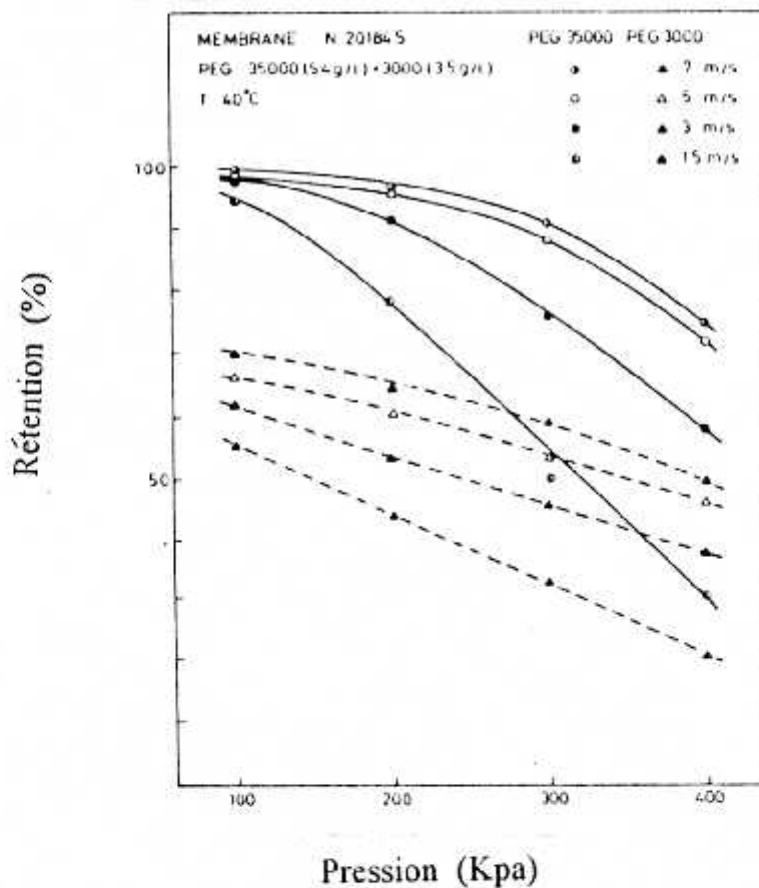


Figure (1.4) : Influence des conditions opératoires sur le taux de rétention [8].

1.3 / LES MEMBRANES DE MICRO-ULTRAFILTRATION:

La première génération de membranes est celle en acétate de cellulose. Elles sont pratiquement abandonnées à cause de leur résistance limitée vis à vis de la température (50°C), du pH (3 à 4) et des agents oxydants et microbiologiques [9].

Les membranes de seconde génération sont constituées à partir de polymères de synthèse. Ceux ci présentent une meilleure résistance aux températures (75-80°C) et au pH (2 à 12) mais une mauvaise résistance aux agents oxydants [10]. La troisième génération introduite sur le marché à la fin des années 70 est de nature minérale, caractérisée par une grande stabilité thermique (400°C), mécanique (40 bar) et physico-chimique (toute échelle de pH).

1.3.1 / Structure des membranes de micro-ultrafiltration :

Les membranes de micro-ultrafiltration sont classées en trois catégories:

- **Les membranes symétriques:**

Ces membranes sont constituées d'une seule couche d'épaisseur inférieure à 10 µm et présentent une porosité homogène sur toute la surface. Ces membranes ont une perméabilité relativement faible.

- **Les membranes asymétriques:**

Les membranes asymétriques sont les plus utilisées pour les techniques de micro-ultrafiltration [11], élaborées par **LOEB** et **SOURIRAJAN** [9] vers les années soixante à partir d'acétate de cellulose, elles sont constituées de deux couches superposées:

- ♦ Une couche de 100 à 200 µm d'épaisseur de texture relativement poreuse qui joue le rôle de support.
- ♦ Une couche filtrante de très fine épaisseur de 0.1 à 1.5 µm.

Le principal avantage d'une structure asymétrique réside dans le fait que les particules à séparer ne sont pas retenues à l'intérieur des pores de la membrane, contrairement aux structures symétriques qui favorisent le colmatage dû à l'accumulation des espèces à éliminer à l'intérieur de la membrane.

- **Les membranes composites :**

Les membranes composites sont le plus souvent à base d'oxyde métallique.

Ces membranes sont très résistantes sur le plan mécanique et très bien liées au support macroporeux, ce qui permet l'utilisation du décolmatage par flux inverse. La grande perméabilité de l'ensemble couche filtrante-support permet d'obtenir avec ces membranes des flux de filtrat très élevés.

I. 4 / CRITERES DE CHOIX DES MEMBRANES :

Plusieurs critères doivent-être considérés pour le choix d'une membrane de micro-ultrafiltration [12,13]:

I. 4. 1 / Taille des pores :

La membrane doit assurer la qualité du filtrat désiré.

I. 4. 2 / Résistance chimique et thermique :

La membrane doit avoir une bonne résistance chimique et thermique pour permettre d'envisager les possibilités d'une régénération chimique et d'une stérilisation thermique.

I. 4. 3 / Résistance mécanique :

La membrane doit pouvoir supporter les pressions imposées, et cela sans qu'il y ait déformabilité des pores, ni pli du milieu filtrant.

Cette résistance doit aussi permettre les lavages à contre-courant.

I. 4. 4 / Flux de filtrat :

Le flux de filtrat est un facteur déterminant pour le choix de la membrane, il est fonction des critères cités précédemment ainsi que la solution à filtrer.

1. 4. 5 / Durée de vie :

La durée de vie d'une membrane dépend de ses caractéristiques et de son mode d'utilisation.

La perméabilité de la membrane diminue au cours de son utilisation à cause du colmatage.

Sa sélectivité diminue au cours du temps par dégradation lente de la membrane.

1. 4. 6 / Coût :

C'est le critère décisif final.

1. 5 / MODULES ET SYSTEMES DE MICRO-ULTRAFILTRATION :

1. 5. 1 / Modules :

Les membranes sont montées dans des supports appelés modules.

Actuellement, il existe quatre types de modules [14,15].

- **Modules Tubulaires :**

Les modules tubulaires sont les plus utilisés dans les procédés membranaires, une ou plusieurs membranes sont suspendues dans un porte - membrane pour former un module unitaire. Cet assemblage permet une grande surface d'échange et donc une grande surface de perméation [16].

- **Modules plans :**

La conception de ces modules est dérivée de celle des filtres presses.

L'avantage de ces modules est leur démontage facile et leur résistance à de grandes pressions comparés aux fibres creuses et aux modules tubulaires [16].

- **Modules à fibres creuses :**

L'avantage de la géométrie de la fibre creuse est de permettre la conception de modules très compacts. Ces modules n'ont pas de support de membranes, les filtres étant auto-supportés d'où l'avantage d'être peu coûteux et faciles à réaliser [10].

• **Modules spirales :**

Les membranes planes sont enroulées autour d'un tube perforé et creux .

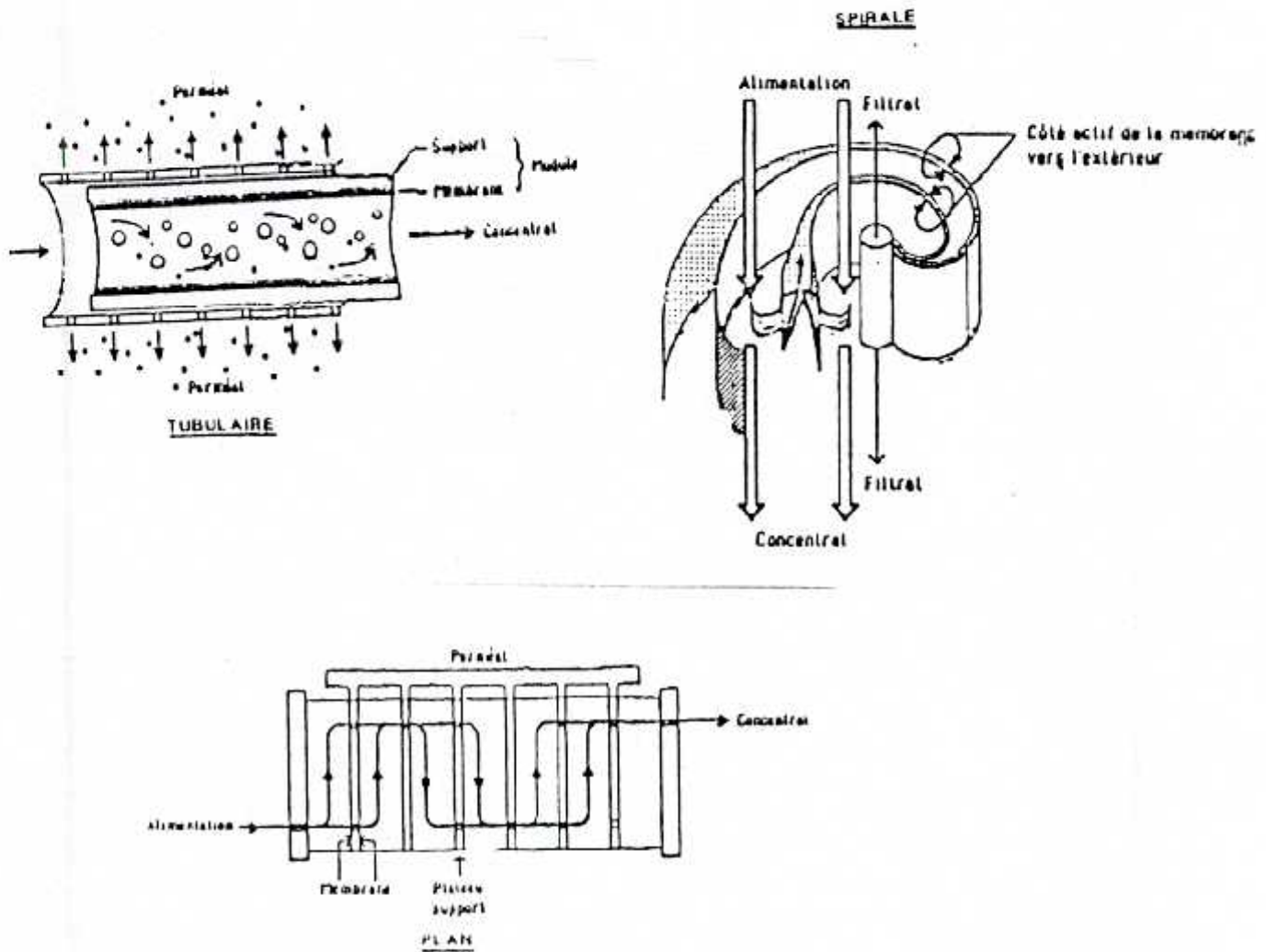
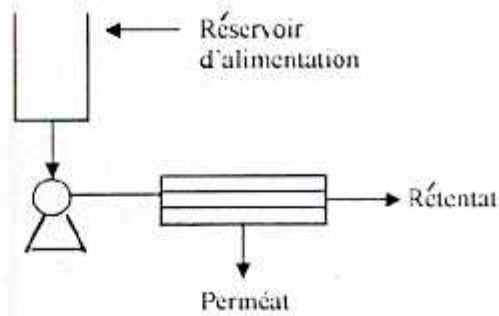


Figure (1.5) : Les différentes configurations des modules de filtration [17].

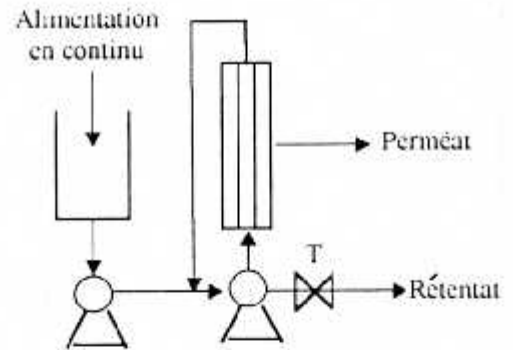
1.5.2 / Systèmes de micro-ultrafiltration :

L'insertion des modules de micro-ultrafiltration s'effectue dans des systèmes pouvant fonctionner en discontinu ou en continu.

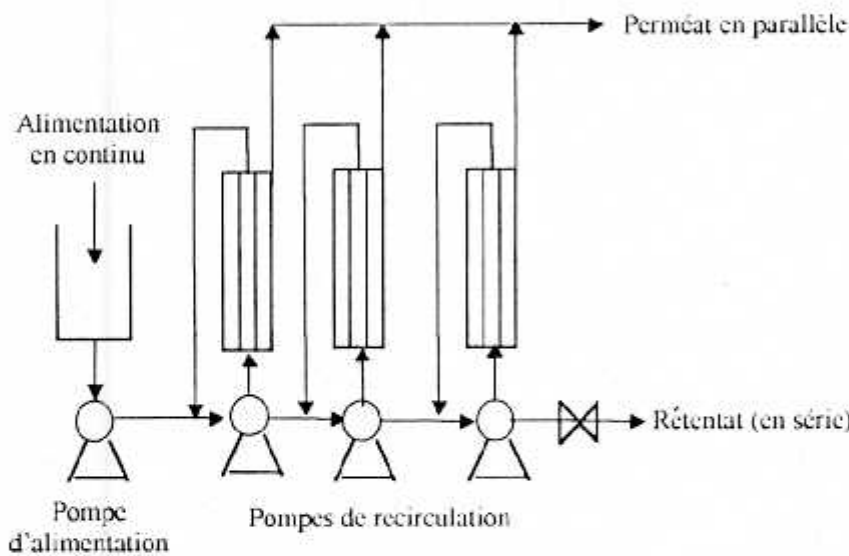
Le système discontinu convient pour les petites unités ayant à traiter des solutions diluées ou concentrées et le système en continu convient pour les grandes unités en évitant des stockages importants [18]. La figure (1.6) regroupe les différentes configurations possibles.



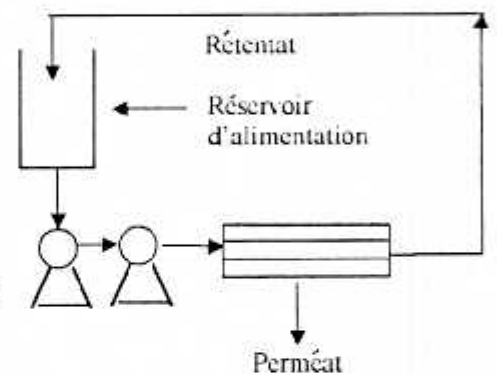
1. Simple passe



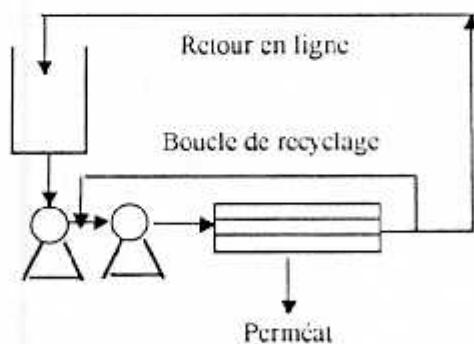
2. Dispositif en continu à un étage



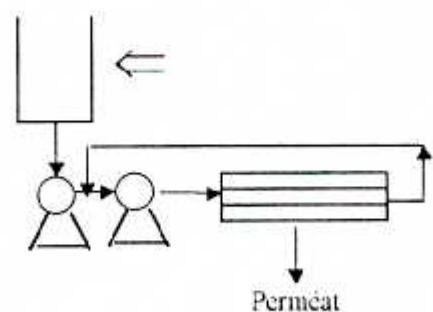
3. Dispositif en continu multi-étages



4. Batch avec recirculation totale en amont du réservoir d'alimentation



5. Batch avec recirculation partielle



6. Batch avec recirculation totale en amont du module d'U-F.

Figure (1. 6) : Les divers dispositifs de mise en oeuvre de la micro-ultrafiltration [18,19].

I. 6 / MECANISMES DE TRANSFERT DE MATIERE:

I. 6.1 / Position du problème :

La mise en marche d'une opération de micro-ultrafiltration donne naissance à des résistances supplémentaires qui viennent s'ajouter à la résistance de la membrane. L'augmentation de la résistance à l'écoulement lors de l'ultrafiltration des solutions macromoléculaires est attribuée aux facteurs suivants [20,21,22]:

- Interactions membranes - solutés.
- La pression osmotique qui est une conséquence de la polarisation de concentration.
- La formation d'un gel à la surface de la membrane.

L'association de ces facteurs provoque un colmatage du milieu filtrant. Ce colmatage se traduit par le déclin du flux de perméat en fonction du temps.

La nature et l'importance du colmatage sont fortement influencées par la nature chimique de la membrane, de la solution à traiter (pH, configuration moléculaire, charge et solubilité des solutés) et leurs interactions mutuelles ainsi que les conditions opératoires. Les interactions soluté-membrane se traduisent dans la majorité des cas par adsorption physique ou chimique [20,21].

Malgré la complexité de ces phénomènes, plusieurs modèles ont été avancés à fin de décrire les transferts de masse à travers les membranes et expliquer le mécanisme de la sélectivité, bien que l'importance de la composition du milieu filtrant (membrane) ne soit pas bien définie [15,22,23].

I. 6. 2 / Mécanisme du type capillaire :

- **Flux de solvant :**

Comme en filtration le flux traversant la membrane obéit à la loi de **DARCY** :

$$J = B \cdot (\Delta P / \mu) \quad (I. 4)$$

avec J : Flux de solvant.
 B : Perméabilité de la membrane.
 ΔP : La pression transmembranaire.
 μ : Viscosité dynamique.

Dans une situation idéale où les pores ont une taille régulière (capillaires cylindriques), uniformément distribués dans la membrane, la meilleure approche pour la description de l'écoulement d'un fluide à travers un milieu microporeux est la loi de **H. POISEUILLE** [24] :

$$J = \frac{\varepsilon \cdot r^2}{8 \cdot \mu \cdot \xi} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta x} \quad (1.5)$$

avec :

$$B = \frac{\varepsilon \cdot r^2}{8 \cdot \Delta x \cdot \xi} \quad (1.6)$$

ε : Porosité.

r : Rayon du capillaire.

Δx : Epaisseur active de la membrane.

ξ : Facteur de tortuosité des pores.

• **Flux de soluté :**

Le flux de soluté est lié au flux de solvant J par la relation :

$$J_s = J \cdot C_p \quad (1.7)$$

où encore $J_s = \sigma \cdot J \cdot C_0 \quad (1.8)$

Soit $J_s = \sigma \cdot C_0 \cdot (K/\mu) \cdot (\Delta P / \Delta x) \quad (1.9)$

avec $K = \varepsilon \cdot r^2 / 8 \cdot \xi$

C_0 : Concentration du soluté dans la solution de départ.

Le flux est directement proportionnel à la pression appliquée, inversement proportionnel à la viscosité du fluide.

Plusieurs travaux [25,26] ont révélé qu'il existe une valeur de pression au delà de laquelle le flux demeure constant, cette valeur correspond au flux limite et elle est fonction des conditions opératoires (concentration de la solution, vitesse de recirculation, température, etc...) et des caractéristiques de la membrane.

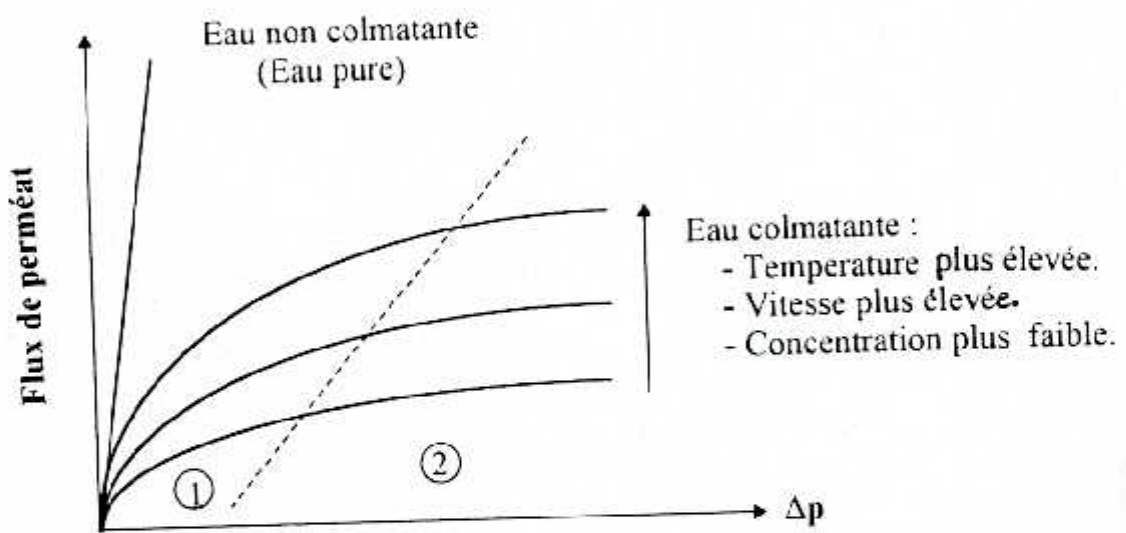


Figure (1.7) : Zones de contrôle du flux de perméat [27]:

- (1) Par la pression
- (2) Par transfert de masse

1. 6. 3 / Mécanisme du type diffusionnel :

1. 6.3. 1 / Polarisation de concentration de molécules :

Les macromolécules qui sont amenées vers la surface de la membrane par le mouvement du solvant ont tendance à s'y accumuler. Cette accumulation de soluté résulte de deux phénomènes antagonistes [28 , 29]:

- Un mouvement de convection dû aux flux transmembranaires sous l'effet du gradient de pression, qui entraîne les macro-molécules de soluté de la veine fluide vers la membrane.
- Un mouvement de diffusion sous l'effet de la concentration qui ramène les macro-molécules de la paroi membranaire vers la veine fluide.

♦ **Polarisation primaire : modèle du film:**

Lorsqu'un fluide s'écoule parallèlement à une paroi poreuse et lorsque le transfert de masse contrôle le flux de perméat, il faut tenir compte du profil de concentration créé.

Ce modèle suppose la formation au voisinage de la membrane d'une couche de soluté d'épaisseur (δ) faible dans laquelle la concentration du soluté passe de C_o à C_m .

En régime permanent, cette couche est en équilibre dynamique, ce qui veut dire que le flux convectif est équilibré par le flux diffusif [29 , 30 , 31] :

$$J \cdot C = - D \cdot (dC / dx) \quad (1 . 10)$$

$$\text{avec : } x = 0 ; C = C_o$$

$$x = \delta ; C = C_{pol}$$

L'intégration de cette équation donne:

$$J = k \cdot \ln \left[\frac{(C_{pol} - C_p)}{(C_o - C_p)} \right] \quad (1 . 11)$$

Si le soluté traverse en partie la membrane.

$$J = k \cdot \ln \cdot C_{pol} / C_0 \quad (I. 12)$$

Si le soluté est complètement retenu.

avec $k = (D / \delta)$

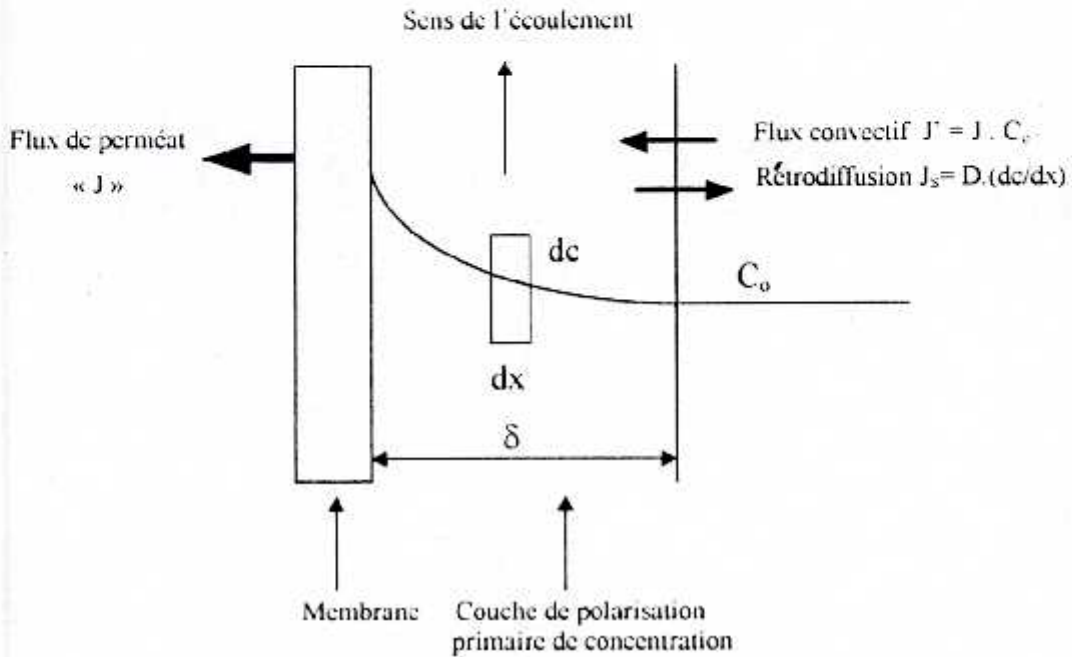


Figure (I. 8) : Polarisation primaire de concentration [32].

Il faut remarquer que le coefficient de transfert de masse « k » va dépendre essentiellement de l'épaisseur de la couche de polarisation.

Des relations empiriques permettent de relier le coefficient de transfert de masse à d'autres paramètres du système [33]:

*** En régime Turbulent :**

$$Sh = a \cdot Re^m \cdot Sc^n \quad (I. 13)$$

*** En régime laminaire :**

$$Sh = a \cdot [Re \cdot (d_h / L)]^m \cdot Sc^n \quad (I. 14)$$

où $Sh = (k \cdot d_h / D)$: Représente le nombre de **SHERWOOD**.

$R_e = (U \cdot d_h / \nu)$: Représente le nombre de **REYNOLDS**.

$S_c = (\nu / D)$: Représente le nombre de **SCHMIDT**.

♦ **Polarisation secondaire : Modèle du gel :**

Sous l'action d'une pression, et quand la concentration du soluté retenu par la membrane atteint sa valeur limite de solubilité dans la couche de polarisation, le flux de perméat atteint à son tour une valeur limite.

La solution à la surface de la membrane peut devenir si concentrée en macromolécules qu'il peut y avoir un phénomène de précipitation et formation d'un gel de concentration qui s'oppose au passage du fluide et provoque une résistance supplémentaire à celle de la membrane et de la couche de polarisation primaire.

C'est la polarisation secondaire de concentration de molécules ou gel [34].

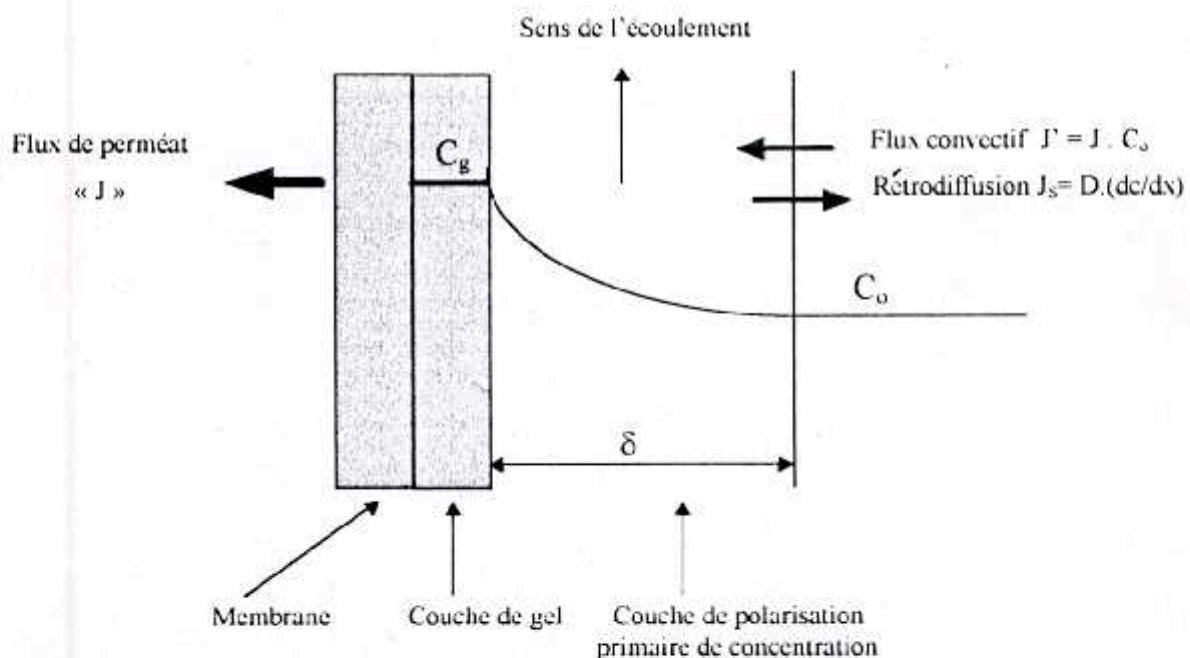


Figure (1.9) : Polarisation de concentration secondaire [32].

Ce modèle du gel correspond à un cas particulier du modèle du film.

où $C_{pol} = C_{gel}$; Le flux de perméat s'écrit donc :

$$J_{lim} = k \cdot Ln \cdot C_{gel} / C_o \quad (I. 15)$$

Pour un soluté complètement retenu.

$$J_{lim} = k \cdot Ln \cdot [(C_{gel} - C_p) / (C_o - C_p)] \quad (I. 16)$$

Pour un soluté partiellement retenu.

• **Modèle osmotique :**

Ce modèle suppose que le gradient de concentration de part et d'autre de la membrane devient suffisamment important, pour induire une différence de pression osmotique $\Delta\pi$ qui s'oppose à la pression appliquée ΔP [35].

Le flux s'exprime comme suit :

$$J = (\Delta P - \Delta\pi) / (\mu \cdot R_T) \quad (I. 17)$$

La pression osmotique est liée à la concentration du soluté à la surface de la membrane par la relation [23,36] :

$$\pi = R \cdot T \cdot C_{pol} (1 + a \cdot C_{pol} + b \cdot C_{pol}^2 + \dots) \quad (I. 18)$$

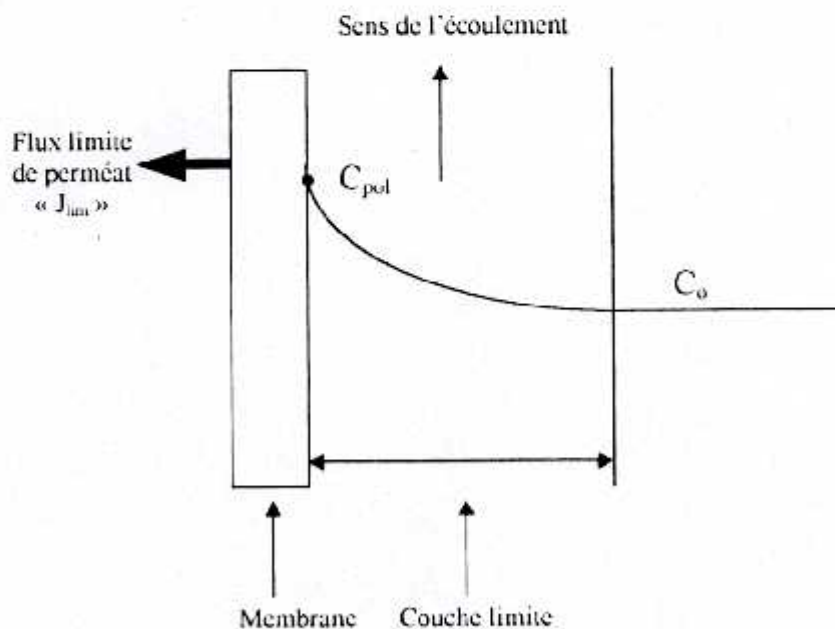


Figure (I. 10) : Modèle osmotique [37].

I. 6. 4 / modèle des résistances en série :

Il existe des modèles moins restrictifs que celui de **H.POISEUILLE** ou celui du film car ils sont applicables lorsque la polarisation est négligeable ou non.

Il s'agit d'une généralisation de la loi de **H.POISEUILLE** qui tient compte des phénomènes de polarisation , de colmatage et qui augmentent la résistance à l'écoulement:

$$J = (\Delta P_T / \mu R_T) \dots \dots \dots (I.19)$$

avec $R_T = R_1 + R_2$; $R_1 = R_m + R_{Col}$; $R_2 = R_{Pol} + R_{gel}$.

où R_m : Résistance de la membrane.

R_{Col} : Résistance due au colmatage.

R_{Pol} : Résistance due à la polarisation primaire.

R_{gel} : Résistance de gel (polarisation secondaire).

La résistance R_2 due à la polarisation ($R_{gel} + R_{pol}$) est fonction de la pression appliquée ΔP_T et des variables qui influencent les propriétés de transfert de masse du système.

La résistance R_1 due à la membrane et à son colmatage dépend des caractéristiques de la membrane représentées par sa perméabilité.

Néanmoins le modèle des résistances en série est limité du fait que certaines données doivent être déterminées expérimentalement, de plus il néglige l'effet de la pression osmotique du soluté.

I. 7 / APPLICATION DES LOIS CLASSIQUES DE FILTRATION POUR LA MODELISATION DU COLMATAGE :

De nombreuses tentatives ont été entreprises pour décrire le flux de perméat en fonction du temps, mais tous les modèles qui s'adaptent suffisamment bien au colmatage ne peuvent aider à expliquer le phénomène.

Il existe des modèles simples capables de prévoir le type de colmatage occasionné par la filtration d'un fluide [38,39]:

- a) Un blocage total de l'entrée des pores de la membrane par les particules : loi de blocage total (loi limite).
- b) Un blocage partiel de l'entrée des pores de la membrane : loi de blocage intermédiaire (loi normale).
- c) Une pénétration progressive des particules à l'intérieur des pores de la membrane: loi de blocage progressif des pores (loi standard) qui provoque souvent un colmatage irréversible.
- d) Un dépôt (ou gâteau) de particules à la surface de la membrane: loi de filtration sur gâteau, largement réversible.

La forme caractéristique de ces lois de blocage pour la filtration d'un fluide newtonien ou non à pression constante est :

$$(d^2t / dV^2) = k' (dt / dV)^n \quad (I.20)$$

où t : Temps de filtration.

V : Volume de perméat.

k' : Constante dépendant du flux initial de perméat (sauf pour la loi intermédiaire).

Le tableau qui suit résume pour chaque cas de blocage pour un fluide newtonien ou non, les caractéristiques « k' » et « n » de la formule générale (I.20) citée ci-dessus :

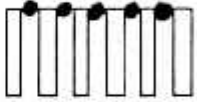
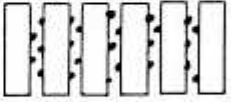
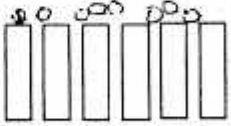
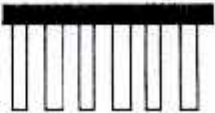
Lois de filtration	n	k'	Equation linéaire	Schéma
Loi limite: « colmatage total des pores »	2	$k' = K_b = V_{kr} \cdot \sigma'$	$Q_t = Q_o - K_b V$	
Loi standard: « colmatage progressif des pores »	3/2	$k' = K'_s$ $= (2C_v/L_p \cdot A_o) \cdot Q_o^{1/2}$	$(t/V) = (K_s \cdot t/2) + (1/Q_o)$	
Loi normale : « colmatage partiel des pores »	1	$k' = K_i = (\sigma'/A_o)$	$(1/Q) = K_i \cdot t + (1/Q_o)$	
Filtration sur gâteau	0	$k' = K_c$ $= \alpha \cdot \rho_l \cdot s / A \cdot R_o \cdot Q_o (1 - m_s)$	$(t/V) = (K_c \cdot V/2) + 1/Q_o$	

Tableau [1.1] : Représentation schématique des mécanismes de dépôts avec les lois de blocage à pression constante [38,39]

I. 7. 1 / Moyens de lutte contre le colmatage :

A fin de réduire le colmatage, un prétraitement peut se faire soit par modification :

- ◆ des propriétés physico-chimiques de la surface de la membrane (hydrophobicité, charges, sites actifs etc.).
- ◆ des caractéristiques de la solution à traiter par électrofiltration, coagulation, décantation, le charbon actif qui préadsorbe les matières organiques, l'ozone qui augmente la masse moléculaire des solutés (polymérisation), complexation [40,41,42].

Récemment l'importance des paramètres physico-chimiques intervenant dans les interactions entre le matériau membranaire et les constituants de la solution a été mise en évidence .

En effet, en déposant des polymères hydrophiles porteur de fonction ammonium quaternaire sur des membranes minérales **CARBOSEP**, ces dernières sont devenues plus sélectives pour le lysozyme que l'ovalbumine [43].

Très souvent des techniques de décolmatage physique ou chimique sont nécessaires.

I. 7. 1. 1 / Décolmatage physique :

Il existe plusieurs procédés physiques de décolmatage, mais ils ne sont pas applicables pour tous les types de membranes; parmi ces procédés [44,45].

- Erodage du dépôt colmatant à l'aide de boules de mousse ou d'abrasifs.
- Utilisation d'un régime pulsé pour les écoulements tangentiels (variation de débit et de pression).
- Bullage d'air.
- L'inversion du sens de circulation de l'alimentation avec coupure du perméat.

- Le contre lavage, qui est le procédé le plus utilisé et consiste à faire passer sous pression en mode séquentiel un liquide propre ou un gaz dans le sens opposé à celui de la filtration.

Lorsque la solution d'alimentation est très colmatante, toutes ces techniques deviennent inefficaces, il faut alors faire appel à des procédés chimiques de décolmatage.

1.7.1.2 / Décolmatage chimique :

Les agents chimiques peuvent être des oxydants, des complexants, des détergents, des enzymes et des dispersants [46].

Leur rôle est de dissoudre le dépôt ou de gonfler les pores de la membrane (cas des membranes organiques) pour éliminer les matériaux emprisonnés. Ils sont plus efficaces et plus coûteux que les procédés physiques, ils imposent l'arrêt des installations de filtration et peuvent avoir des interférences chimiques avec la membrane réduisant ainsi sa durée de vie. Ces procédures de décolmatage chimique dépendent de la nature de la membrane et du dépôt.

1.8 / INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES :

Le flux de perméat peut-être influencé par plusieurs paramètres qui sont : la température, la pression , le régime d'écoulement et la concentration de la solution d'alimentation.

1.8.1 / La température :

Une élévation de température peut provoquer tout aussi bien une perte qu'une hausse du flux de perméat, car si certains solutés sont plus solubles à température élevée d'autres ne le sont pas [47].

Il faut toutefois éviter de hautes températures qui risquent d'endommager la membrane et peuvent dénaturer le produit à filtrer.

1. 8. 2 / La pression :

Si le colmatage **et/ou** la polarisation de concentration sont négligeables, une augmentation du flux de perméat peut être occasionnée par une élévation de pression.

Ce flux diminue lorsque la polarisation est notable à haute pression et quand le colmatage est important, car le dépôt colmatant dans ce cas est comprimé et devient moins perméable au fluide d'alimentation à cause de l'augmentation de sa résistance hydraulique.

1. 8. 3 / Le régime d'écoulement :

Le régime d'écoulement a un rapport direct avec le cisaillement à la surface de la membrane, selon qu'il soit laminaire, transitoire ou turbulent. Le cisaillement permet de réduire l'épaisseur des dépôts à la surface de la membrane et donc diminuer la résistance à l'écoulement.

1. 8. 4 / La concentration :

Le changement de propriétés physiques de la solution peut favoriser les phénomènes de colmatage et de polarisation de concentration. En ayant une grande concentration, les propriétés physiques qui peuvent changer sont :

- La viscosité (augmentation).
- La densité (augmentation).
- La diffusivité (diminution).

II.1 / INTRODUCTION :

Parmi les composés organiques naturels de type macromoléculaire présents dans les eaux superficielles, les substances humiques constituent la fraction la plus importante, en moyenne 30 à 50 % du carbone Organique dissous et parfois 90 % dans certaines eaux très colorées [48]. Les concentrations en substances humiques fréquemment rencontrées varient entre 5 et 30 milligrammes par litre d'eau selon les saisons [49].

Ces substances humiques peuvent s'associer avec:

- Les substances organiques (alcanes, phtalates, pesticides ...) [50].
- De nombreux métaux lourds [51].

Elles sont jugées responsables de la coloration jaune-brune de l'eau et peuvent être toxiques et engendrer la dégradation des propriétés organo-leptiques de l'eau.

Ces matières organiques se forment lors de l'humification des végétaux (lignine, cellulose) et des protéines.

L'activité microbienne est très importante lors de la formation des substances humiques [52].

II.2 PROCEDES D'HUMIFICATION :

La dégradation biologique de la matière organique (végétaux, animaux) donne naissance d'une part à des éléments minéraux et d'autre part à des composés colloïdaux (complexes humiques) qui sont relativement stables.

Plusieurs schémas réactionnels de dégradation conduisant aux substances humiques ont été proposés [53,54]:

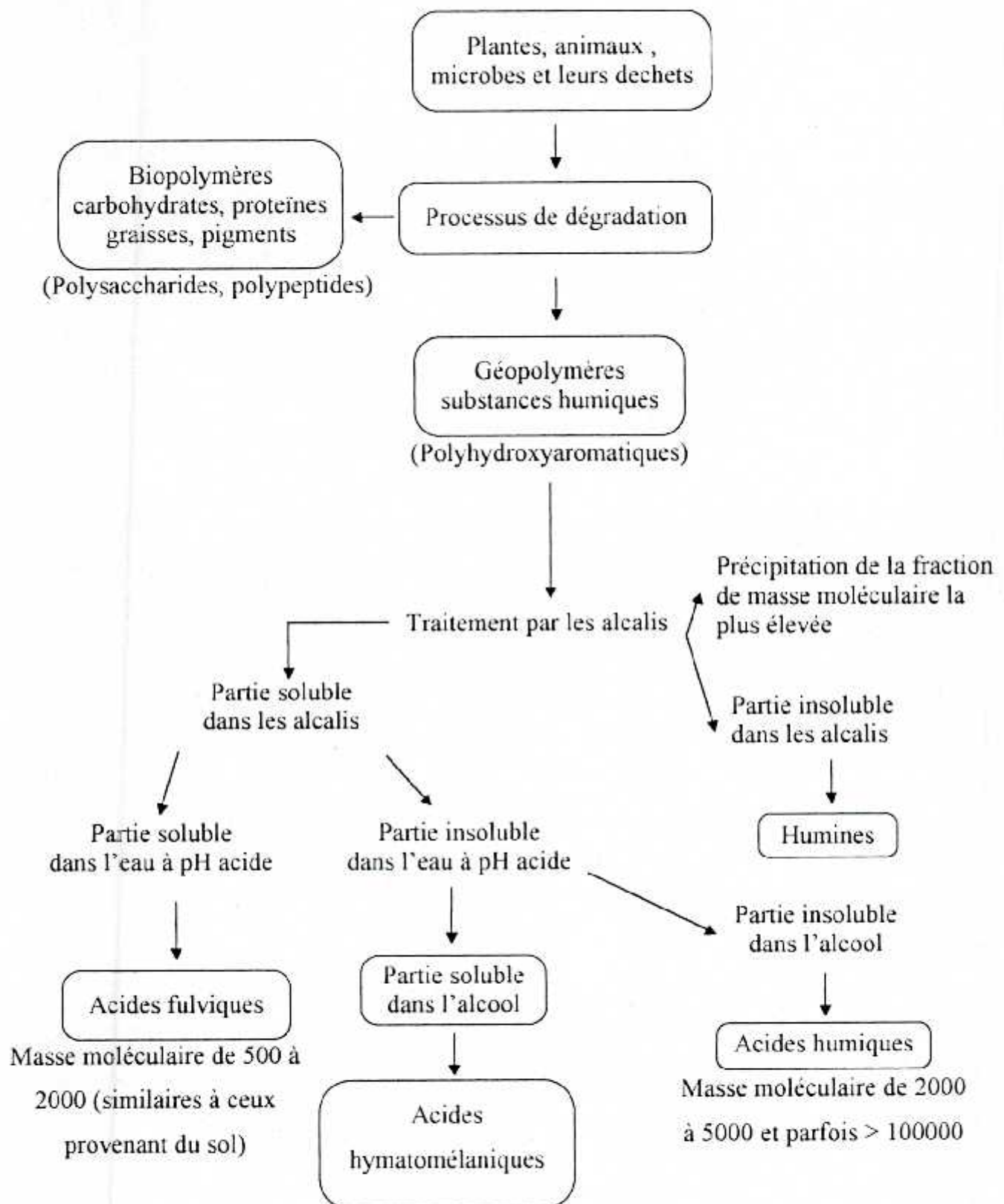


Figure II.1 : *Origine et fractionnement des substances humiques [54].*

II. 3 / STRUCTURES ET PROPRIETES DES SUBSTANCES HUMIQUES :

Afin d'étudier la structure des acides humiques, des techniques analytiques telles que l'infra-rouge, les rayons X, l'analyse élémentaire, l'U.V ont été utilisées. Ces substances humiques seraient des copolymères tridimensionnels, dont la structure et formule chimique ne sont pas encore bien définies .

Des modèles proposés par **CHRISTMAN**, **STEVENSON**, pour les acides humiques (Figure (II.3)) et par **SCHNITZER** pour les acides fulviques (Figure (II.2)) montrent que ces substances ont des structures polyaromatiques, substituées par des groupements hydroxyles; méthoxyles et carboxyliques de masse moléculaire élevée 300- 30.000 [55,56].

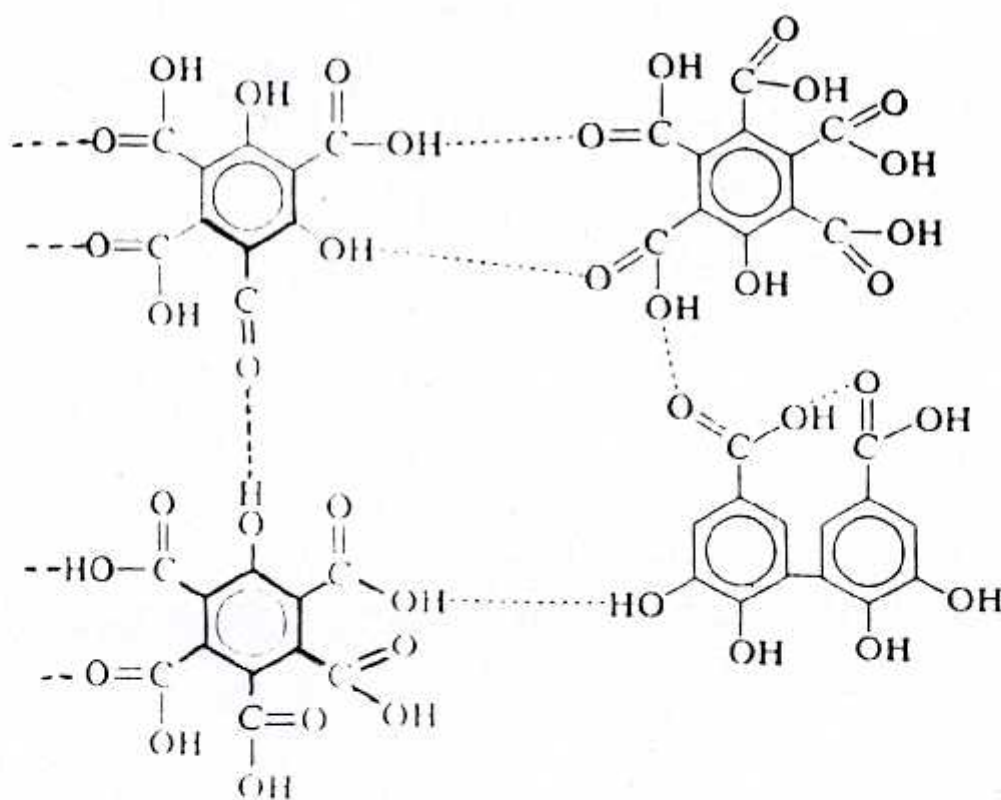
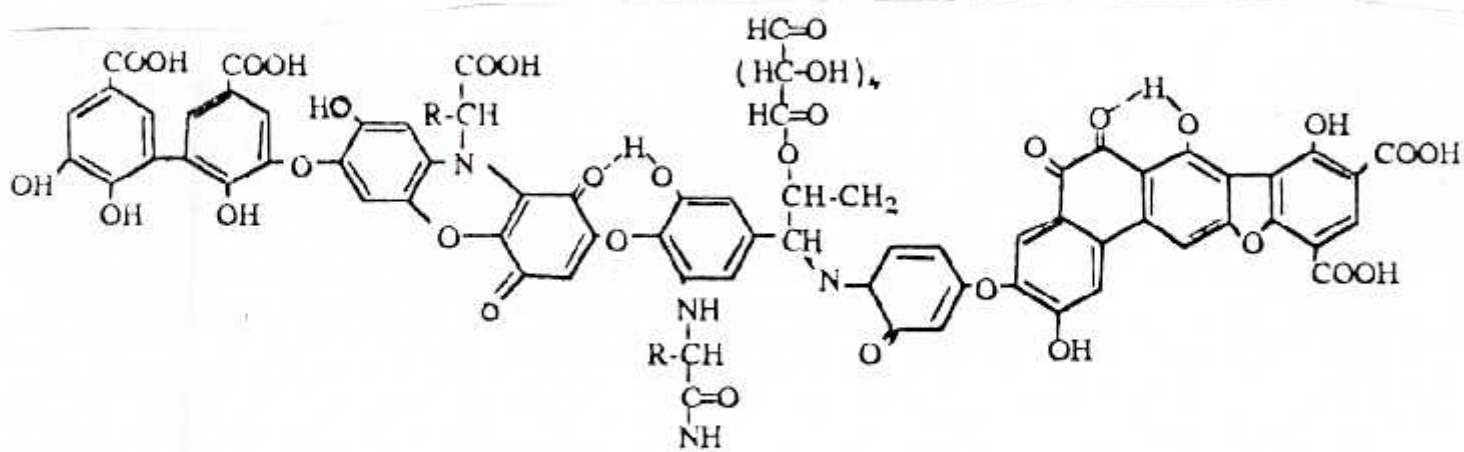
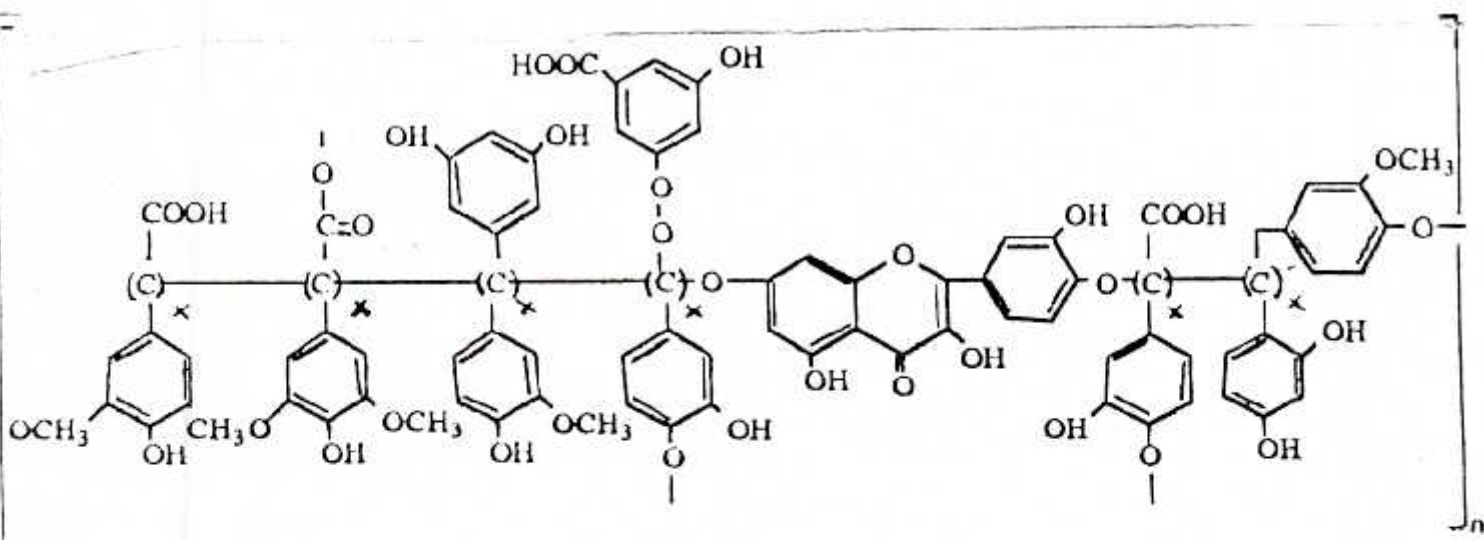


Figure (II.2) : Structure d'acide fulvique [55].



Selon STEVENSON



Selon CHRISTMAN

Figure (II.3) : Structures proposées des acides humiques

La structure de ces acides humiques reste encore controversée, le modèle de **SCHNITZER** attribue une dominance polyhydroxy-aromatique alors que d'autres indiquent une prédominance des chaînes aliphatiques [57].

Une classification des substances humiques suivant leur solubilité a été effectuée par **ODEN** [58]:

- Les acides humiques solubles dans les solutions alcalines, insolubles dans les acides et les alcools.
- Les acides fulviques : solubles dans toute la gamme du pH.
- Humines : fraction insoluble dans les deux types de solutions.

Du point de vue structure, ces trois fractions semblent être similaires. Elles diffèrent par le poids moléculaire ainsi que par les groupements fonctionnels.

Les acides fulviques de plus faible masse moléculaire, inférieure à 5000 **DALTON** sont plus courants (40 % du carbone organique dissous) dans les eaux naturelles, présentent un caractère fortement hydrophilique (solubilité élevée) dû au nombre élevé de groupements carboxyliques [59,60].

Les acides humiques des eaux ont généralement une masse moléculaire plus faible (inférieure à $50 \cdot 10^3$ **DALTON**) que ceux extraits des sols (supérieure ou égale à $50 \cdot 10^3$ **DALTON**).

Le tableau [II.1] indique les caractéristiques comparées des substances humiques du sol, des eaux de surface et synthétiques :

		Rivière		Sol		Synthétique	
		Acides Fulviques	Acides Humiques	Acides Fulviques	Acides Humiques	Acides Humiques ALDRICH	Acides Humiques FLUKA
Composition élémentaire (%)	C	52	58.6	48	56	65.31	63.25
	H	5.0	4.7	4.5	4.5	5.94	5.17
	O	40.3	39.6	45	37	25.05	32.22
	N	1.1	2	1	1.6	0.51	0.68
	S	0.2	-	-	-	3.36	-
	P	0.6	-	0.4	0.3	<0,05	0.15

Tableau [II.1] : Caractéristiques comparées des substances humiques [61,62].

Quoi qu'il en soit, la composition et la masse moléculaire des acides humiques varient en fonction du lieu géographique de prélèvement comme il est montré par le Tableau [II.2].

Source de substances humiques (référence)	Poids moléculaires (DALTON)	Pourcentage (%)	Méthodes utilisées
Ghassemi et christman 1968	700 - 10.000	100	Chromatographie
Tuschall et Brezonik 1980	1.500 - 30.000	100	-
Ishiwatari et Autres 1980	< 5000	42	-
	5000 - 10000	48	-
	> 10000	10	-
Tuschall et Brézonik 1980	< 10.000	50	Ultrafiltration
	> 10.000	50	-
Moore et Autres 1979	< 10.000	78	-
	> 10.000	22	-
Brown 1975	> 10.000	97	-
	< 10.000	03	-
Arvada, Colorado (Eau de Surface)	5000 - Colloidal	-	diffraction des rayon X
Miami, Florida (Eau Souterraine)	1500 - 2000	-	
Suwannee river Georgia	5000 - 10.000	-	

Tableau [II.2] : Poids Moléculaire des Substances Humiques [63].

II.4 / PROBLEMES ET EFFETS POSES PAR LA PRESENCE**DES SUBSTANCES HUMIQUES.**

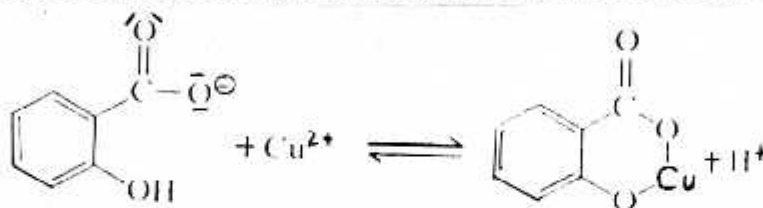
Les principaux problèmes dus à la présence de ces polyacides (aromatiques et aliphatiques) macromoléculaires dans les eaux à traiter sont globalement de trois ordres :

- Couleur (jaune - brune) et teneur en matière organique élevée.
- Complexation avec les métaux naturellement présents dans les eaux ou issus d'une pollution.
- Consommation importante d'oxydant, principalement de chlore, pouvant conduire à la formation de composés organochlorés.

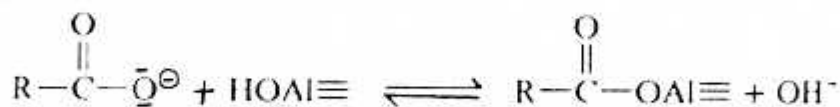
II.4.1 / Réactions de complexation avec les ions métalliques :

Les propriétés séquestrantes des matières humiques vis-à-vis des macropolluants organiques et minéraux ont été démontrées [64,65].

On accorde généralement une grande importance aux acides fulviques (de faible masse moléculaire) en raison de leur activité et de leur résistance aux traitement de potabilisation. Les molécules de substances humiques, retiennent et masquent les ions métalliques grâce à leur grand pouvoir complexant dû au grand nombre de groupements carboxyliques et phénoliques composant le noyau de ces substances [66].



Les substances humiques s'adsorbent sur les hydroxydes :



II. 4. 2 / Séquestration des substances organiques :

Les substances humiques peuvent complexer diverses molécules organiques telles que:

Les insecticides, les herbicides, les acides gras, les détergents, les peptides et les dérivés azotés tel que l'urée.

A titre d'exemple, pour les herbicides dérivant de la triazine, le mécanisme réactionnel de séquestration généralement admis est le suivant [67,68].

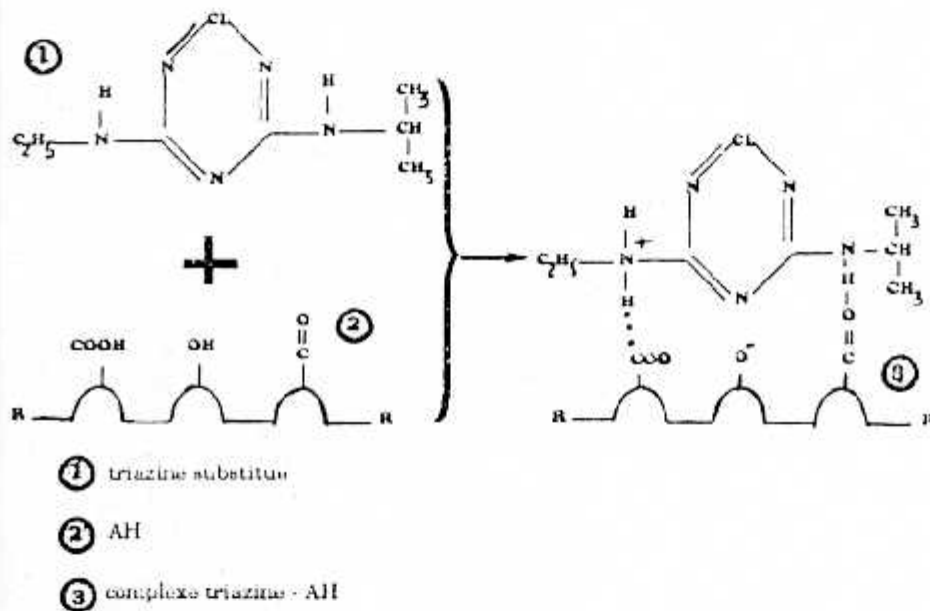


Figure (II . 4) : Schéma réactionnel : Acide humique - Triazine.

II. 4. 3 / Formation de trihalométhanes :

Les substances humiques contenues dans les eaux de surface sont susceptibles de créer des problèmes de façon indirecte lors de la chloration.

En effet, **ROOCK** [69] a découvert que la réaction du chlore avec les substances humiques conduit à la formation de composés organohalogénés notamment les trihalométhanes (**T.H.M**) dont la présence dans les eaux de consommation a un effet cancérigène.

Les mécanismes de chloration sont assez mal connus, mais le caractère aromatique de ces composés humiques est reconnu comme étant la cause de leur forte réactivité sur le chlore. **NORWOOD** [70] a proposé une formation typique des T.H.M lors de la chloration qui est résumée dans la figure (II.5).

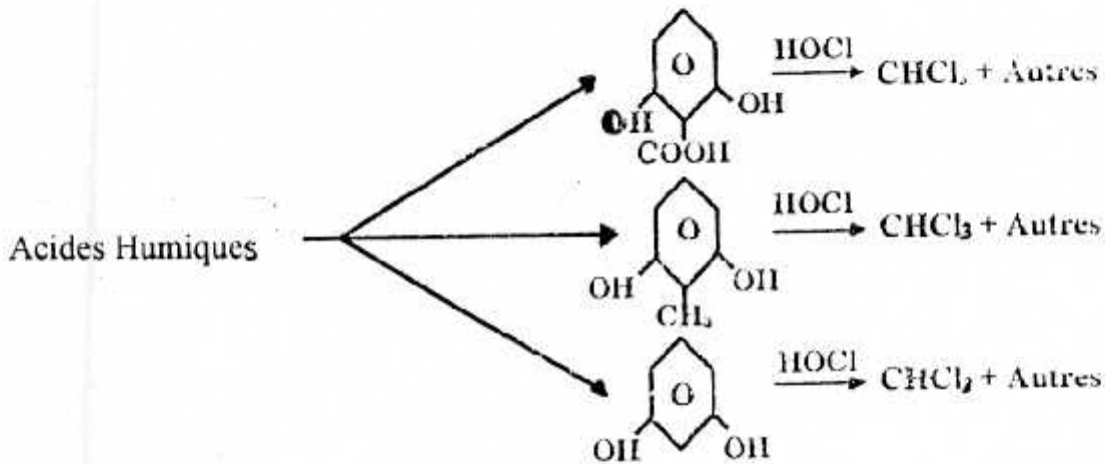


Figure (II.5) : Formation typique des trihalométhanes [70].

II. 5 / PROCEDES DE TRAITEMENT :

De nombreux travaux ont été consacrés ces dernières années à l'étude de l'élimination des substances humiques par oxydation, adsorption, coagulation - floculation-filtration et par ultrafiltration.

II. 5. 1 / Oxydation par le chlore ou l'ozone :

Selon VANBREEMAN et al [59], l'efficacité de la chloration des acides fulviques et humiques dépend largement du pH et du temps de réaction. En effet l'abattement de la couleur *est* maximale pour un pH compris entre 7,5 et 8.

Mais compte tenu de la formation de trihalométhanes et autres composés organohalogénés, la formation de goûts et d'odeurs au cours de la chloration, les recherches se sont orientées vers l'oxydation par l'ozone.

Cependant, les traiteurs d'eau cherchent à faire jouer à l'ozone un double rôle. Une action virulicide et une action d'oxydation conduisant à l'élimination de certains composés indésirables (acides humiques et fulviques). Contrairement à la chloration des acides humiques il n'existe que peu d'informations sur l'ozonation de ce type de matière organique. Néanmoins quelques auteurs [71,72] ont montré que la consommation d'ozone par les substances humiques conduit généralement à un faible abattement du carbone organique.

L'ozonation entraîne une augmentation de la fraction de faible masse moléculaire aux dépens de celle de haute masse moléculaire, et une diminution de l'absorbance U.V [72,73].

Ces différentes études montrent que de faibles concentrations d'ozone améliorent généralement la coagulation tandis que des doses plus élevées peuvent conduire à une détérioration de l'efficacité de la coagulation. LEGUBE et al [74] ont trouvé que la préoxydation par l'ozone à faibles doses induit une légère dégradation des rendements de coagulation d'acides fulviques. Les fortes doses d'ozone nécessitent l'emploi de fortes concentrations de coagulant. De plus, le rendement d'élimination est affecté .

II. 5. 2 / Adsorption sur charbon actif :

L'utilisation du charbon actif dans les stations d'eau potable, dans le but de retenir les nombreux micropolluants organiques ou minéraux de l'eau, est de plus en plus fréquente.

Le mode de fixation des substances humiques est complexe et met en jeu divers mécanismes dont la compréhension nécessite une bonne connaissance préalable de l'adsorbant (structure chimique, texture, etc.).

GAID et al [75] ont montré que l'élimination des acides humiques nécessite un charbon macroporeux avec de nombreuses fonctions de surface (carboxyliques et hydroxydes).

L'utilisation du charbon actif pour l'adsorption des substances humiques permet une élimination d'environ 60% au départ, mais l'épuration se stabilise entre 10 et 20 %; quelque soit le charbon, il se sature rapidement avec une efficacité meilleure du charbon macroporeux [76]. Selon ces auteurs, l'efficacité du procédé peut être améliorée par l'emploi de flocculant en tête de filtre ou par l'adjonction de dioxyde de carbone CO₂.

PETER et al [77] indiquent que l'élimination des substances humiques par adsorption sur charbon actif est influencée par la source de ces substances et la composition de la solution à traiter.

WEBER et al [78] montrent qu'une augmentation de la capacité d'adsorption des acides humiques est observée en présence d'un certain nombre d'ions (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺) par formation des complexes ion-humate-charbon.

II. 5. 3 Coagulation - Flocculation - Filtration :

Les substances humiques sont des macromolécules polymériques, hétérogènes chargées négativement dans les conditions de pH de la plupart des eaux et peuvent être considérées comme des colloïdes vue leur faible taille [79].

Pour cette raison, l'élimination de ces substances est souvent réalisée par coagulation-Floculation. L'efficacité de ce procédé se trouve influencée par de nombreux paramètres (pH, concentration et type de coagulant, nature et concentration des substances humiques).

BLACK et **WILLEMS** [80] ont montré que la meilleure gamme de pH pour l'élimination de la couleur, causée par les substances humiques, par l'aluminium comme coagulant est (5.2-5.7) tandis que pour le sulfate de fer, elle, est plus faible (environ 4.5).

NARKIS et **REBHUM** [81] ont étudié l'effet de l'association de l'aluminium à des polyélectrolytes sur la coagulation d'une suspension d'acides humiques à 5 mg/l ; les résultats obtenus au cours de ces travaux montrent qu'une bonne décoloration de la solution se produit pour un pH compris entre (4.5 - 6.5) et que le polyélectrolyte cationique (masse molaire 330.000) donne des meilleurs résultats lorsque la mobilité électrophorétique des floes formés est proche de zéro.

La formation des floes est attribuée à des interactions chimiques entre le polymère cationique et les groupements carboxyliques et phénoliques liés aux acides humiques.

MANGRAVITE [82] trouve que la stabilité des acides humiques est affectée par les produits d'hydrolyse d'aluminium et qu'un pH compris entre 4 et 6 donne des taux d'élimination élevés; selon le même auteur le mécanisme de déstabilisation des macromolécules d'acides humiques est fonction du pH et la concentration de coagulant.

En effet, pour une concentration en aluminium supérieure à $2 \cdot 10^{-4}$ M et un pH compris entre 5 et 7, la coagulation est accomplie en présence d'un précipité d'hydroxyde d'aluminium.

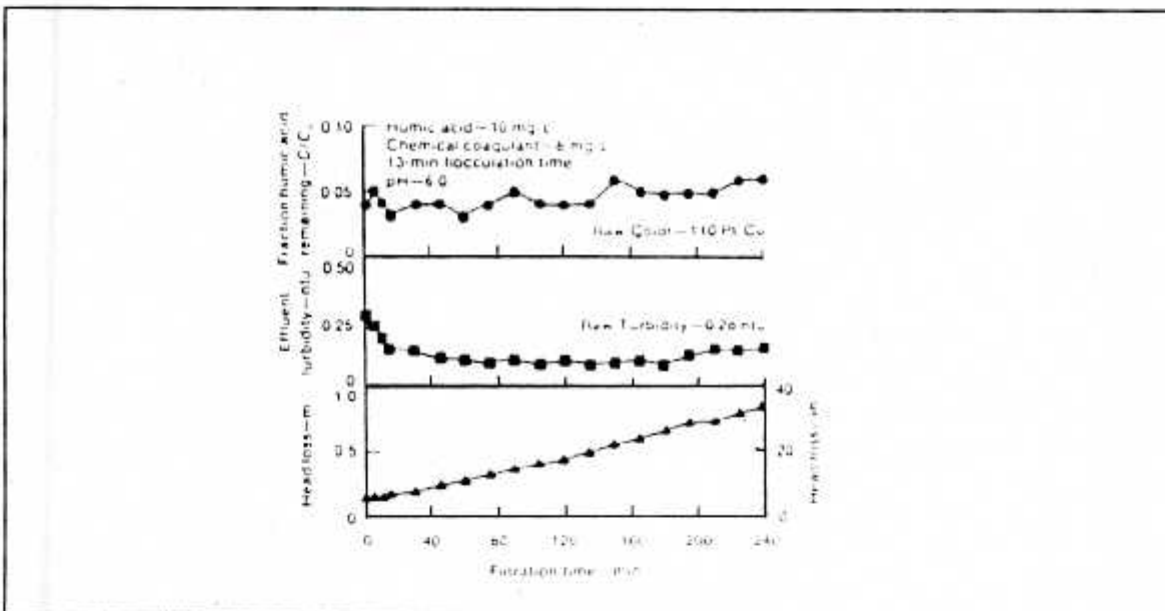
Il est bien connu que les effets du fer et de l'aluminium en coagulation ne sont pas apportés uniquement par les simples ions métalliques hydratés $Fe(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_6^{3+}$ mais aussi par leurs produits d'hydrolyse qui sont des complexes hydroxo-métalliques polynucléaires de masse molaire élevée et qui peuvent être aussi fortement chargés [83].

La coagulation couplée à une filtration a fait ses preuves dans de nombreux cas;

GLASER [84] en examinant l'élimination d'acides humiques à partir d'une suspension et une eau de rivière par coagulation-filtration a trouvé :

- ◆ Une excellente efficacité du procédé vis à vis de l'abattement de la couleur ainsi que la turbidité.
- ◆ Une brève période de floculation réduit la perte de charge à travers le filtre comparée à la filtration directe sans floculant.

Par ailleurs, **LISE.E** [85] confirme l'excellente efficacité de la floculation couplée à la filtration comme le montre la figure (II.6).



Figure(II.6) : performance de la filtration d'acides humiques [85].

II. 5. 4 / La micro-ultrafiltration :

Malgré le nombre important d'applications de la micro-ultrafiltration dans de nombreux domaines industriels (Agro-alimentaire, Traitement de surface, Traitement des effluents....) [86,87]; l'utilisation de ce procédé dans le traitement des eaux chargées en matières organiques en particulier les substances humiques n'a pas dépassé le stade pilote. Néanmoins les résultats trouvés sont prometteurs.

En effet, dans le cadre du remplacement de l'opération de la filtration lente sur lit de sable, une unité de démonstration combinant l'ultrafiltration (U.F) sur fibres creuses en polysulfone et l'adsorption sur charbon actif en poudre (C.A.P) a été mise en route en France (1990) [46].

L'ensemble des résultats obtenus sur un an de suivi de la qualité des eaux traitées montrent que la combinaison des traitements (UF + CAP) est comparable au procédé de clarification en terme d'élimination de la matière organique totale (C.O.T; absorbance à 254 nm , P.F.T.H.M).

La combinaison de traitements (Ozone + U.F + CAP) semble une bonne alternative au traitement complet (Préozonation + Clarification + Post-ozonation + Filtration sur C.A.G + désinfection) pour la potabilisation d'une eau de surface chargée en matières organiques.

L'ultrafiltration d'une eau de rivière (eau de seine) sur des membranes en polysulfone permet une élimination de 40 % du carbone organique total (C.O.T). L'ajout d'un flocculant (W.A.C) améliore l'efficacité de cette technique (60 % d'élimination en terme de C.O.T) [88].

PARTIE B

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III

METHODE ET TECHNIQUE EXPERIMENTALES

III. 1 / UNITE EXPERIMENTALE :

L'unité expérimentale sur laquelle sont réalisés les essais de micro-ultrafiltration est décrite par la figure (III.1).

L'eau, contenue dans le bac d'alimentation (1) d'une dizaine de litres de capacité, est envoyée dans l'installation par l'intermédiaire d'une pompe d'alimentation à piston à débit variable (2), qui impose la pression de fonctionnement.

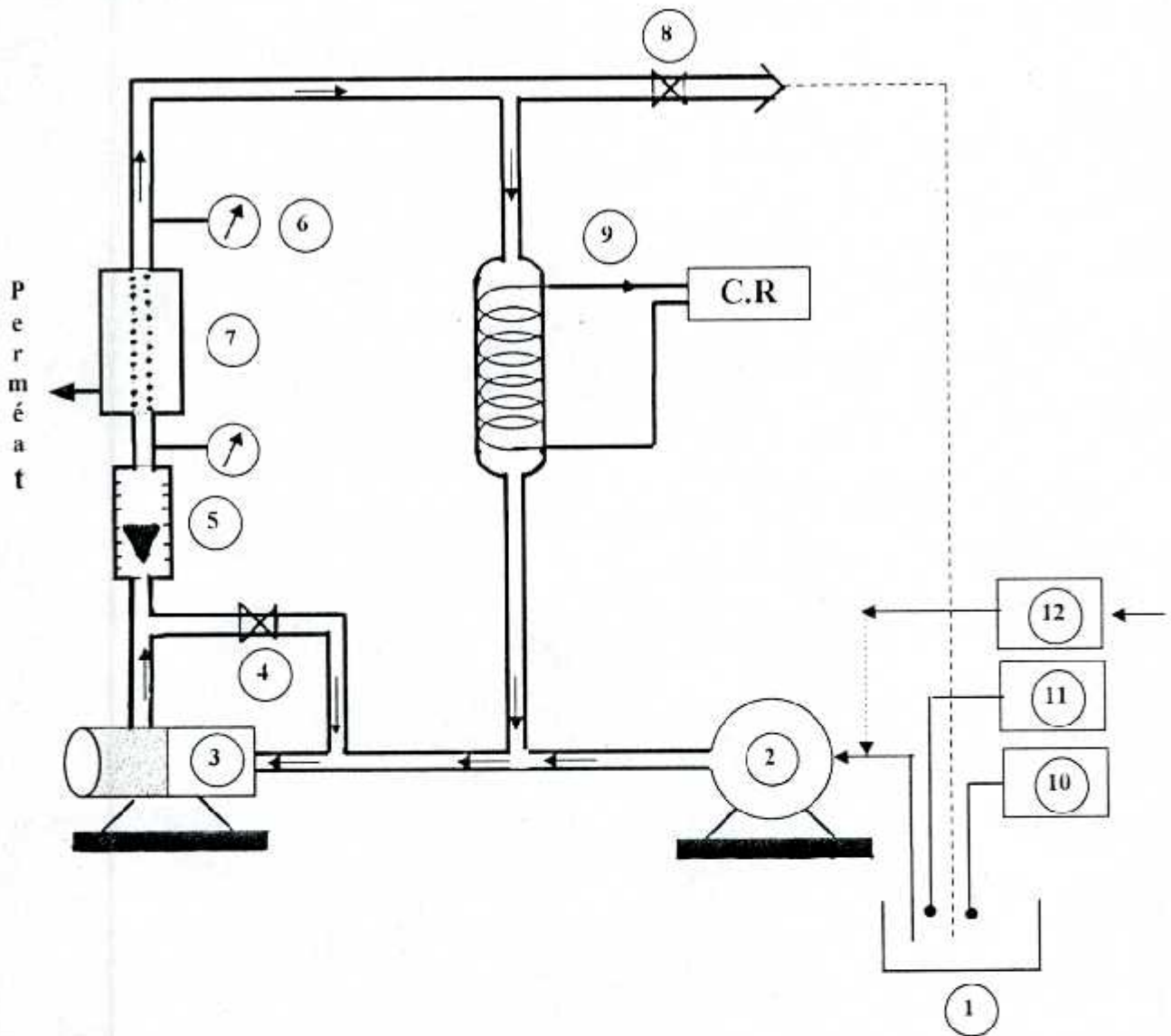
La circulation de l'eau dans la boucle à diverses vitesses tangentielles est assurée par une pompe centrifuge (3); un débitmètre (5) permet la mesure de la vitesse de recirculation du liquide, contrôlée par un by-pass (4).

La pression transmembranaire est fixée par la fermeture ou l'ouverture partielle de la vanne (8).

Par ailleurs, deux manomètres (6) assurent le contrôle de la pression entre l'entrée et la sortie du module de micro-ultrafiltration. Un échangeur thermique (9) placé dans la boucle permet un écoulement isotherme; la température et le pH du fluide d'alimentation sont contrôlés dans le bac d'alimentation respectivement par un thermocouple digital (10) et un pH mètre type **CG820** (11).

La membrane tubulaire (7) est suspendue dans un carter en verre collectant l'ultrafiltrat (figure (III.2)).

Une pompe péristaltique (12) permet l'injection du coagulant.



- | | |
|-----------------------------|---|
| 1. Bac d'Alimentation . | 7. Module de micro-ultrafiltration . |
| 2. Pompe d'Alimentation . | 8. Vanne de contre pression . |
| 3. Pompe de recirculation . | 9. Echangeur thermique .
(refrègérant + cryostat C.R). |
| 4. By - pass . | 10. Thermo-couple digital . |
| 5. Débit-mètre . | 11. pH-mètre . |
| 6. Manomètre . | 12. Pompe Péristaltique . |

Figure (III.1) : Unité expérimentale .

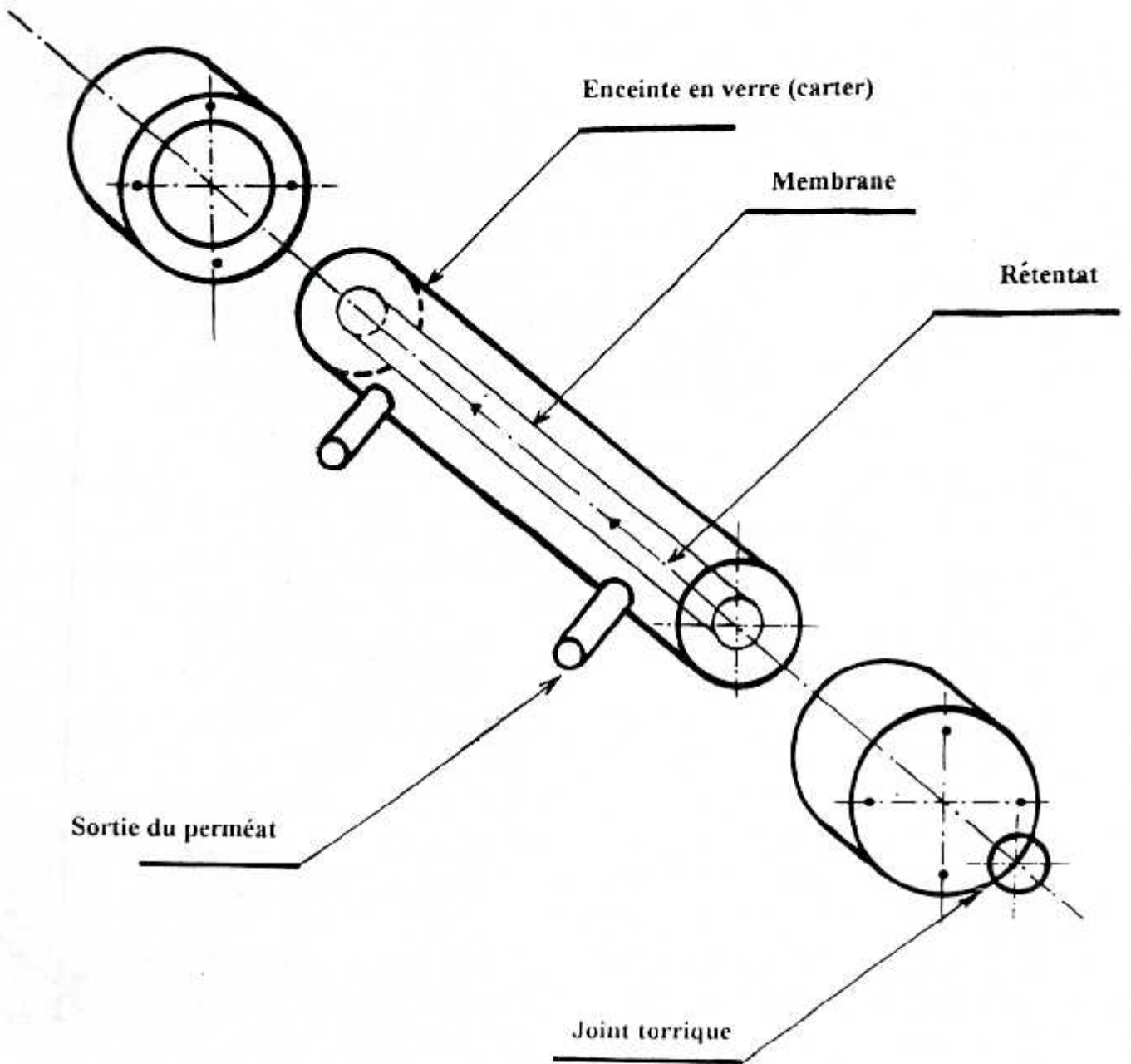


Figure (III.2) : Schéma du module de micro-ultrafiltration .

III.2 / CARACTERISTIQUES DES MEMBRANES TESTEES :

Les membranes utilisées sont des membranes fabriquées par la société des céramiques techniques (S.C.T). Ce sont des membranes tubulaires minérales microporeuses de morphologie composite, ce caractère composite est obtenu par la superposition de deux milieux microporeux homogènes :

- Un support en carbone aggloméré de deux millimètres d'épaisseur.
- Une couche filtrante en oxyde-métallique (ZrO_2-TiO_2) microporeuse.

Les images de la microscopie électronique à balayage mettent en évidence la complexité de la structure d'un tel milieu.

La figure (III.3) permet de constater un état de surface avec une rugosité assez importante.

La dimension des grains visualisés est relativement distribuée (figure III.4) et ces grains peuvent être considérés comme sphériques et homogènes.



Figure (III.3) : Photographie au microscope électronique d'une membrane M14 [89].

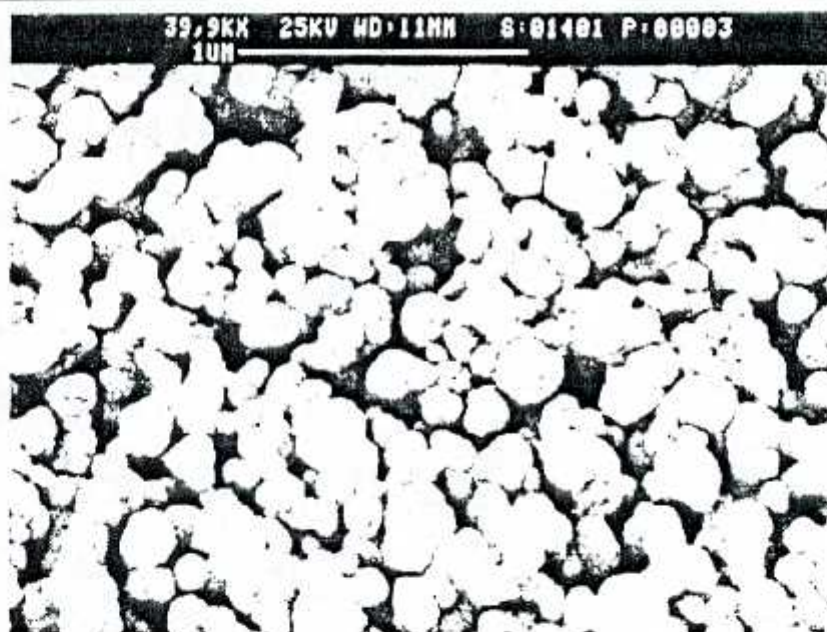


Figure (III.4) : Photographie au microscope électronique vue en surface d'une membrane M14 [89].

Les Caractéristiques de ces membranes sont regroupées dans le tableau [III.1].

CARACTERISTIQUES DES MEMBRANES CARBOSEP	
- Support	Carbone
- Membrane	ZrO ₂ - TiO ₂
- Longueur (mm)	250
- Diamètres (mm)	10 x 6
- Pression de service (bar)	15
- pH en service	0 - 14
- Stérilisation par vapeur (°C /mm)	125 / 20
- Stérilisation par oxydant	Oui
- Solvants	Insensible
- Température de service (°C)	Jusqu'à 350
- Epaisseur de la couche filtrante (µm)	13 - 15
- Surface d'échange (m ²)	4,71 . 10 ⁻³
- Perméabilité à l'eau (l/h.m ²) à 4 bar	* Membrane de microfiltration type M14 : (1500 ± 20 %) * Membrane d'ultrafiltration type M8 : (750 ± 20 %)
- Diamètre des pores dp (µm)	* 0,14 pour la M14
- Seuil de coupure	* 50 . 10 ³ DALTON pour la M8

Tableau [III.1] : Caractéristiques des membranes utilisées.

III. 3 / FLUIDES D'ALIMENTATION :

Afin de prévoir le comportement de ces membranes minérales, le transport d'une eau distillée caractérisée par une conductivité de l'ordre de $6 \mu\text{s}$ et un pH compris entre 5 et 6 est examiné.

Par ailleurs, une eau synthétique purement organique reconstituée à partir de l'eau distillée et l'acide humique a servi à préciser les performances de la séparation des acides humiques par micro-ultrafiltration.

III. 3. 1 / Solution d'acides humiques :

Les acides humiques de source commerciale **ALDRICH 1675-2** sont utilisés sans purification supplémentaire pour la préparation de la solution (dissolution dans l'eau distillée en présence de soude).

La composition élémentaire des acides humiques utilisés est la suivante :

C (%) : 46 - 50 ; H (%) : 4 - 5 ; N (%) : 0.75 - 2 .

III. 4 / METHODE D'ANALYSE :

Le dosage des acides humiques est réalisé par spectrophotométrie U.V. à 254 nm et à pH12 à l'aide d'un spectrophotomètre type **SPECORD M40 (CARLZEISS)**.

Il s'agit d'un spectrophotomètre à double faisceau; les cellules sont rectangulaires, en quartz et ont un trajet optique de 1 cm.

III. 5 / LA COURBE D'ETALONNAGE :

A partir d'une solution concentrée d'acides humiques (1g/l), une série de solutions de concentration comprise entre 1 et 20 mg .l⁻¹ est préparée. Le pH de ces solutions est ajusté à 12 en utilisant de la soude (NaOH) 2 N .

La droite représentant la densité optique mesurée à 254 nm en fonction de la concentration en acides humiques est décrite par la figure (III.5)(annexe),

III. 6 / ESSAIS DE COAGULATION - FLOCCULATION :

Les essais de Coagulation-Flocculation ont été réalisés à l'aide d'un **JAR-TEST** type **W.R.C** composé d'une batterie de six béchers.

Il se déroule en plusieurs étapes :

- Agitation rapide (120 trs / mn) pendant 1mn.
- Agitation lente (40 trs / mn) pendant 20 mn.
- Décantation pendant 30 mn.

A différents pH ($4 \leq \text{pH} \leq 8$), des concentrations variables de coagulant (sulfate d'Aluminium **FLUKA** $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) comprises entre 15 et 30 mg / l sont ajoutées à la solution synthétique d'acides humiques.

Les pH des solutions à coaguler sont ajustés avant l'injection du coagulant par ajout de l'acide chlorhydrique HCl 2N.

III. 7 / COUPLAGE FLOCCULATION - MICROFILTRATION :

Les expériences de Couplage Flocculation - Microfiltration sont effectuées sur le dispositif précédemment décrit par la figure (III.1).

Le coagulant $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ est alors injecté à l'aide d'une pompe doseuse directement à l'entrée de la pompe d'alimentation.

La dose injectée, rapportée à la quantité d'eau synthétique traitée, est inférieure ou égale à la dose optimale du coagulant déterminée sur **JAR-TEST**.

Les membranes disponibles au moment de la réalisation de ces expériences ont une longueur de 150 mm environ . La surface d'échange est $2,82 \cdot 10^3 \text{ m}^2$.

III. 8 / EXPRESSION DES RESULTATS :

Les critères de fonctionnement analysés sont le flux de perméat et le taux de rétention des acides humiques.

III. 8. 1 / Flux de perméat (J) :

Les flux de perméat sont calculés à partir du volume de perméat traversant l'unité de surface recueilli pendant un temps fixe.

III. 8. 2 / Taux de rétention (R) :

Le taux de rétention est déterminé par la mesure de l'absorbance à 254 nm de la solution synthétique d'acides humiques avant et après micro-ultrafiltration par :

$$R (\%) = (1 - C_u / C_o) * 100$$

où C_o : Représente la concentration initiale en acides humiques.

C_u : Correspond à la concentration des acides humiques dans l'ultrafiltrat.

CHAPITRE IV

COMPORTEMENT DES MEMBRANES MINERALES VIS A VIS L'EAU DISTILLEE

IV. 1 / EVOLUTION DU FLUX DE PERMEAT :

Les variations du flux de perméat pour une eau distillée en fonction du temps, pour des pressions variant de 0.6 à 3 bar sont représentées sur les figures (IV.1.a) et (IV.1.b):

Nous remarquons que:

- Pour la membrane de micro-filtration M14, une diminution du flux de perméat dans le temps est observée malgré la constance des paramètres agissant sur ce flux. En effet, au bout de soixante minutes d'opération, la perméation de la membrane chute de 33 % à 1,5 bar.
- Cette décroissance est négligeable (moins de 12 %) pour la membrane d'ultrafiltration type M8.

Cette chute du flux de perméat est inexplicable par la loi de **H.POISEUILLE**.

L'interprétation de ce phénomène est complexe et peut faire appel à diverses hypothèses:

- Présence d'impuretés et des sels minéraux pouvant se déposer et finir par boucher les pores de la membrane.
- Les gaz dissous détendus de la solution et les bulles d'air emprisonnées lors de la pénétration du fluide dans la membrane peuvent provoquer l'occlusion de certains pores avec perte d'une partie de la porosité disponible.
- Interactions physico-chimiques, solvant-membrane.

Cette décroissance pourrait-être interprétée par des effets purement dynamiques:

JAVET, LERCH et PLATTNER[90] rapportent que l'eau est formée d'un mélange de larges fragments d'un réseau moléculaire ayant la même structure que la glace.

Même à l'état de vapeur cette structure n'est pas fondamentalement modifiée, il faut atteindre des températures très élevées pour que la vapeur soit formée d'une majorité de molécules libres.

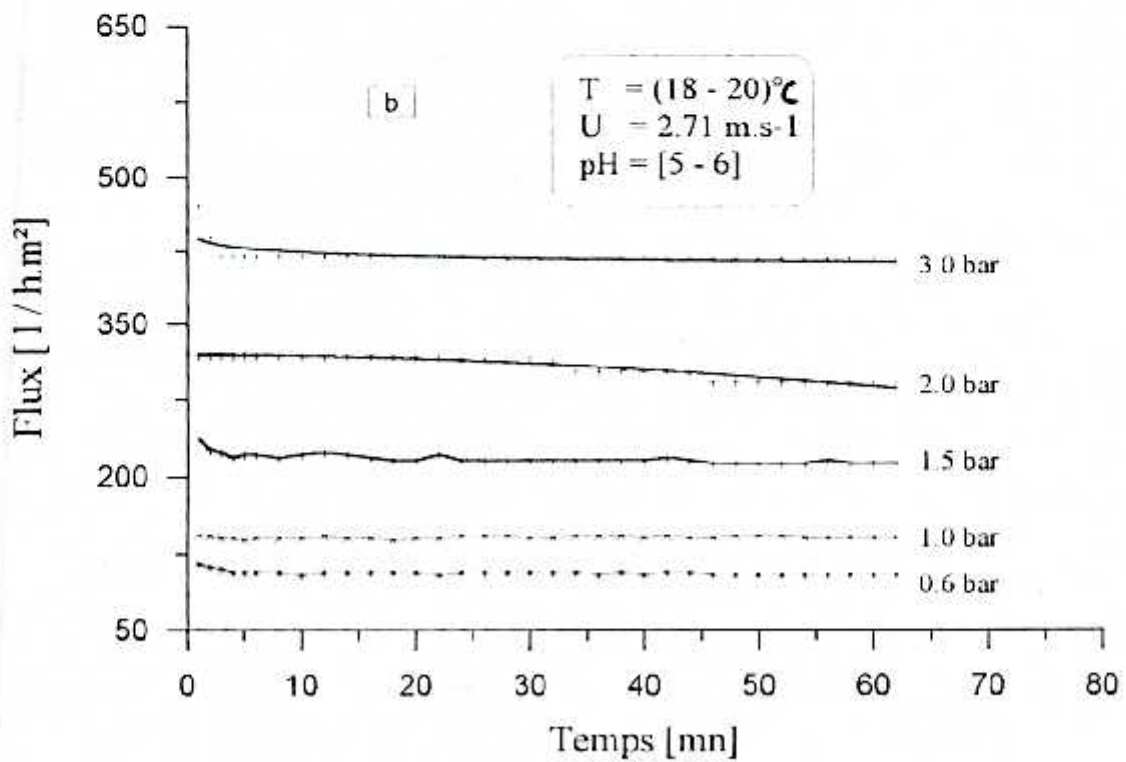
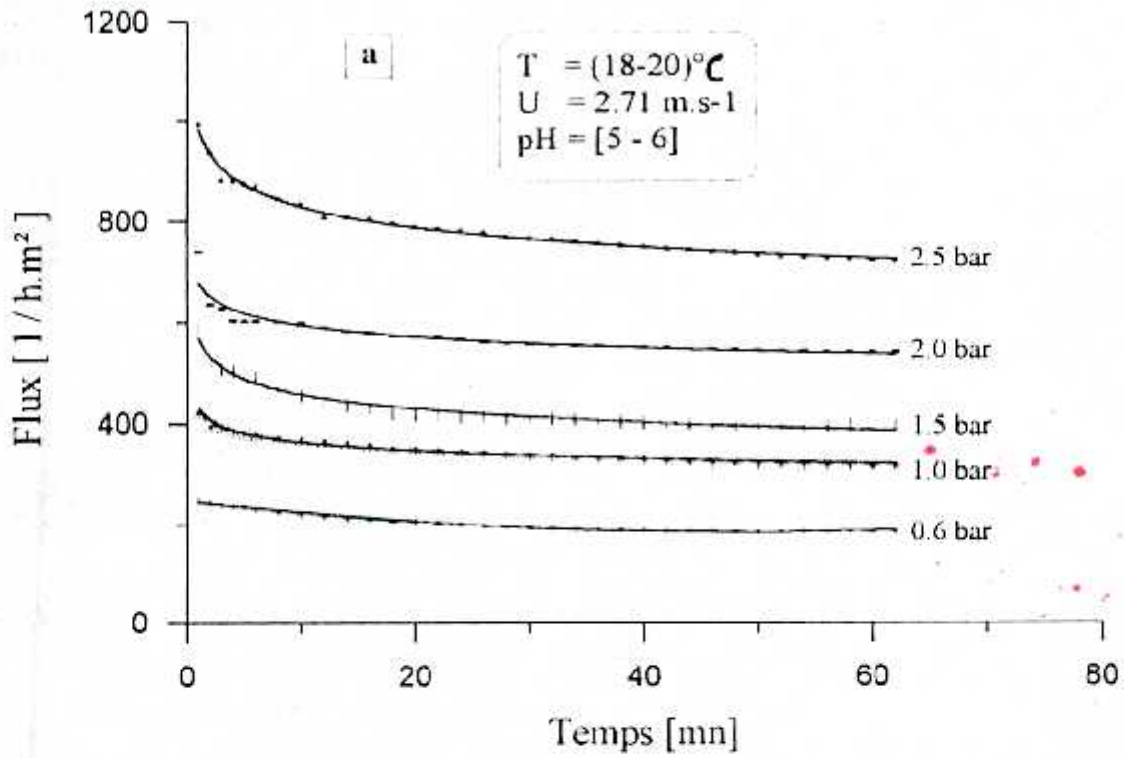


Figure (IV.1) : Variation du flux de perméat de l'eau distillée en fonction du temps à différentes pressions.

a. Membrane M14 - b. Membrane M8.

IV. 2 / INFLUENCE DE LA PRESSION :

La représentation des flux de perméat initiaux en fonction de la pression appliquée (figure (IV.2)) traduit la linéarité entre ces deux paramètres conformément à la loi de **POISEUILLE**.

Il devient possible d'affirmer que la loi de **POISEUILLE** peut rendre compte du transport de l'eau pure à travers les membranes à l'instant initial.

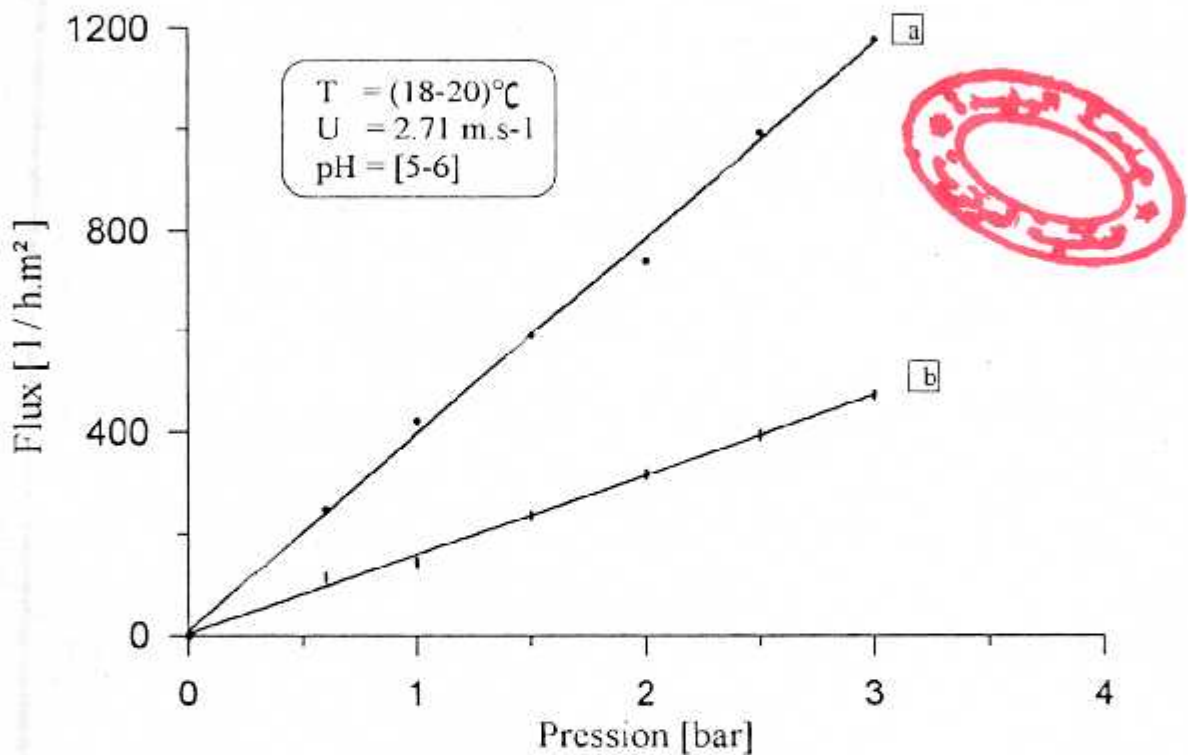


Figure (IV.2) : Variation du flux de perméat de l'eau distillée en fonction de la pression .

a. Membrane M14 - b. Membrane M8.

IV. 3 / INFLUENCE DE LA VITESSE TANGENTIELLE :

L'évolution du flux de perméat en fonction du temps pour des vitesses tangentielles de 2.21; 2.77; 2.95 et 4.24 m/s pour la membrane du type M14 est représentée sur la figure (IV.3.a).

Cette même évolution pour des vitesses tangentielles de 2.71 et 4.21 m.s⁻¹ pour la membrane type M8 est représentée sur la figure (IV.3.b).

Il est à constater que:

- ◆ Pour la membrane de microfiltration M14, Les flux initiaux sont identiques; ils chutent puis tendent vers un état quasistationnaire tandis que les flux de perméat sont comparables tout au long de l'expérience pour la membrane type M8.
- ◆ Une augmentation de l'ordre de 50 % de la vitesse tangentielle ne fait améliorer le flux du perméat à l'état quasistationnaire que de l'ordre de 7 %. Ceci suggère que la vitesse tangentielle reste sans influence sur le flux de perméat à l'eau distillée.

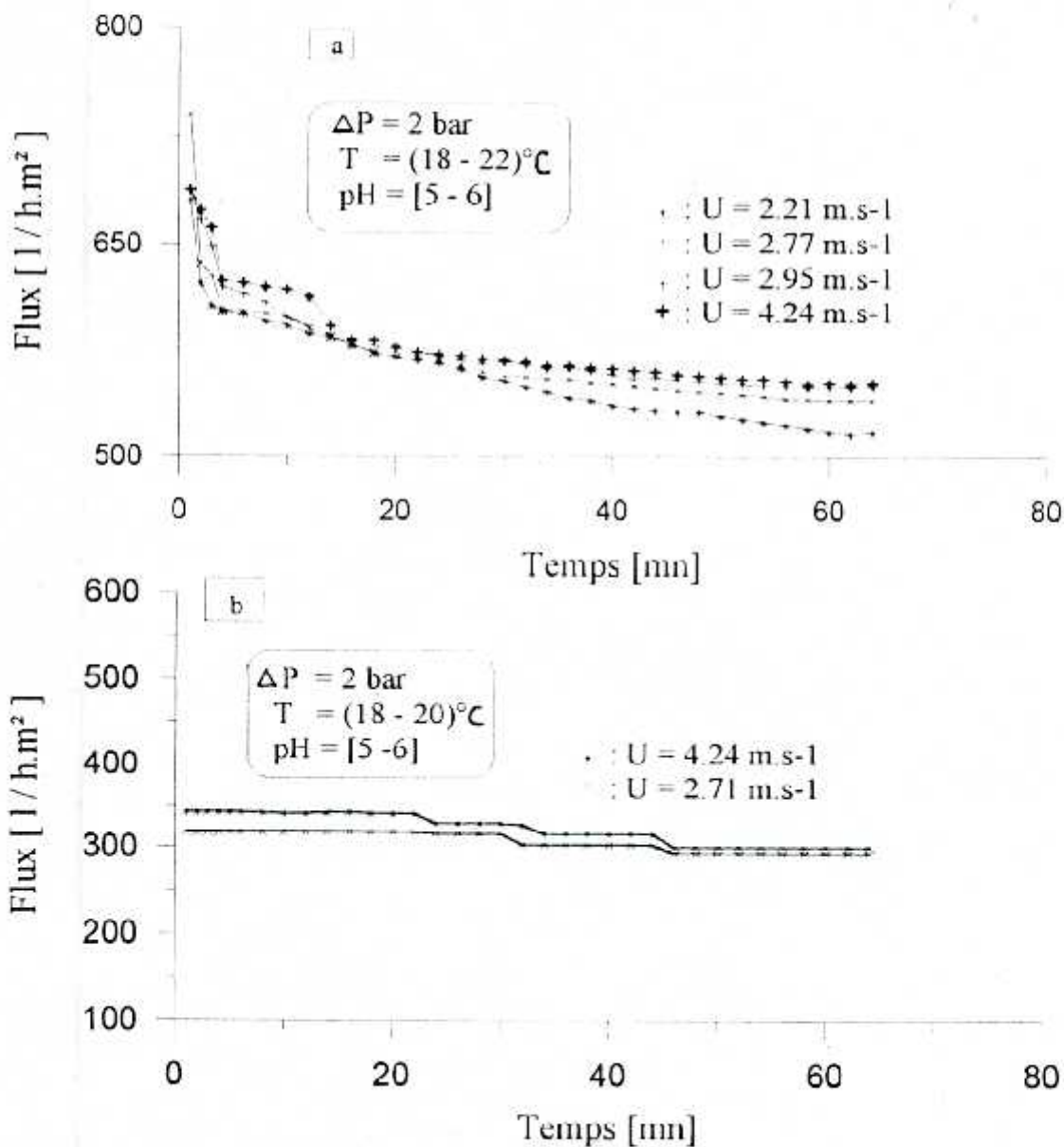


Figure (IV.3) : Variation du flux de perméat de l'eau distillée en fonction du temps à différentes vitesses tangentielles .

a. Membrane M14 - b. Membrane M8.

IV. 4 / INFLUENCE DE LA TEMPERATURE :

L'effet de la température sur le flux de perméat a été étudié dans le but de confirmer le rôle qu'exerce la température sur le flux de perméat.

La figure (IV.4) montre que l'inverse de la viscosité dynamique est proportionnel à la température.

La figure (IV.5) représentant le flux de perméat en fonction de la température traduit la linéarité entre ces deux paramètres.

En fin, la représentation du flux de perméat en fonction de l'inverse de la viscosité dynamique (figure (IV.6)) permet de justifier que les effets de la variation du flux de perméat en fonction de la température sont à associer aux variations de la viscosité de l'eau.

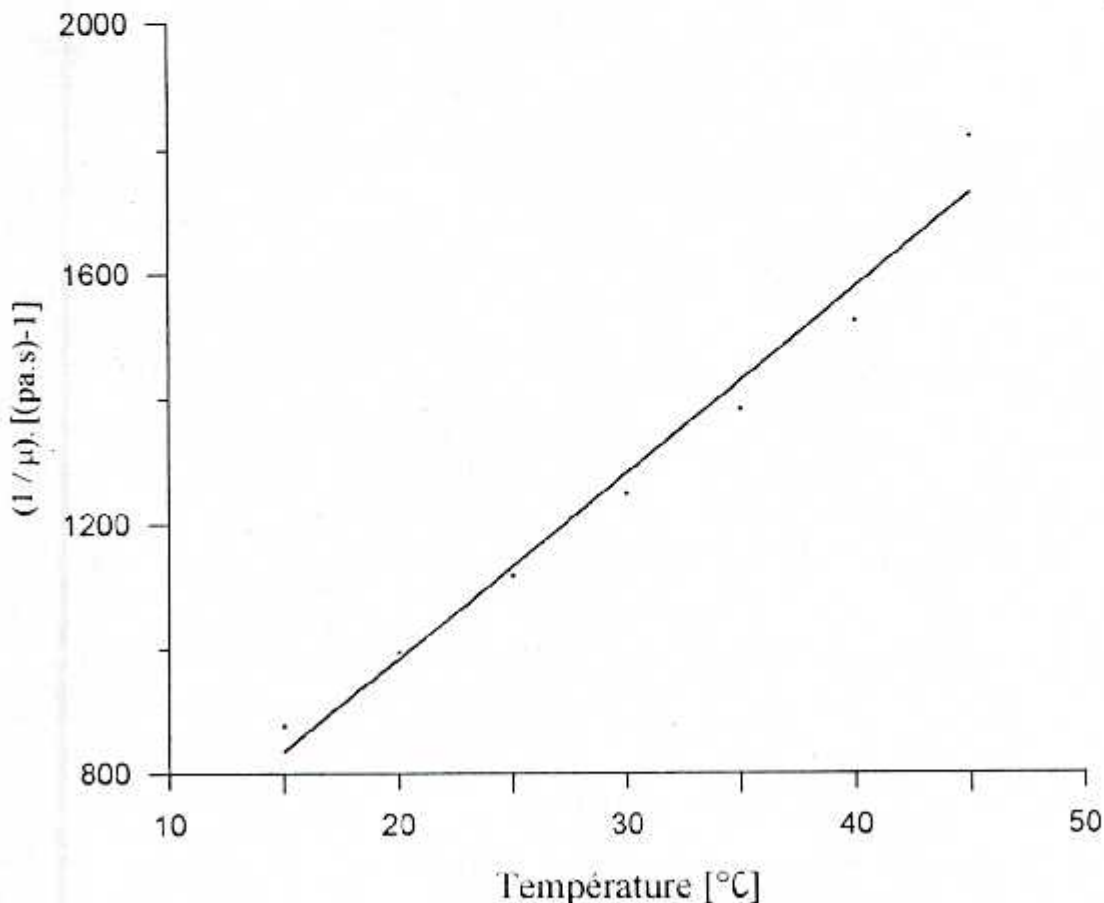


Figure (IV.4) : Variation de l'inverse de la viscosité de l'eau distillée en fonction de la température [92] .

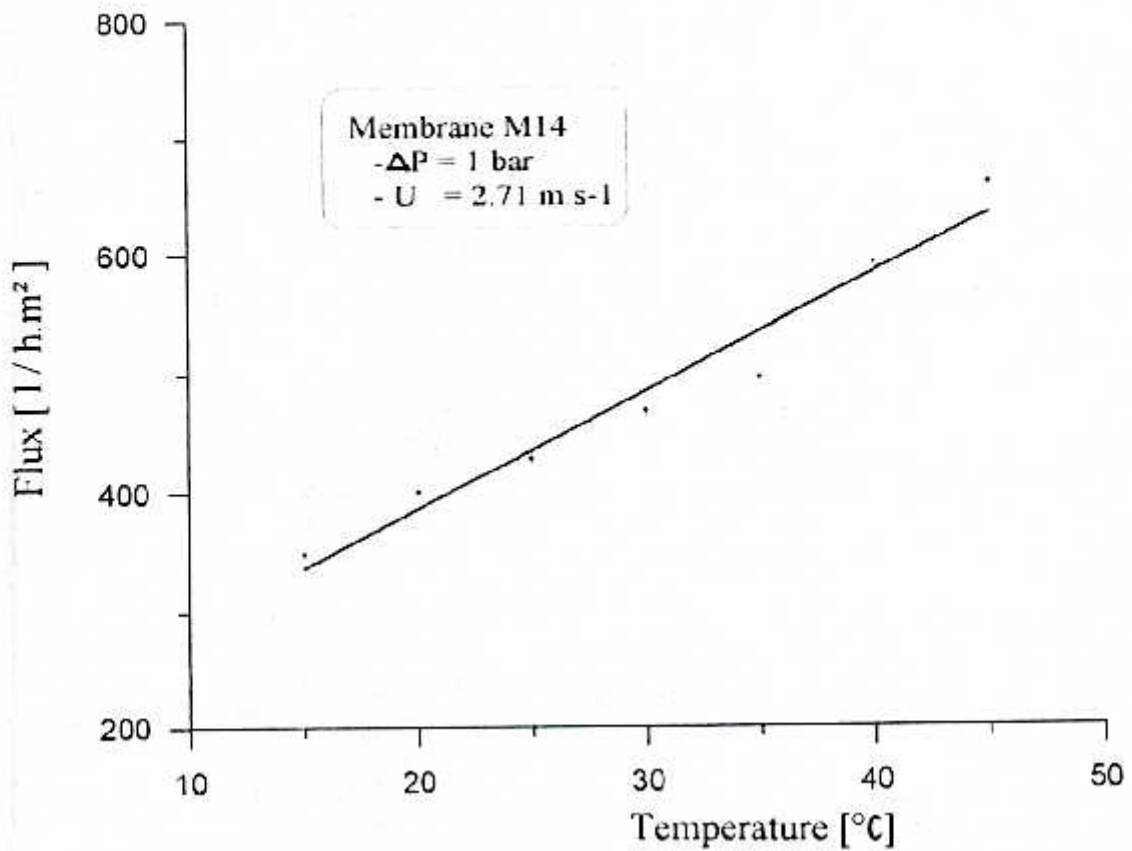


Figure (IV.5) : Variation du flux de perméat de l'eau distillée en fonction de la température.

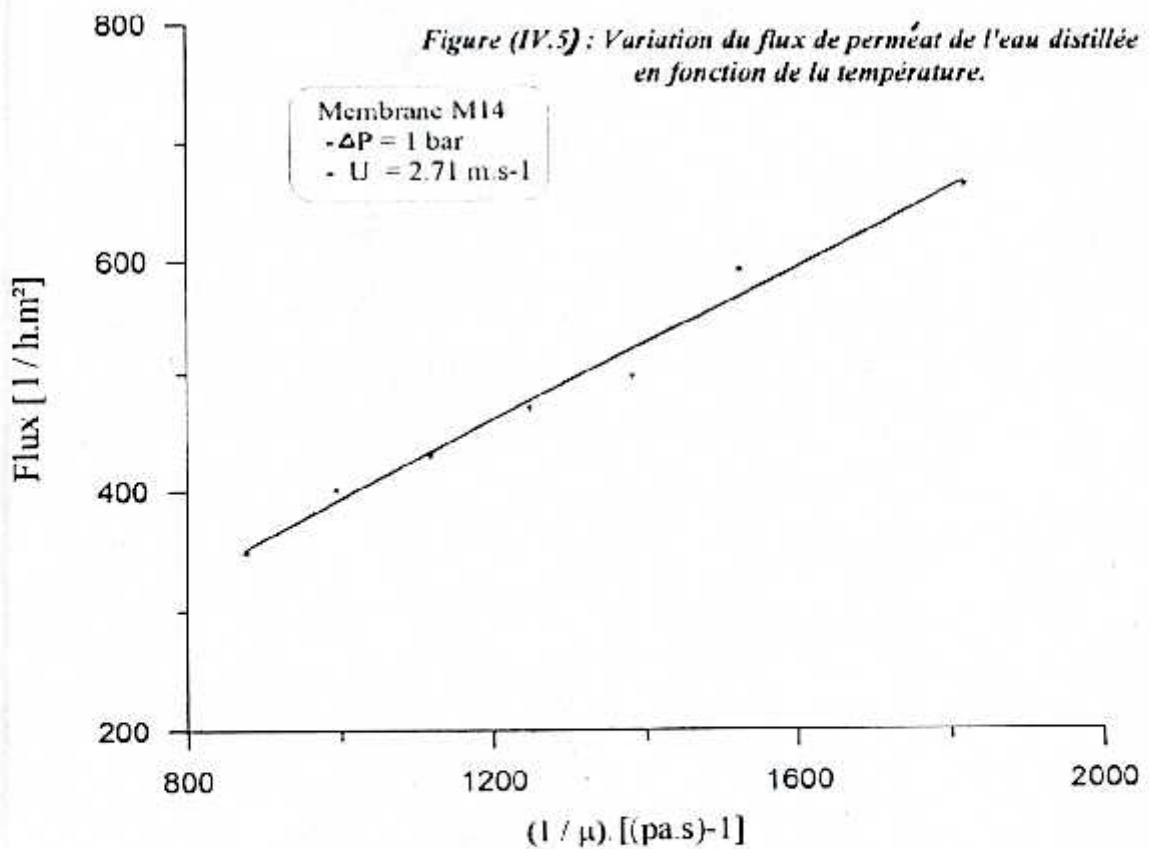


Figure (IV.6) : Variation du flux de perméat de l'eau distillée en fonction de l'inverse de la viscosité.

IV. 5 / PERMEABILITES DES MEMBRANES TESTEES :

La comparaison des perméabilités spécifiques expérimentales déduites de la figure (IV.2) et théoriques prédites par le modèle de **KOZENY-CARMAN**:

$$F = \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2 \cdot h_k \cdot a_g^2 \cdot Z}$$

- où
- F : Correspond à la perméabilité spécifique (m).
 - ε : Porosité du milieu filtrant ($\varepsilon = 0.40$).
 - a_g : Aire spécifique du grain ($a_g = 6 / d_g$ pour un grain sphérique)
 - h_k : Constante de **KOZENY** ($h_k = 4.5 \pm 1$).
 - Z : Epaisseur du milieu filtrant.

fait apparaître :

Que les perméabilités spécifiques expérimentales ne sont pas en accord avec les perméabilités calculées à partir de ce modèle Tableau [IV.1].

Cet effet est sensible pour la membrane de microfiltration M14, caractérisée par une perméabilité élevée.

<i>Membranes</i>	<i>M 14</i>	<i>M 8</i>
F _{calculée} (10^{-13} m)	11.76	4.00
F _{mesurée} (10^{-13} m)	23.81	4.22

Tableau [IV.1] : *Perméabilités spécifiques des membranes testées.*

Ces observations pourraient s'expliquer par une résistance interfaciale qui résulte de la superposition de la couche filtrante et le support de la membrane de perméabilités différentes.

D'où l'expression de la résistance totale :

$$R_t = \sum R_c + \sum R_i$$

R_c : Résistance de chaque couche.

R_i : Résistance à l'interface.

Si l'on considère que la résistance du support est négligeable devant les autres résistances, il est possible de calculer les résistances interfaciales.

Les résultats obtenus sont regroupés sur le Tableau [IV.2] :

<i>Membranes CARBOSEP</i>	<i>M 14</i>	<i>M 8</i>
Résistance Expérimentale R_m (10^{12} m^{-1})	0.85	2.50
Résistance calculée R_c (10^{12} m^{-1})	0.42	2.37
$R_i = R_m - R_c$ (10^{12} m^{-1})	0.43	0.13

Tableau [IV.2] : Résistances spécifiques des membranes testées.

La figure (IV.7) montre que la résistance interfaciale est comparable à la résistance expérimentale de la couche filtrante pour la membrane type M14.

Ceci suggère que l'écoulement à travers cette membrane de microfiltration est aussi limité par la résistance interfaciale.

Tandis que cette résistance reste négligeable devant la résistance de la couche filtrante pour la membrane d'ultrafiltration M8.

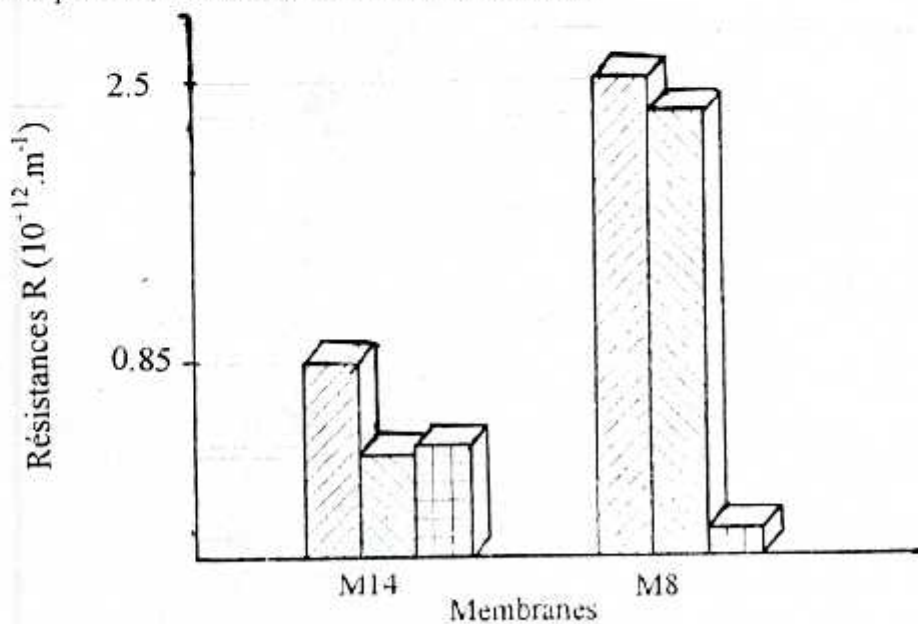


Figure (IV.7) : Comparaison des différentes résistances limitant l'écoulement.

IV. 6 / CONCLUSION :

La micro-ultrafiltration d'une eau distillée a servi de mettre en évidence certaines observations tellesque:

- ◆ L'augmentation de la pression transmembranaire provoque une augmentation du flux de perméat en conservant la linéarité entre ces deux paramètres.
- ◆ La vitesse tangentielle ne présente aucun effet sur l'amélioration du flux de perméat.
- ◆ Une différence importante entre la résistance calculée par le modèle de **KOZENY-CARMAN** et celle mesurée expérimentalement pour la membrane de microfiltration type M14, ceci suggère que l'écoulement à travers celle-ci est limité en grande partie par une résistance localisée à l'interface.

CHAPITRE V

MICRO-ULTRAFILTRATION D'UNE SOLUTION D'ACIDES HUMIQUES

V. 1 / ETUDE DU NETTOYAGE DES MEMBRANES :

Le nettoyage des membranes a une importance capitale dans l'étude des procédés de séparation membranaires.

Au laboratoire, il est la condition d'essais fiables et reproductibles lors de l'étude des différents paramètres opératoires.

Il a créé pour le présent travail des difficultés qui nous ont conduit à l'étudier. Nos essais ont donc été effectués en vue de parvenir à un cycle de nettoyage efficace.

Comme critère d'un bon nettoyage, le flux de perméat à l'eau distillée est mesuré pour une pression fixée à 1 bar.

Pour cette raison, quelques produits ont été testés:

♦ **Un produit alcalin :**

Il s'agit d'une solution de soude à différentes concentrations, ce produit à l'avantage d'augmenter la solubilité des substances colmatantes (Acides Humiques).

L'utilisation répétée de la soude (NaOH) à une concentration de 2 % après chaque essai de microfiltration permet une récupération de l'ordre de 30 à 40 % en flux.

L'augmentation de la concentration jusqu'à 10 % n'entraîne aucune amélioration du flux de perméat.

Il ressort que l'emploi de la soude ne fournit pas une restitution de la perméabilité de la membrane.

♦ **Un produit acide :**

L'acide nitrique (HNO_3) a été utilisé :

Après chaque opération de micro-ultrafiltration, la membrane est rincée brièvement avec l'eau distillée à température ambiante.

Cette étape est suivie d'un lavage de la membrane par une solution d'acide nitrique à 2 % puis un rinçage à l'eau distillée.

Il s'avère que l'utilisation de cet acide n'améliore guère le flux de perméat.

Suite à ces résultats, l'eau de Javel concentré a été utilisé vu son pouvoir oxydant vis à vis des acides humiques.

La mise en contact de la membrane colmatée dans l'eau de Javel (32°) chlorométrique permet une récupération de l'ordre de 80 % en flux. L'utilisation de l'eau de Javel et l'acide nitrique a permis une restauration presque totale du flux de perméat (jusqu'à 95 %)(figures (V.1.a) et (V.1.b)).

Il faut en conclure que le cycle de nettoyage observé qui assure les meilleurs résultats est le suivant:

- ◆ Rinçage de la membrane à l'eau distillée .
- ◆ Trempage dans l'eau de Javel concentrée.
- ◆ Trempage dans un acide minérale (HNO_3) à 2 %.
- ◆ Rinçage à l'eau distillée.

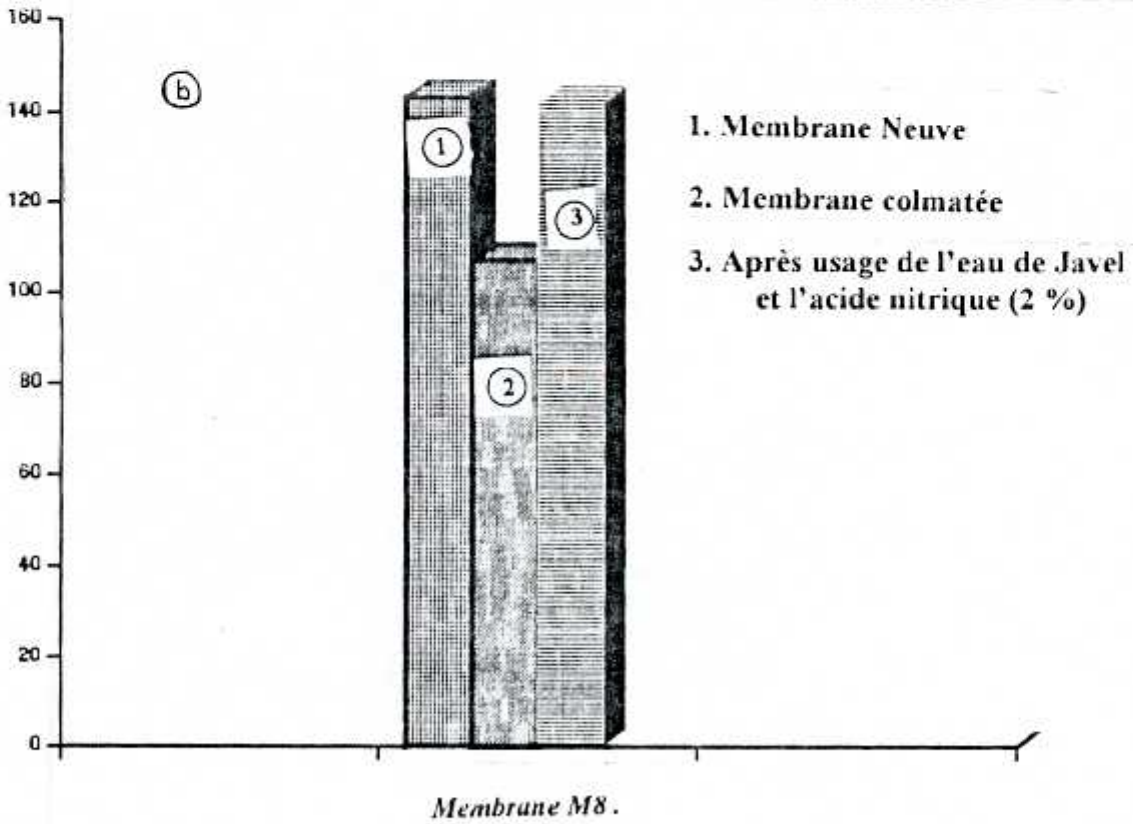
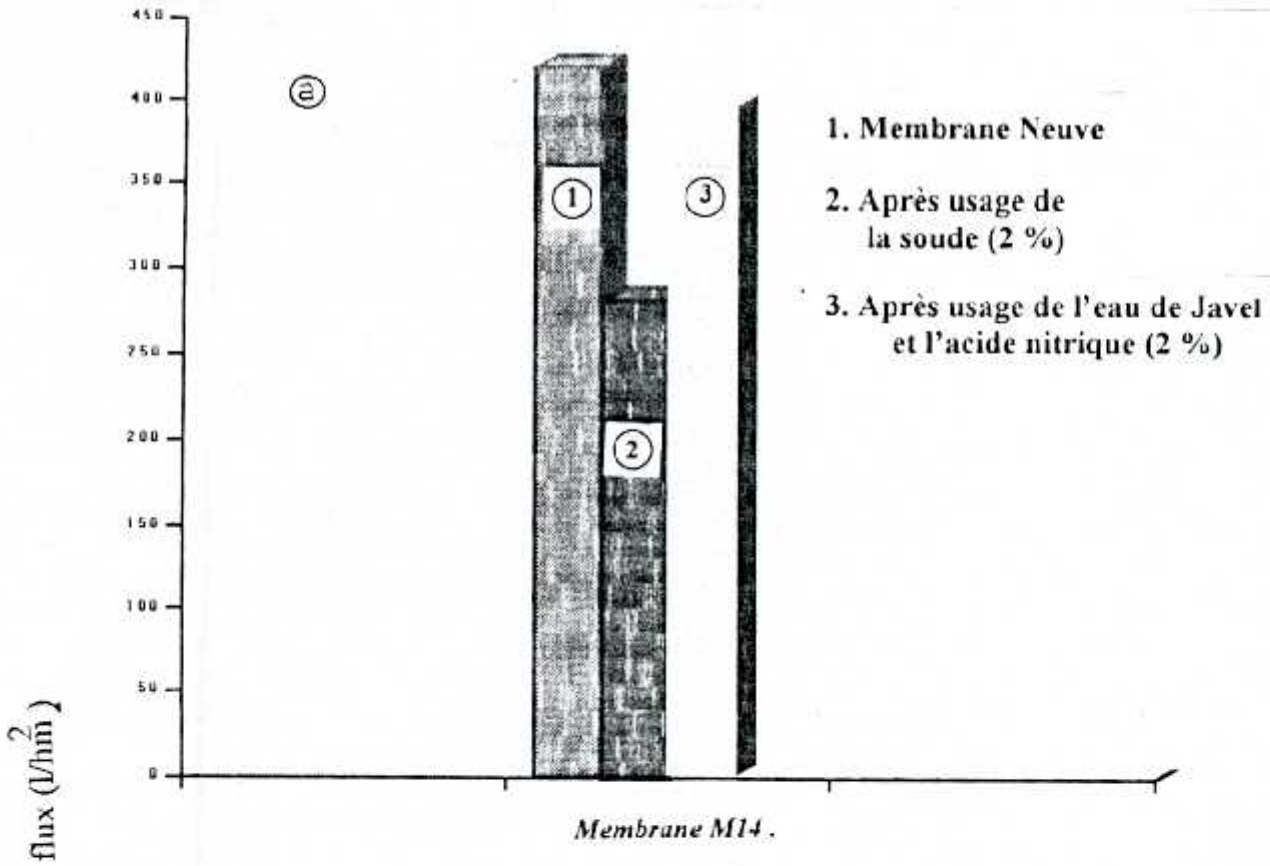


Figure (V.1) : Flux de perméat de l'eau distillée en fonction des agents de nettoyage.

V. 2 / INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES :

V. 2. 1 / Influence du temps de filtration

- *le flux de perméat:*

La variation du flux de perméat en fonction du temps à différentes pressions pour les deux membranes étudiées M14 et M8 est illustrée par les figures (V.2.a) et (V.2.b), il apparaît que:

- ◆ La chute du flux de perméat est très importante pendant les premières trente minutes et tend par la suite vers un état quasistationnaire.

Cette chute est d'autant plus forte que la pression transmembranaire est élevée. En effet, lorsque la pression passe de 0.6 à 2 bar, la perte en flux augmente de 36 à 63 % pour la membrane de microfiltration type M14 et elle n'excède pas les 30 % pour la membrane d'ultrafiltration type M8.

Par ailleurs, la représentation du flux de perméat rapporté au flux à l'eau distillée mesuré [figures (V.3.a) et (V.3.b)]; met en évidence l'existence d'une chute instantanée plus importante à grande pression dans le cas d'une membrane de microfiltration M14 que dans le cas d'une membrane d'ultrafiltration.

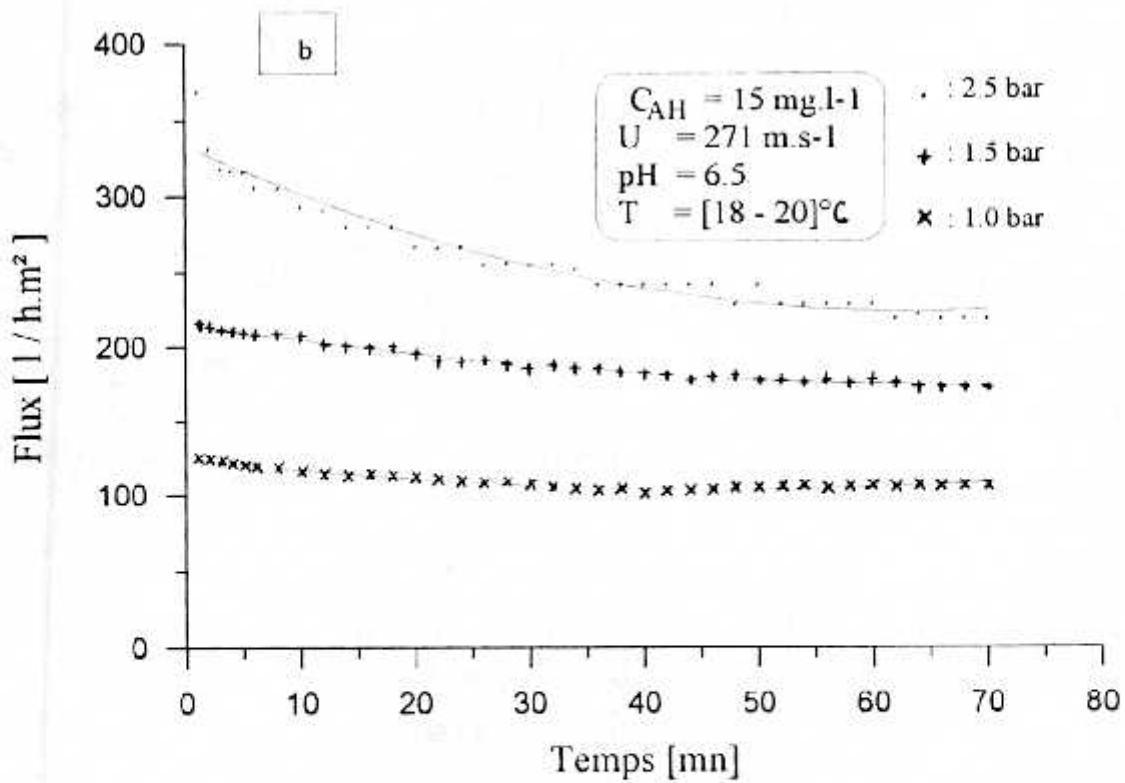
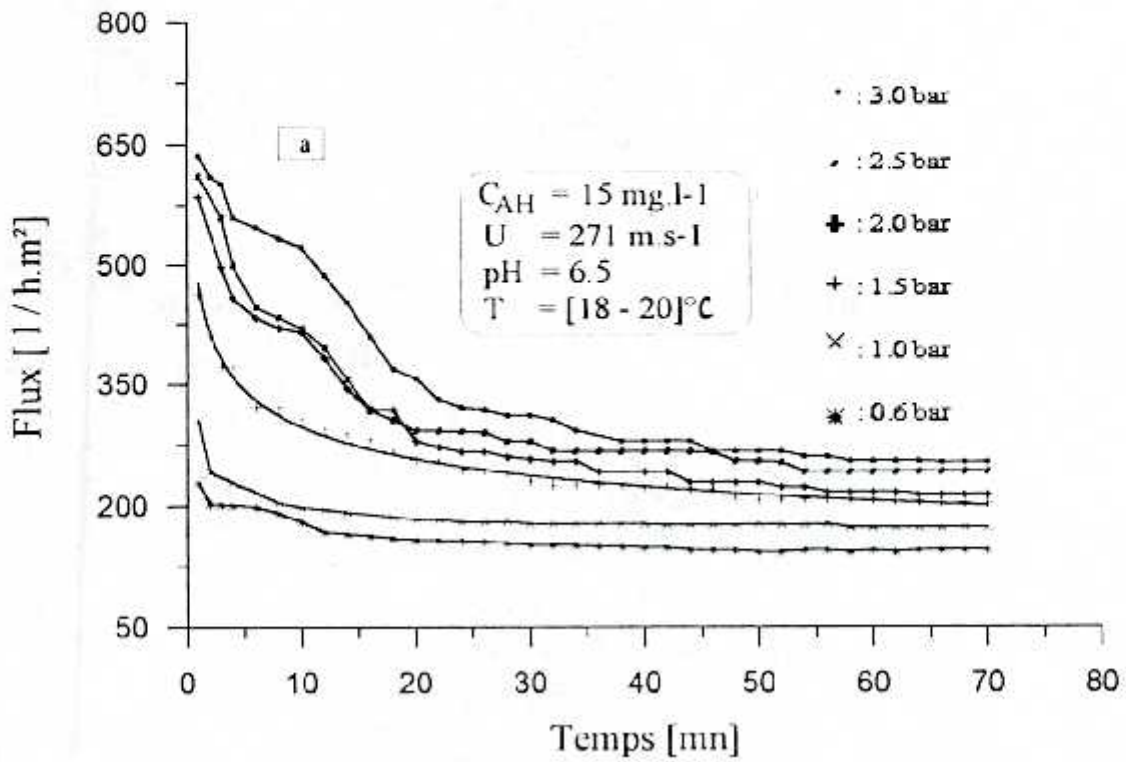


Figure (V.2) : Variation du flux de perméat en fonction du temps à différentes pressions.

a. Membrane M14 - b. Membrane M8.

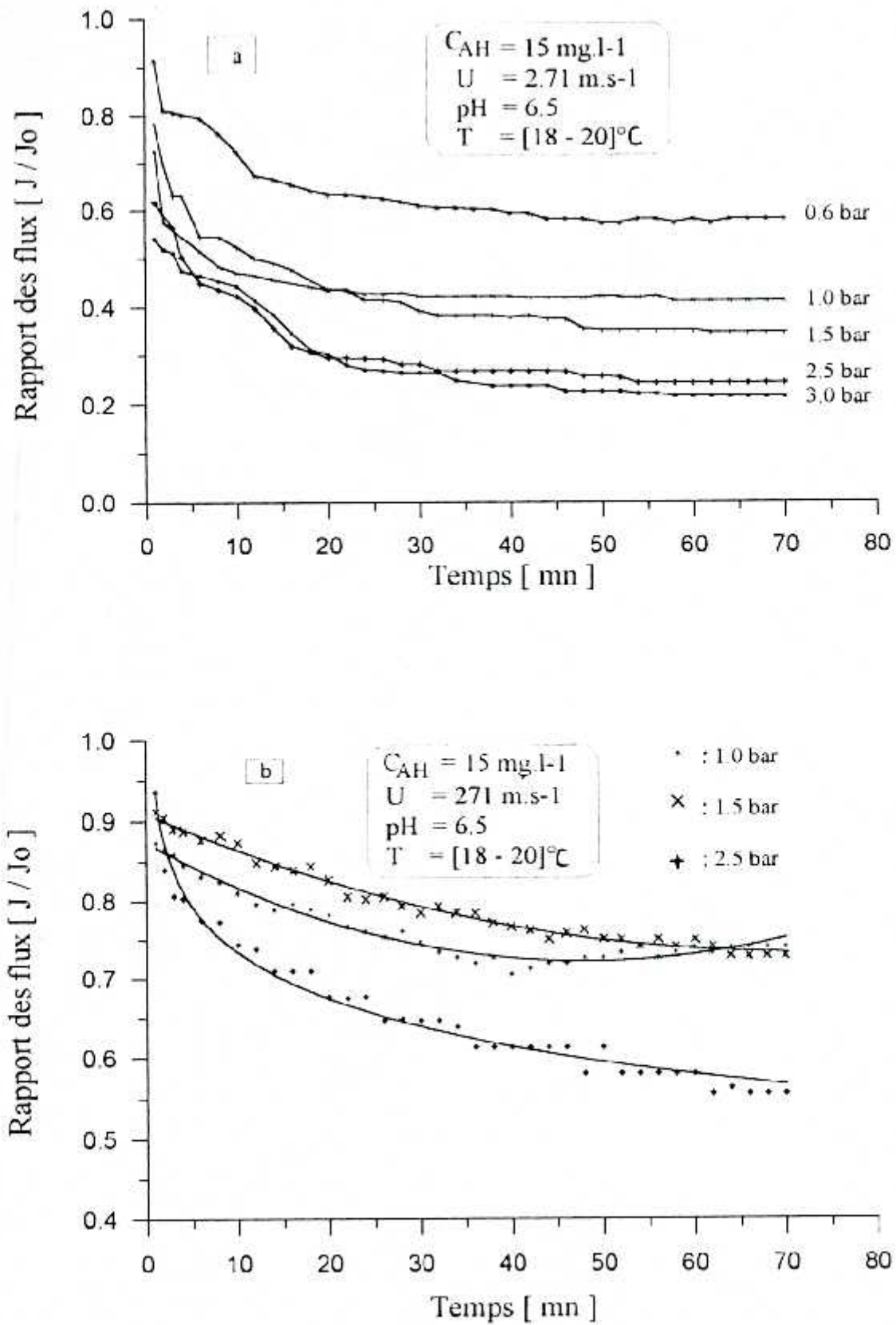


Figure (V.3) : Variation du rapport des flux de perméat en fonction du temps à différentes pressions .

a. Membrane M14 - b. Membrane M8

Cependant les flux de perméat à travers les membranes M14 et M8 à l'état quasistationnaire dépendent de la pression plutôt que du type des membranes (figure (V.4)).

En effet, l'écart entre les flux de perméat passe de 43 à 9 % lorsque la pression augmente de 1 à 2.5 bar .

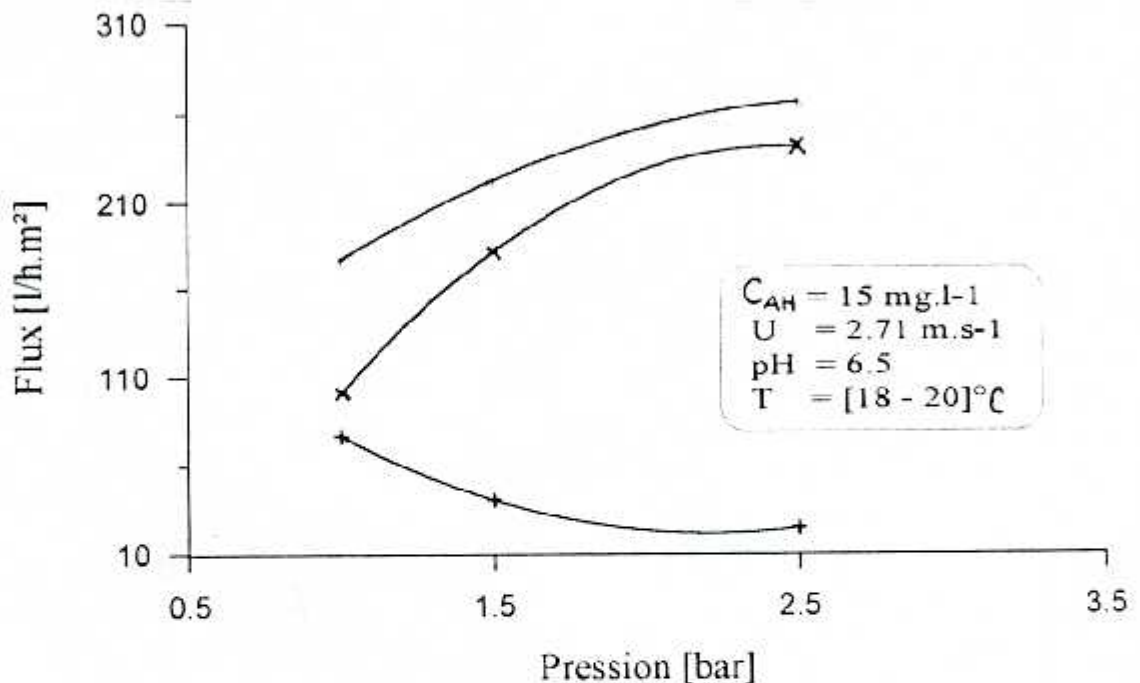


Figure (V.4) : Variation du flux de perméat à l'état quasistationnaire ($t = 40$ mn) en fonction de la pression

• : Membrane M14 . × : Membrane M8
 + : Ecart entre flux .

A la lumière de ces observations, ceci suggère que la perte en flux de perméat se produit principalement en trois étapes:

1. Une chute instantanée, pouvant atteindre environ 46 % à 3 bar de la perméabilité initiale pendant les cinq premières minutes.
2. Une chute encore importante (50 %) pendant les premières quarante minutes.
3. Une stabilisation représentée par un pseudo-palier pendant les trente dernières minutes.

Cette évolution inhérente à la nature du colmatage qui peut se produire suivant différents mécanismes:

La première étape correspond vraisemblablement à une pénétration des macromolécules d'acides humiques dont la masse moléculaire est proche au seuil de coupure à l'intérieur des pores de la membrane. Ce type de colmatage est prépondérant par le fait qu'il est difficilement éliminé par lavage chimique et peut-être associé au cas de colmatage le plus gênant.

Les deux autres étapes correspondent à l'installation progressive d'un dépôt d'acides humiques sur la surface de la membrane jusqu'à atteindre une épaisseur contrôlée par les conditions hydrodynamiques imposées (pression, vitesse tangentielle).

En effet, quelque soit le mécanisme de colmatage, il induit une augmentation de la résistance totale à l'écoulement donnée par la relation :

$$J = (\Delta P / \mu \cdot R_T)$$

$$\text{avec : } R_T = R_m + R_a$$

où R_m : représente la résistance de la membrane calculée lors du passage d'eau distillée selon :

$$R_m = (\Delta P / \mu_0 \cdot J_0) \quad (V.1)$$

J_0 et μ_0 : sont le flux de perméat et la viscosité de l'eau distillée.

R_a : Résistance additionnelle due au colmatage.

Alors la décroissance des flux de perméat peut s'analyser en fonction de R_a selon:

$$(R_a / R_m) = (J_0 / J) - 1 \quad (V.2)$$

$$\text{avec } \mu \approx \mu_0$$

Les figures ((V.5.a) et (V.5.b)) illustrent la variation du rapport de résistance en fonction du temps pour les deux membranes.

Il est clair que ce rapport de résistance est plus important pour la membrane de micro filtration M14 où il atteint une valeur proche de 3 à l'état quasistationnaire et il est d'autant plus élevé que la pression est importante.

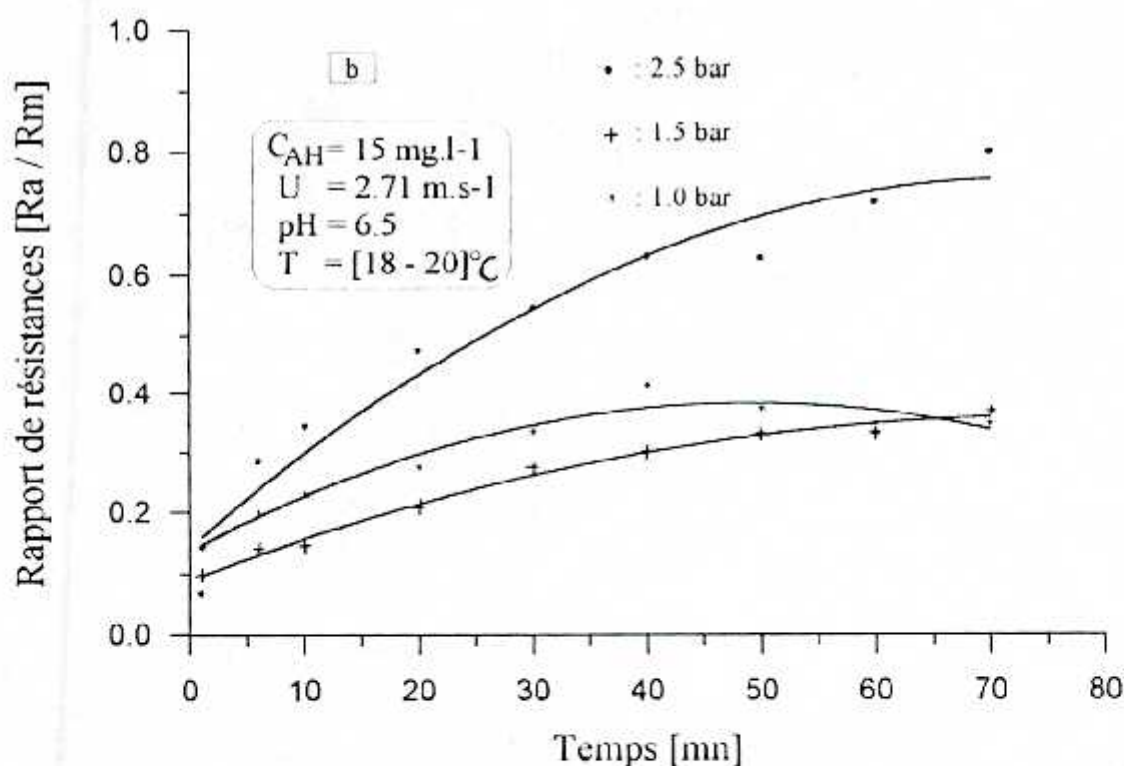
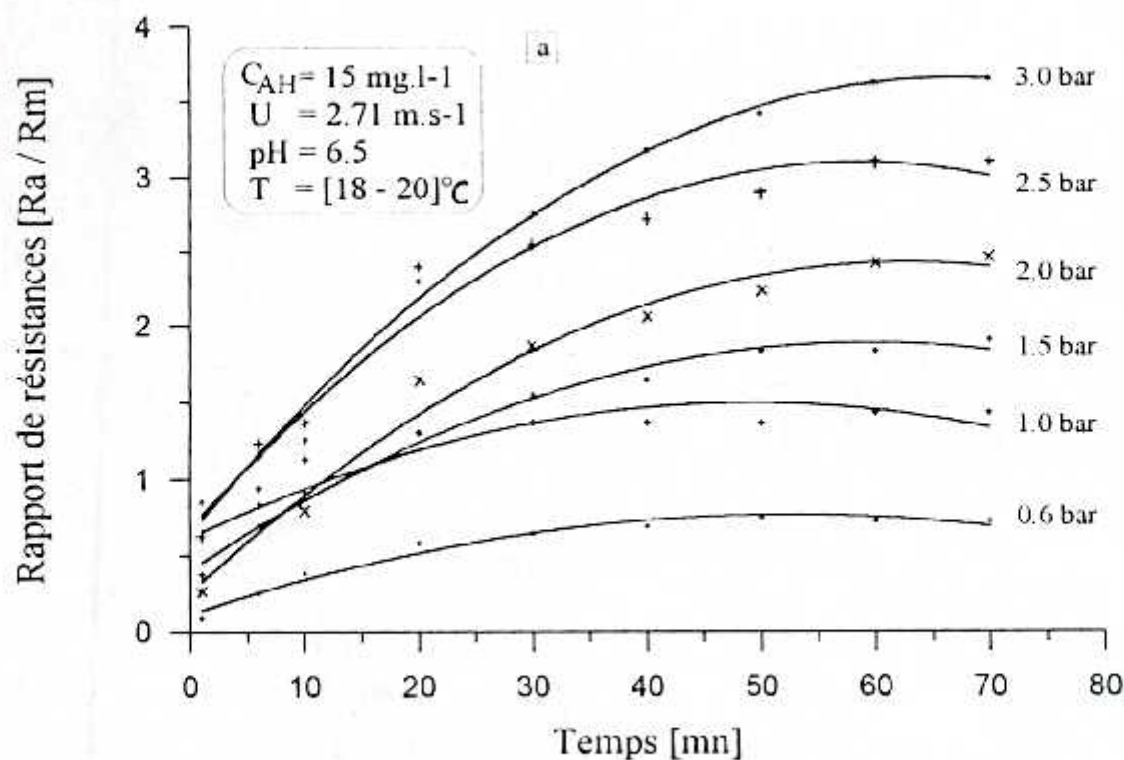


Figure (V.5) : Variation du rapport de résistances en fonction du temps à différentes pressions.

a. Membrane M14 - b. Membrane M8

• **Le taux de rétention R :**

L'évolution du taux de rétention en fonction du temps pour les membranes du type M8 et M14 est illustrée par les figures (V.6.a) et (V.6.b).

Ces figures traduisent des taux de rétention qui augmentent en fonction du temps durant les premières quarante minutes pour se stabiliser durant le reste de l'opération.

La membrane d'ultrafiltration type M8 atteint dès les premiers instants des taux de rétention importants que ceux obtenus par la membrane type M14.

Il est à noter qu'à la fin de l'opération les taux de rétention des deux types de membranes restent sensiblement comparables.

Ces observations sont indubitablement liées à la cinétique des mécanismes de colmatage qui peuvent être mis en jeu.

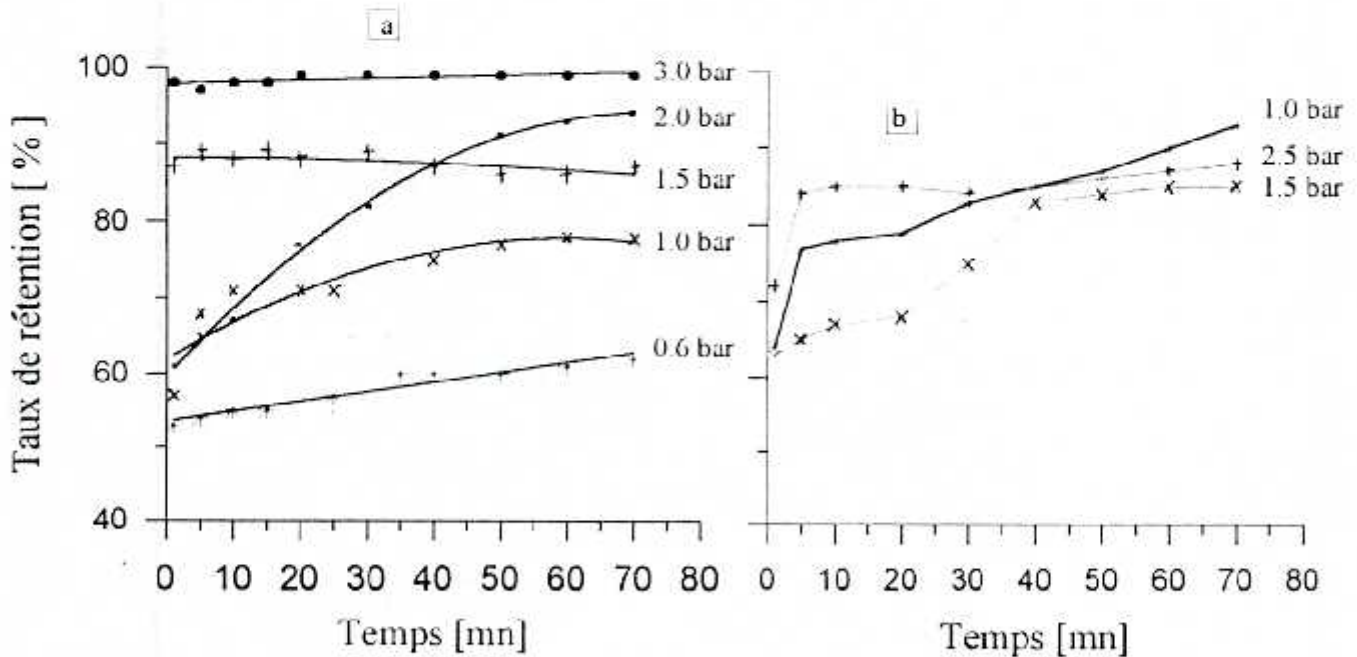


Figure (V.6) : Variation du taux de rétention en fonction du temps à différentes pressions .

a. Membrane M14 - b. Membrane M8

V. 2.2 / Influence de la pression transmembranaire :

L'effet de la pression transmembranaire sur le flux de perméat (J) et le taux de rétention (R) des acides humiques est testé avec les membranes type M14 et M8.

Les essais sont réalisés à une vitesse tangentielle de $2,71 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, une température variant entre 18 et 20°C et un pH compris entre 6 et 7.

La représentation des flux de perméat initiaux en fonction de la pression transmembranaire (figures (V.7.a) et (V.7.b)) fait apparaître :

Une élévation du flux de perméat à travers la membrane M14 suivie d'un fléchissement pour les fortes pressions où le flux de perméat n'augmente pratiquement plus lorsque la pression dépasse deux bar.

En effet, ce flux croît linéairement entre 0 et 2 bar puis tend à rester relativement constant entre 2 et 3 bar pour la membrane M14.

Par contre, cette linéarité se conserve jusqu'à 2.5 bar pour la membrane type M8. Ce décalage dans l'influence de la pression peut s'expliquer par le colmatage interne, plus accru pour la membrane M14, qui peut être la conséquence de l'obstruction partielle ou totale des pores et/ou recouvrement de la surface de la membrane par dépôt d'acides humiques.

L'évolution du taux de rétention en fonction de la pression à l'état quasistationnaire pour les deux membranes est illustrée par la figure (V.8);

Il est à signaler :

- ◆ qu'une augmentation du taux de rétention en fonction de la pression pour la membrane M14 est observée; en effet, ce taux de rétention augmente de 39% lorsque la pression passe de 0.6 à 3 bar, alors qu'il est presque constant dans le cas de la membrane type M8.
- ◆ les taux de rétention, pour la membrane de microfiltration représentent une tendance à la stabilisation à grandes pressions où les taux maximaux sont atteints.

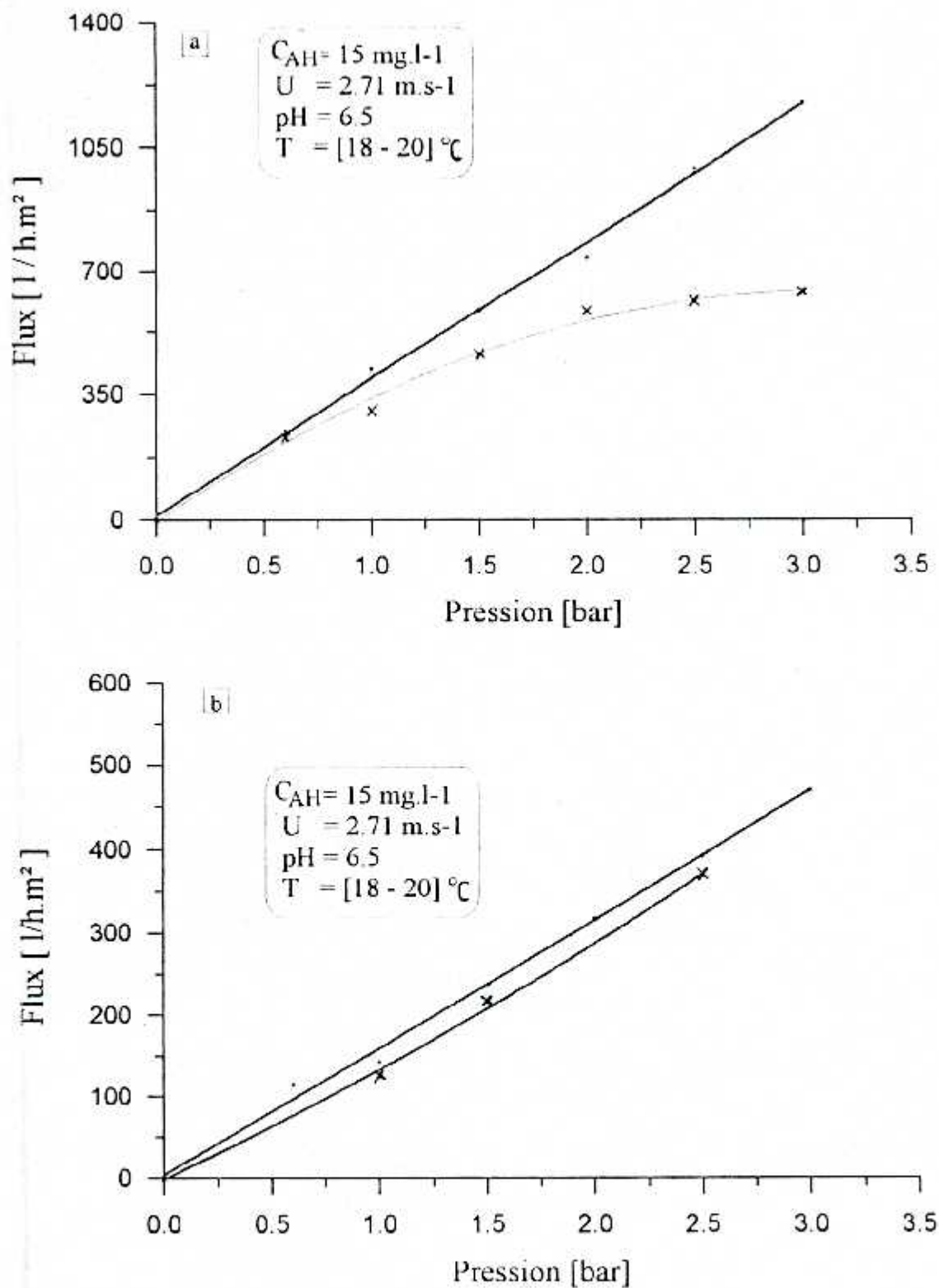


Figure (V.7) : Variation des flux de perméat initiaux en fonction de la pression.

a. Membrane M14 - b. Membrane M8

. : Eau distillée.

x : Eau synthétique d'AH.

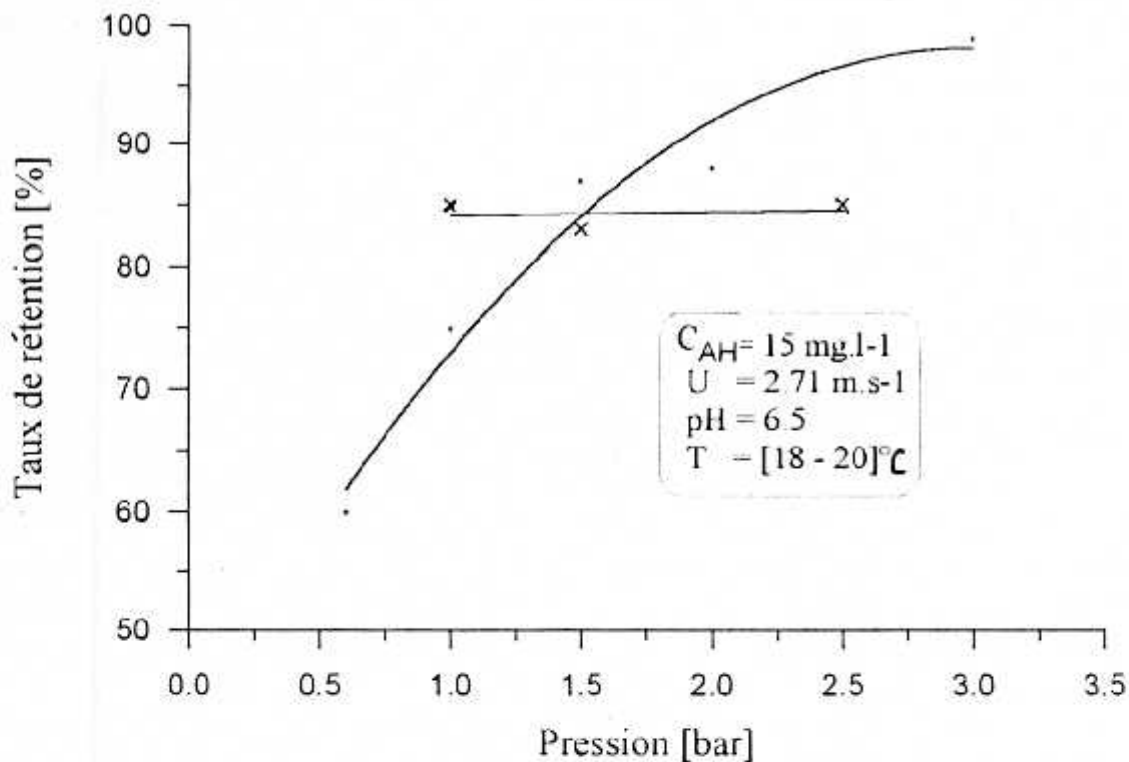


Figure (V.8) : Variation du taux de rétention des Acides Humiques en fonction de la pression à l'état quasistationnaire

• : Membrane M14, X : Membrane M8.

V. 2. 3 / Influence de la vitesse tangentielle :

L'effet de la vitesse tangentielle sur le flux de perméat et le taux de rétention est testé pour la membrane de microfiltration type M14. Ces essais sont réalisés sous une pression transmembranaire de deux bar , une température variant entre (18-20) $^\circ\text{C}$.

◆ Le flux de perméat :

La variation du flux de perméat pour deux vitesses tangentielles (2.71 et 4.21 m.s^{-1}) est représentée par la figure (V.9);

Il en ressort que :

- les flux de perméat sont sensiblement comparables aux premier instants puis chutent pour se stabiliser après quarante minutes.

Cette chute exprimée en pourcentage par rapport à la valeur initiale reste élevée (63.4 % à 2.71 m.s^{-1} et 51.20 % à 4.21 m.s^{-1}).

- L'augmentation de la vitesse tangentielle de l'ordre de 50 % provoque une amélioration du flux de perméat de l'ordre de 20 % à l'état quasistationnaire.

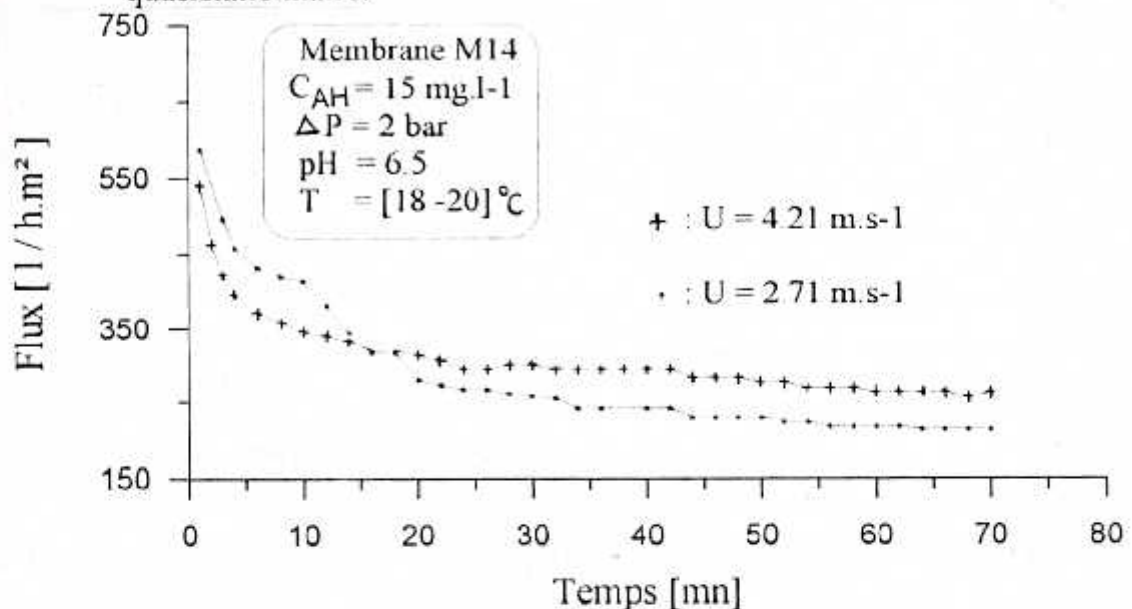


Figure (V.9) : Variation du flux de perméat en fonction du temps à différentes vitesses tangentielles.

◆ Le taux de rétention :

La variation du taux de rétention en fonction du temps à deux vitesses tangentielles est illustrée par la figure (V.10).

Il apparaît :

- que l'augmentation de la vitesse tangentielle se traduit par une nette diminution du taux de rétention (de l'ordre de 25 %) à l'état quasistationnaire.

Cependant, les écarts initiaux entre les taux de rétention sont faibles (9 %) puis augmentent par la suite pour atteindre 25 %.

Ceci suggère qu'à des grandes vitesses tangentielles, la force de cisaillement est plus importante, donc apte à contrôler le faible dépôt en surface permettant ainsi un flux de perméat à l'état quasistationnaire plus élevé et un taux de rétention plus faible dû certainement à la pénétration des macromolécules d'acides humiques à l'intérieur de la membrane sans être retenues par le dépôt d'où elles passent dans l'ultrafiltrat.

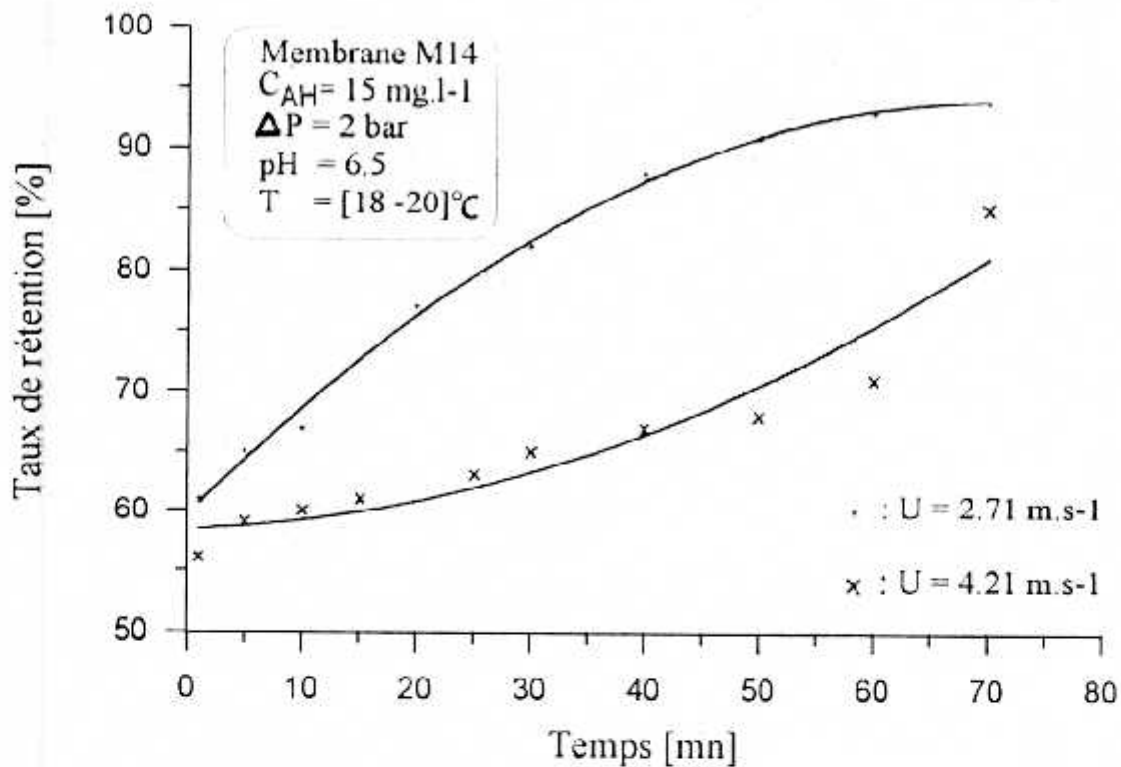


Figure (V.10) : Variation du taux de rétention en fonction du temps à différentes vitesses tangentielles.

La comparaison des flux de perméat et les taux de rétention pour les deux membranes à différentes conditions opératoires (pression transmembranaire, temps de filtration)(figures (V.11.a), (V.11.b) et (V.12)) fait ressortir :

- ◆ que l'utilisation de la membrane type M8 est un bon moyen pour l'élimination des acides humiques par ultrafiltration: (taux de rétention élevé 85 % et indépendant de la pression avec des flux à l'état quasistationnaire et pression élevée, comparable à ceux de la membrane M14, tout en évitant la chute importante du flux de perméat et l'irréversibilité du colmatage).

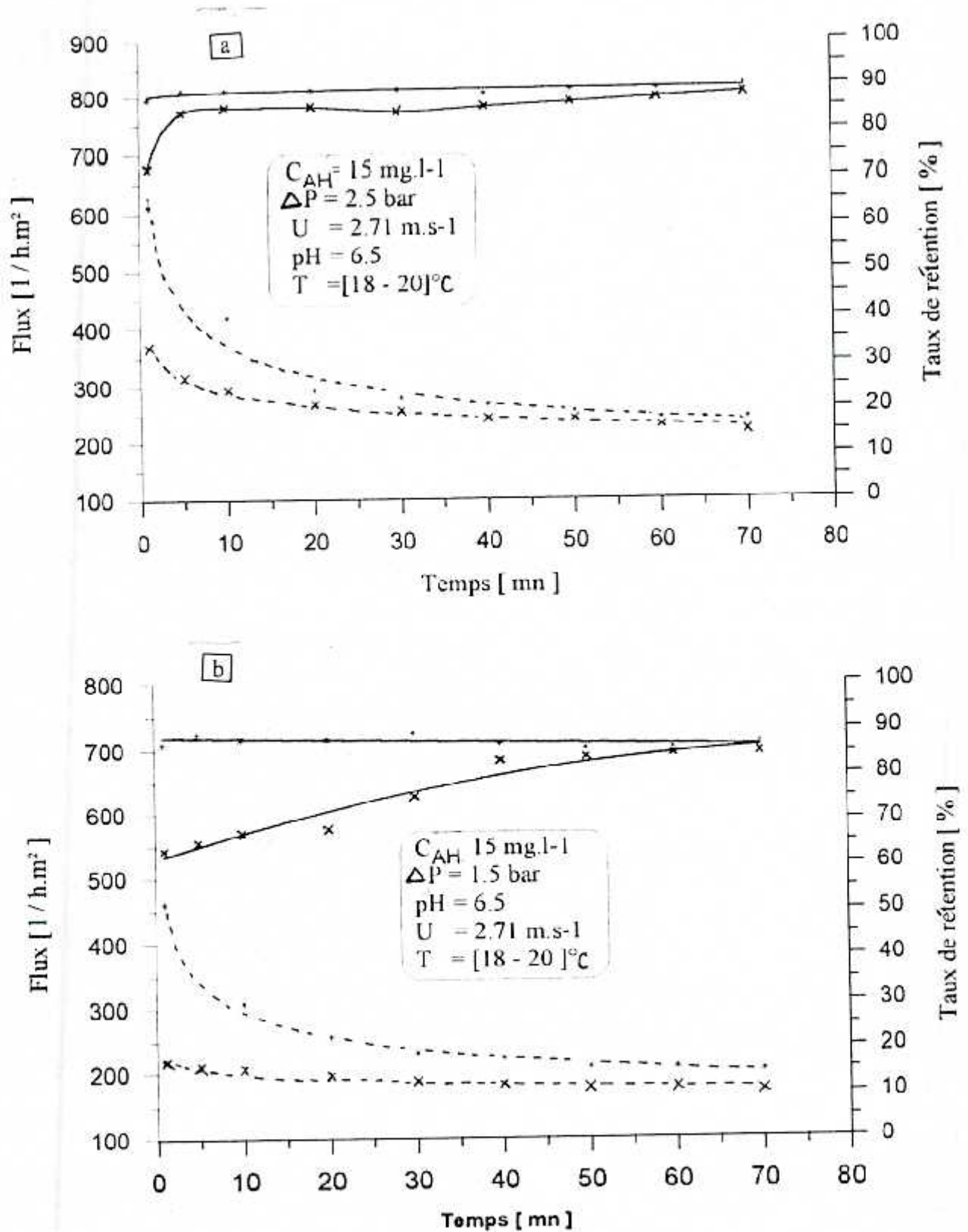


Figure (V.11) : Variation du flux de perméat et de taux de rétention en fonction du temps .

· : Membrane M14
 × : Membrane M8
 - - - : Flux, — : Rétention

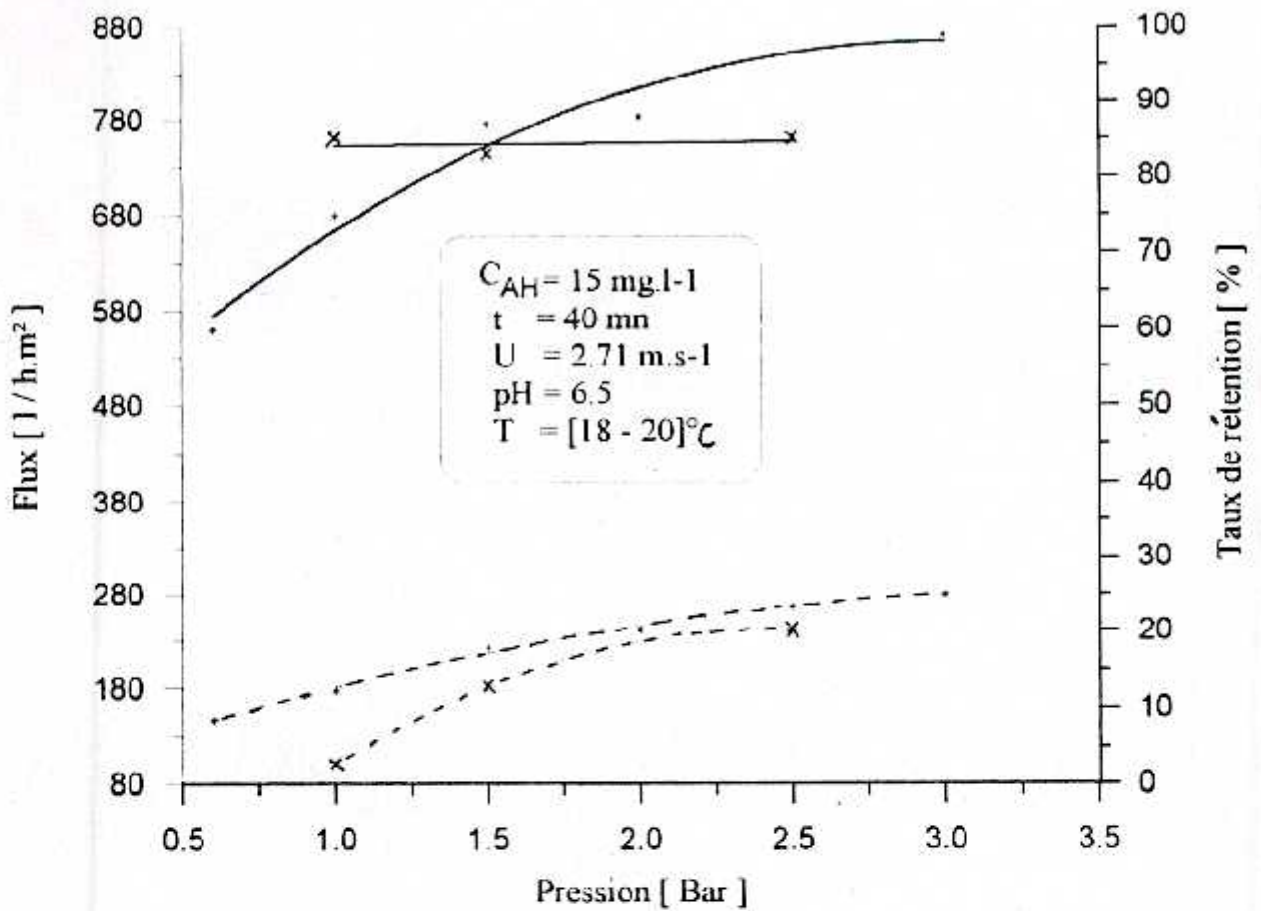


Figure (V.12) : Variation du flux perméat et de taux de rétention en fonction de la pression à l'état quasistationnaire .

- : Membrane M14
- × : Membrane M8
- : Flux, ——— : Rétention

V. 3 / Conclusion.

L'étude expérimentale de la micro-ultrafiltration d'une solution d'acides humiques fait bien ressortir que le colmatage des membranes de micro-ultrafiltration représente la principale contrainte pour l'élimination des acides humiques.

En effet, la microfiltration des acides humiques ne permet pas d'éviter une forte diminution du flux de perméat pendant les premières minutes de filtration.

La chute du flux de perméat pendant les trente premières minutes et l'augmentation du taux de rétention pendant les quarantes minutes sont contrôlées essentiellement par les phénomènes de colmatage mis en jeu. Ce phénomène englobe un ensemble de mécanismes (pénétration à l'intérieur et dépôt des macromolécules d'acides humiques à la surface de la membrane) responsable de la chute importante du flux de perméat en fonction du temps.

La chute du flux de perméat en fonction du temps pour la membrane type M14 est plus importante que celle de la membrane M8.

Cette décroissance est d'autant plus forte que la pression est élevée.

Ceci suggère que dans la perméation à travers la membrane M14, le colmatage interne contrôle en grande partie la résistance à l'écoulement.

Par ailleurs, le colmatage par dépôt à la surface de la membrane moins gênant n'est pas à exclure, en effet :

- ◆ Pour la membrane M8, quelque soit la pression appliquée, le taux de rétention est à peu près constant et la chute du flux de perméat avant l'état quasistationnaire est moins prononcée que pour la membrane M14. Ces observations permettent de dire que la perméation à travers cette membrane est contrôlée essentiellement par une résistance à l'écoulement provoquée par un dépôt en surface.
- ◆ La vitesse tangentielle présente un faible effet sur le flux de perméat de la membrane M14, ce qui peut-être attribué à la faible épaisseur du dépôt et l'importance de la part due au colmatage interne.

Afin de lutter contre le colmatage, deux solutions peuvent être envisagées :

- ◆ Réduire encore les pores de la membrane et pratiquer l'ultrafiltration ou la Nanofiltration.
- ◆ Augmenter la taille des acides humiques par floculation.

La technique utilisée au cours de cette étude est le prétraitement de Coagulation-Floculation qui vise à modifier la taille des acides humiques en diminuant le nombre de macromolécules libres par adsorption sur les floes minéraux.

CHAPITRE VI

PRETRAITEMENT

COAGULATION-MICROFILTRATION

VI.1 / OPTIMISATION DE LA CONCENTRATION EN COAGULANT

Les résultats obtenus par des essais sur **JAR-TEST** sont représentés par les figures ((VI.1) et (VI.2)).

Ces figures traduisent respectivement, la variation du pourcentage de réduction des acides humiques (A.H) en fonction de la concentration du sulfate d'aluminium $[Al_2(SO_4)_3.18H_2O]$ et la variation des pourcentages de réduction optimaux en fonction du pH.

Il en ressort:

l'existence de deux zones de pH distinctes des optimums du pourcentage de réduction des acides humiques:

Une première zone dont le pH est compris entre 4 et 5,5 et une deuxième dont le pH est compris entre 6 et 7,5. En effet, les meilleurs pourcentages de réduction (78,15 % et 76,63 %) sont observés respectivement à un pH de 5,5 et 6 pour une concentration de coagulant variant de 20 à 22 mg / l.

En revanche, l'augmentation du pH de 6 à 8 induit une diminution du pourcentage de réduction des acides humiques et nécessite une concentration de coagulant plus élevée (26 mg / l) (figure (VI.1)).

Par ailleurs, pour une même concentration optimale de coagulant (20 mg / l), l'augmentation du pH de 4 à 5,5 permet un gain en efficacité de l'ordre de 33 % (figure (VI.2)).

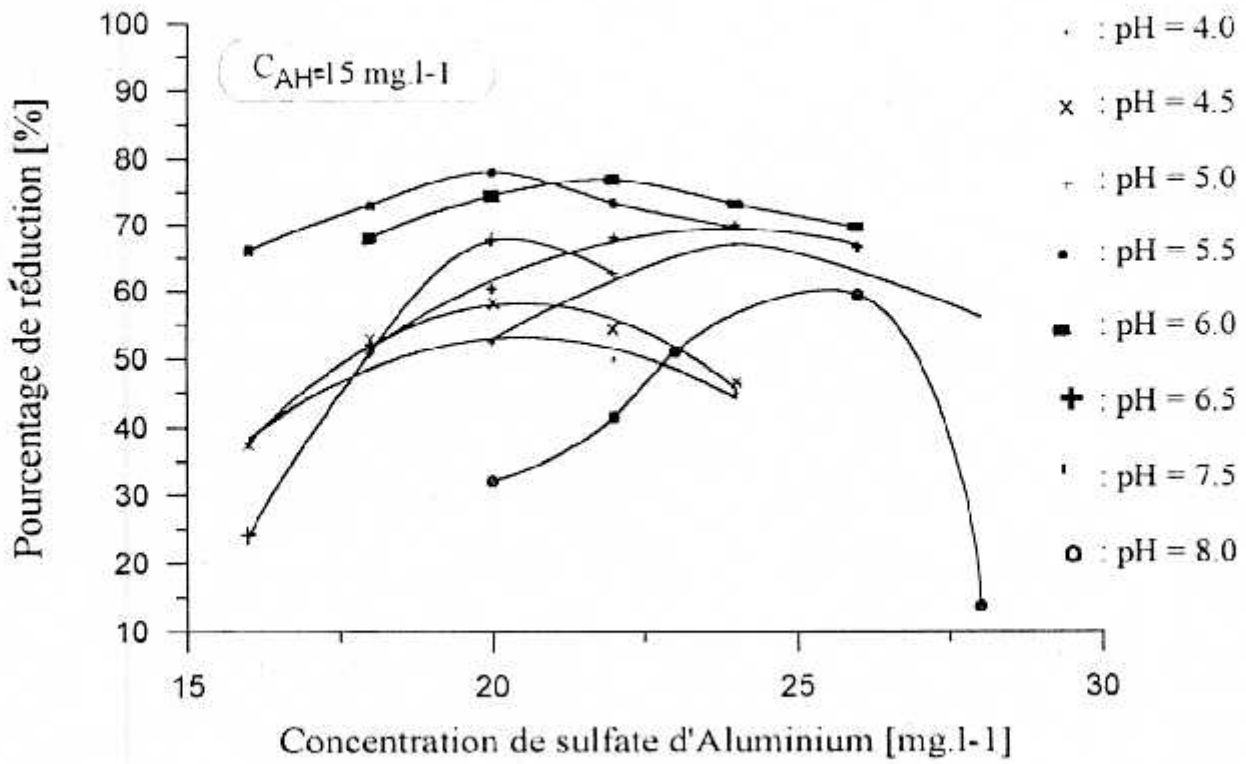


Figure (VI.1) : Variation du pourcentage de réduction des acides humiques en fonction de la concentration de sulfate d'Aluminium aux différents pH.

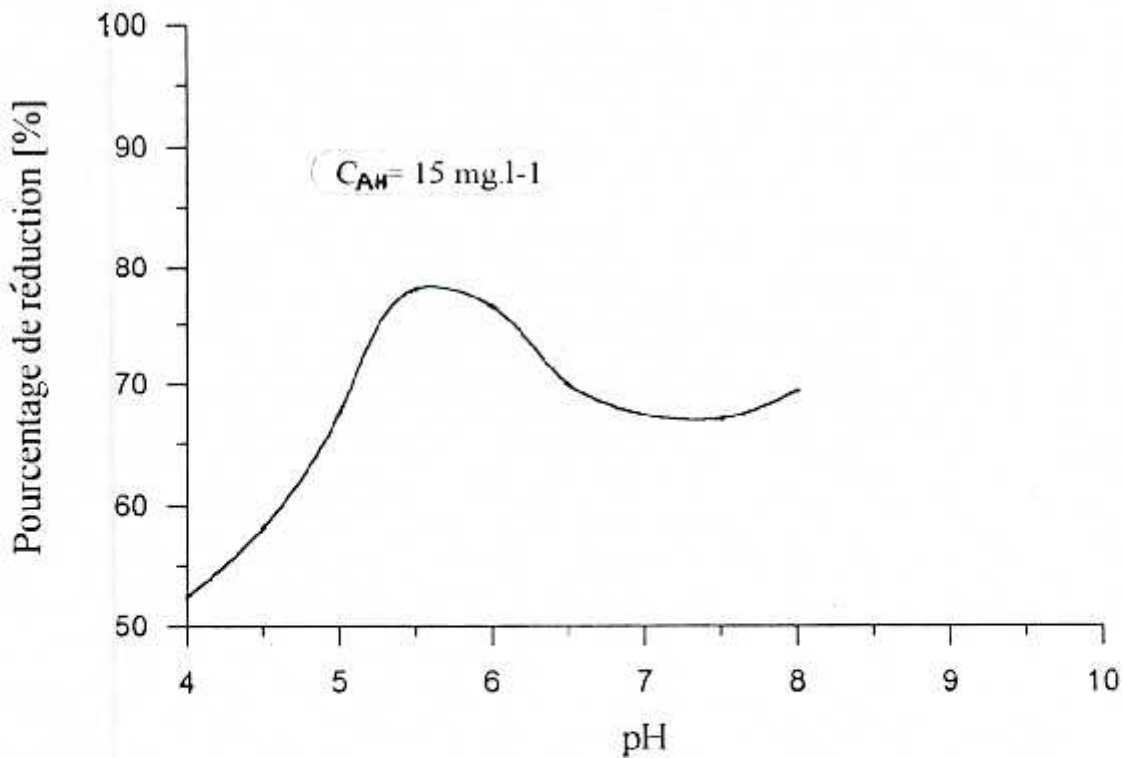


Figure (VI.2) : Variation du pourcentage de réduction des acides humiques en fonction du pH.

VI.2 / SUGGESTIONS SUR LES MECANISMES

DE LA COAGULATION-FLOCULATION DES ACIDES HUMIQUES

Les observations suggèrent que la déviation des pourcentages de réduction des acides humiques en fonction du pH peut-être attribuée à la nature de l'espèce formée par hydrolyse du coagulant et le mécanisme d'action sur les acides humiques pour chaque zone considérée du pH.

Le mécanisme de coagulation des acides humiques est dirigé par la présence des différentes espèces d'aluminium susceptibles d'être présentes lors de l'hydrolyse qui dépend du pH, puisqu'il détermine à la fois l'importance des charges des substances à éliminer et celles du coagulant.

En effet, selon le pH du milieu les espèces formées par hydrolyse du sulfate d'aluminium sont nombreuses et peuvent-être de nature [93,94] :

- Monomérique : Al^{3+} ; $Al(OH)^{2+}$; $Al(OH)_2^+$; $Al(OH)_4^-$
- Polymérique : $Al_2(OH)_2^{4+}$; $Al_8(OH)_{20}^{4+}$
- Précipité : $Al(OH)_3(S)$

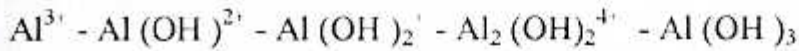
De ce fait, les mécanismes responsables de la réduction des acides humiques sont de nature très diverse :

- $pH \leq 4$

Les faibles pourcentages de réduction obtenus ne sont pas dûs uniquement à la précipitation des acides humiques à hauts poids moléculaires sous l'effet de pH, mais aussi à la formation des complexes aluminium-acides humiques étant donné que dans cette zone de pH les formes Al^{3+} sont majoritaires, alors que celles des hydroxo-aluminium sont absentes figure (VI.4).

- ◆ $4.5 \leq pH \leq 6.5$

Dans cette zone, la réduction des acides humiques est substantielle. Les réactions mises en jeu entre le sulfate d'aluminium et les acides humiques sont probablement nombreuses compte-tenu de la présence de plusieurs espèces selon l'ordre suivant :



La présence majoritaire d'espèces de valences élevées (2,3 et 4) entraînent une déstabilisation par neutralisation de charge .

La formation des floccs peut-être expliquée par le mécanisme donné par la figure ci-dessous :

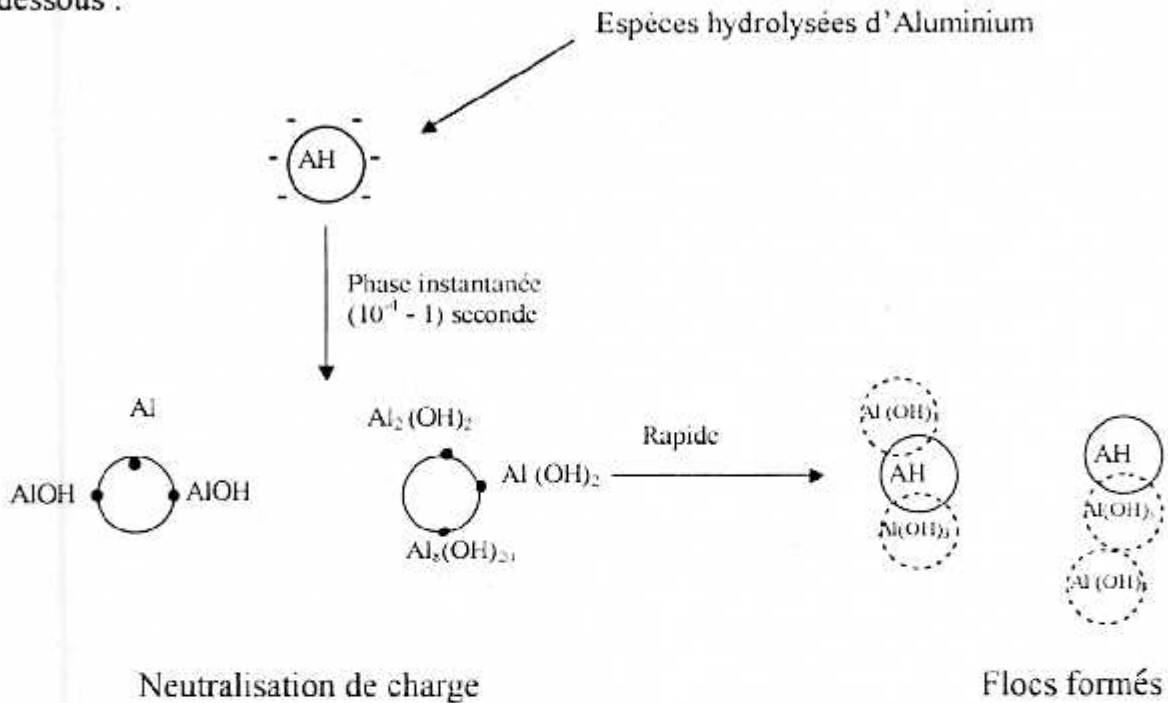
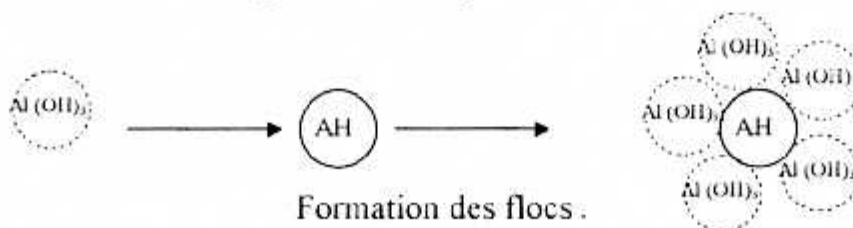


Figure (VI.3) : Schéma réactionnel de la coagulation des acides humiques [97].

◆ 6.5 < pH ≤ 8

Dans cet intervalle de pH, les réactions d'hydrolyse d'aluminium en tétrahydroxo-aluminium $Al(OH)_4^-$ et pentahydroxo-aluminium $Al(OH)_5^{--}$ sont cinétiquement favorisées. Les espèces présentes sont alors : $Al(OH)_3$ - $Al(OH)_4^-$ - $Al(OH)_5^{--}$. Les pourcentages de réduction obtenus sont essentiellement dus à un changement de l'état de surface des acides humiques qui favorise leur précipitation par l'hydroxyde d'aluminium majoritaire à ces pH .



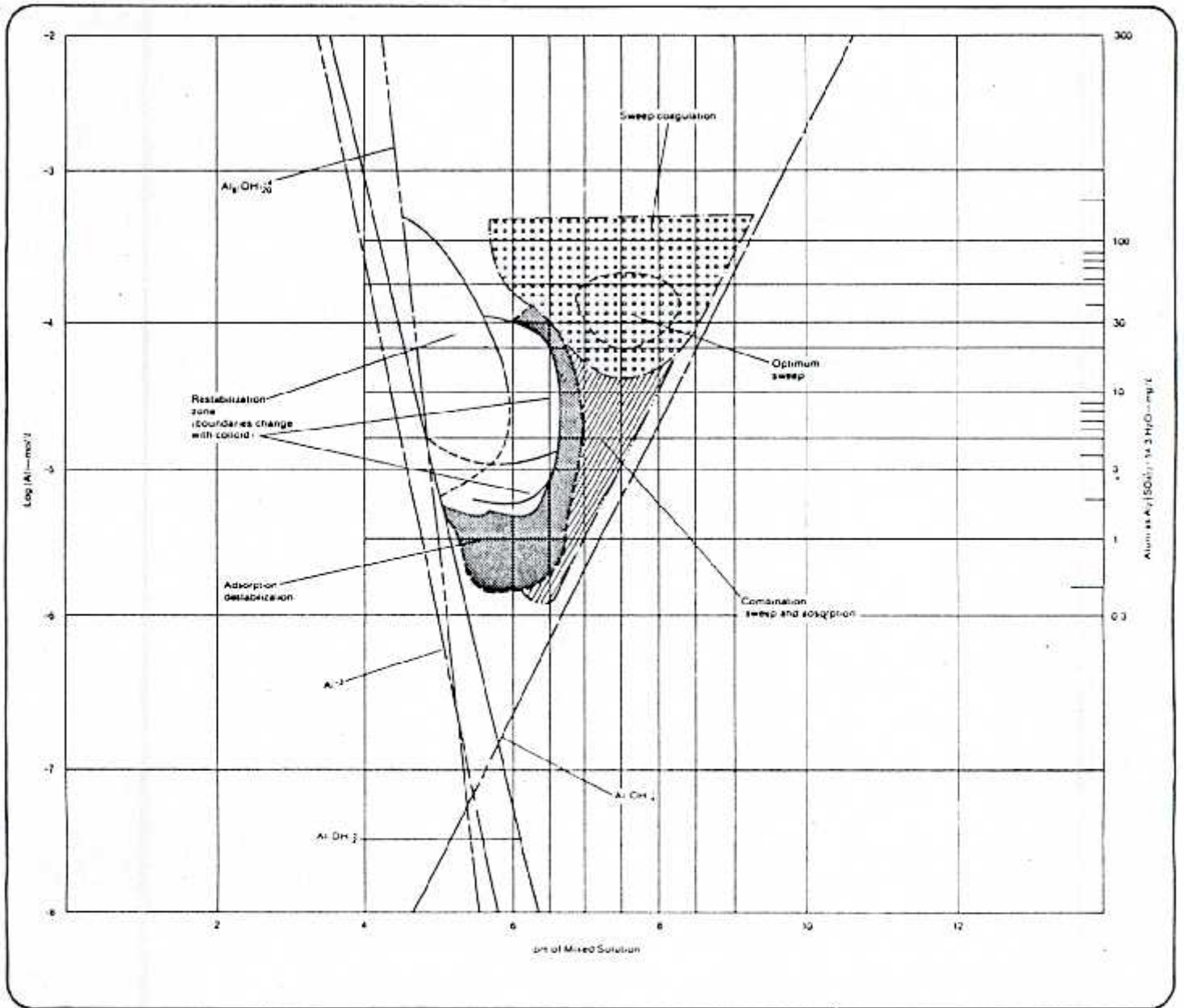


Figure (IV.4) : diagramme de stabilité du sulfate d'Aluminium [95].

VI. 3 / COAGULATION -FLOCCULATION - MICROFILTRATION

DES ACIDES HUMIQUES

Les essais de microfiltration d'une solution d'acides humiques flocculée ont été réalisés à pH 6.5 , une vitesse tangentielle de $2,71 \text{ m.s}^{-1}$ et une température variant entre $(18-20)^{\circ}\text{C}$.

VI. 3. 1 / Influence du temps de filtration :

L'évolution du flux de perméat en fonction du temps à différentes pressions est illustrée sur les figures((VI.5.a), (VI.5.b) et (VI.5.c)).

Ces figures révèlent que:

- ◆ Pour une concentration donnée en coagulant, la chute du flux de perméat en fonction du temps est plus prononcée à des pressions élevées. Cette chute de flux de perméat peut atteindre 56 % après 70 mn de microfiltration.
- ◆ L'étape de colmatage très rapide correspondant à une pénétration des macromolécules d'acides humiques à l'intérieur des pores de la membrane n'apparaît pas. En effet, la microfiltration de la solution flocculée a permis d'éliminer en totalité la chute instantanée du flux de perméat et par conséquent l'évolution du flux de perméat se produit principalement en deux étapes:
 - Une première étape qui provoque une chute du flux de perméat de l'ordre de 40 % au cours des premières quinze minutes selon la concentration de coagulant et la pression transmembranaire. Cette étape dure plus longtemps (40 mn) pour une pression de 3 bar.
 - Une deuxième étape qui occasionne une perte en flux n'excédant pas 18% tout au long de l'opération de microfiltration pour des pressions variant de 1 à 2 bar.
Pour une pression plus importante (3 bar), cette étape est prolongée et est caractérisée par une chute variant de 19 à 25%.

Ces deux étapes correspondent vraisemblablement à un dépôt en surface des acides humiques.

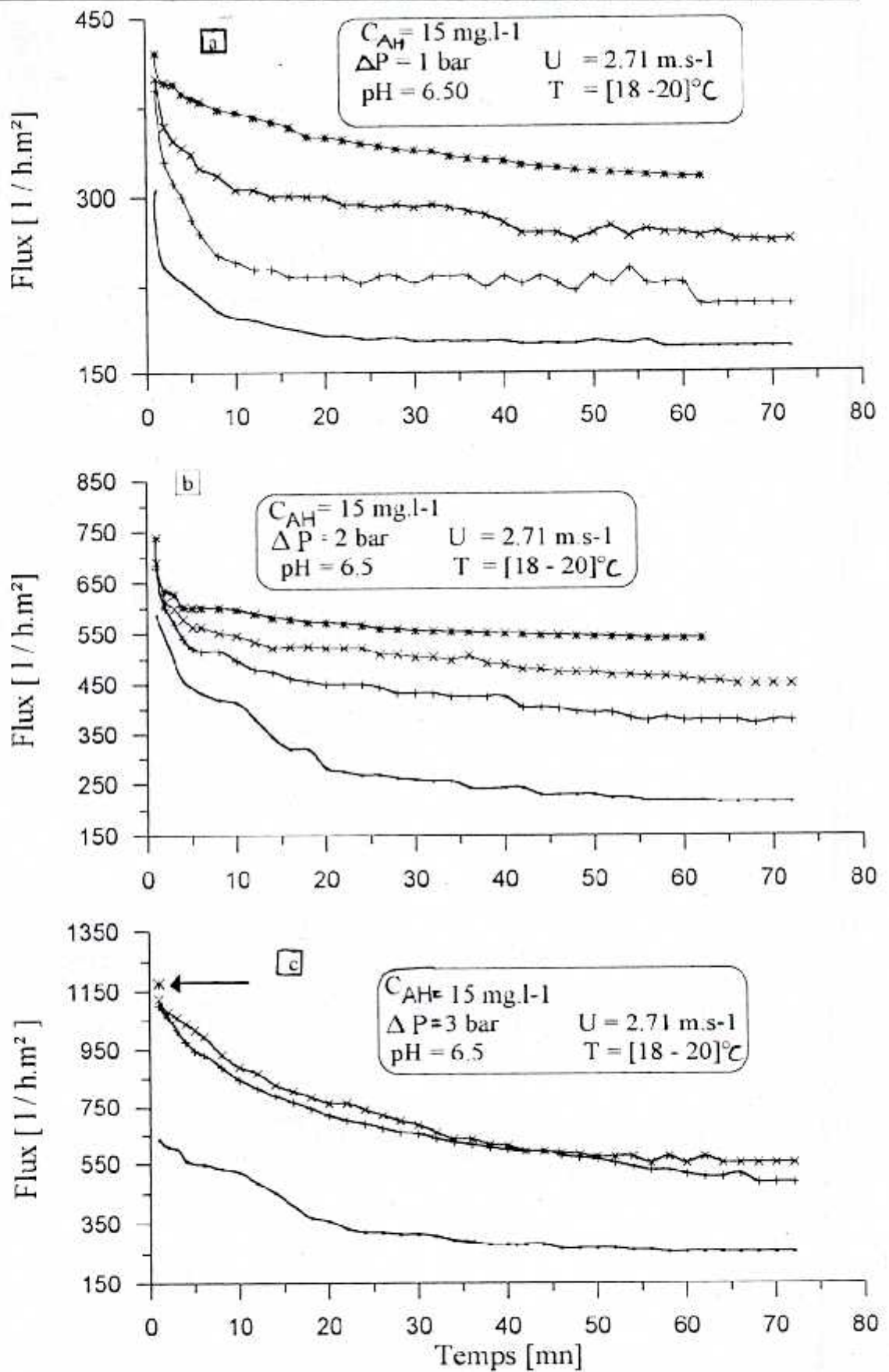


Figure (VI.5) : Variation du flux de perméat en fonction du temps.

- * : Eau distillée,
- . : Eau synthétique sans coagulant,
- x : Eau synthétique + 22 mg.l-1 de coagulant,
- + : Eau synthétique + 10 mg.l-1 de coagulant.

Toutefois, il faut noter que:

- Les flux de perméat finaux de la solution floculée par une concentration de 22 mg/l de sulfate d'aluminium sont comparables aux flux initiaux sans prétraitement comme le montre le tableau ci-dessous:

Pression (bar)	Flux initial sans coagulant (l/h.m ²)	Flux final avec coagulant (l/h.m ²)	
		concentration de Al ₂ (SO ₄) ₃ .18 H ₂ O	
		22 mg/l	10 mg/l
1.0	306	264	210
2.0	586	450	378
3.0	637	552	488

Tableau [VI.1] : Comparaison des flux de perméat initiaux sans coagulant et flux finaux avec ajout du coagulant.

- Malgré les pertes en flux observées à diverses conditions opératoires, les performances initiales de la membrane sont récupérées par un simple lavage à la soude (NaOH) à 2% (figure (VI.6)). Ce qui laisse prévoir que le colmatage lors de la microfiltration de la solution floculée d'acides humiques se fait principalement par dépôt contrairement à la microfiltration sans prétraitement où le colmatage interne est prépondérant.

La représentation du taux de rétention des acides humiques en fonction du temps à différentes pressions fait apparaître:

- Une évolution plus accrue pendant les 10 premières minutes du taux de rétention, qui tend à se stabiliser pour le reste de l'opération de microfiltration (figures (VI.8.a) et (VI.8.b)).

En effet, pour une pression de 1 bar et une concentration en coagulant de 22 mg.l⁻¹, le taux de rétention passe de 64 à 85 %, et de 63 à 77 % pour une concentration de 10 mg.l⁻¹ en coagulant.

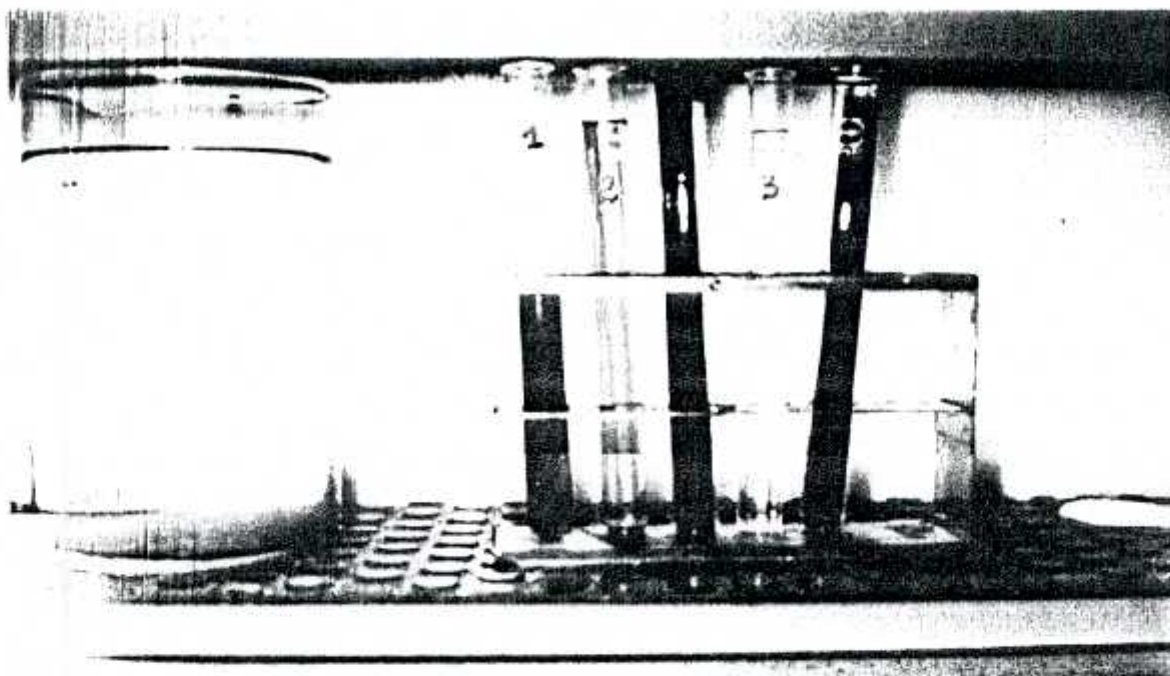


Figure (VI.6) : Nettoyage de la membrane.

1. Premier trempage dans la soude à 2%.
2. deuxième trempage dans la soude à 2%.
3. Troisième trempage dans la soude à 2%.

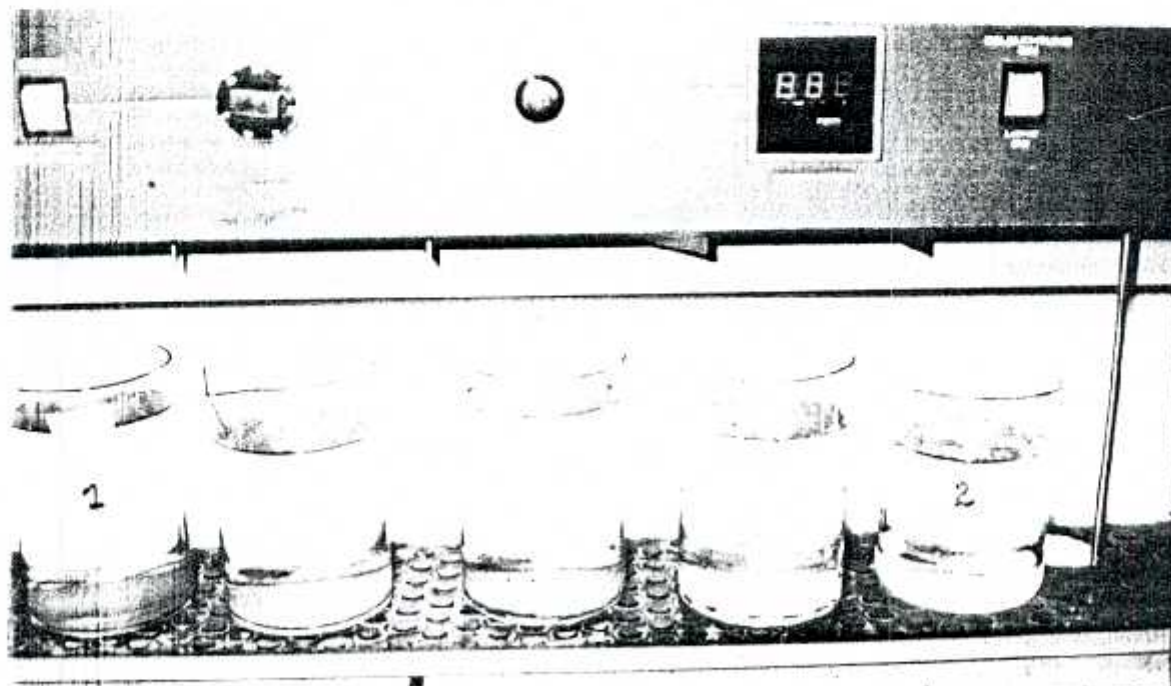


Figure (VI.7) : Comparaison des solutions avant et après traitement.

1. Après coagulation.
2. Après coagulation - microfiltration.

- Les taux de rétention évoluent plus en fonction du temps pour les grandes pressions où des taux maximums sont atteints (>90 %) dès les premiers instants (figure (VI.8.c)).

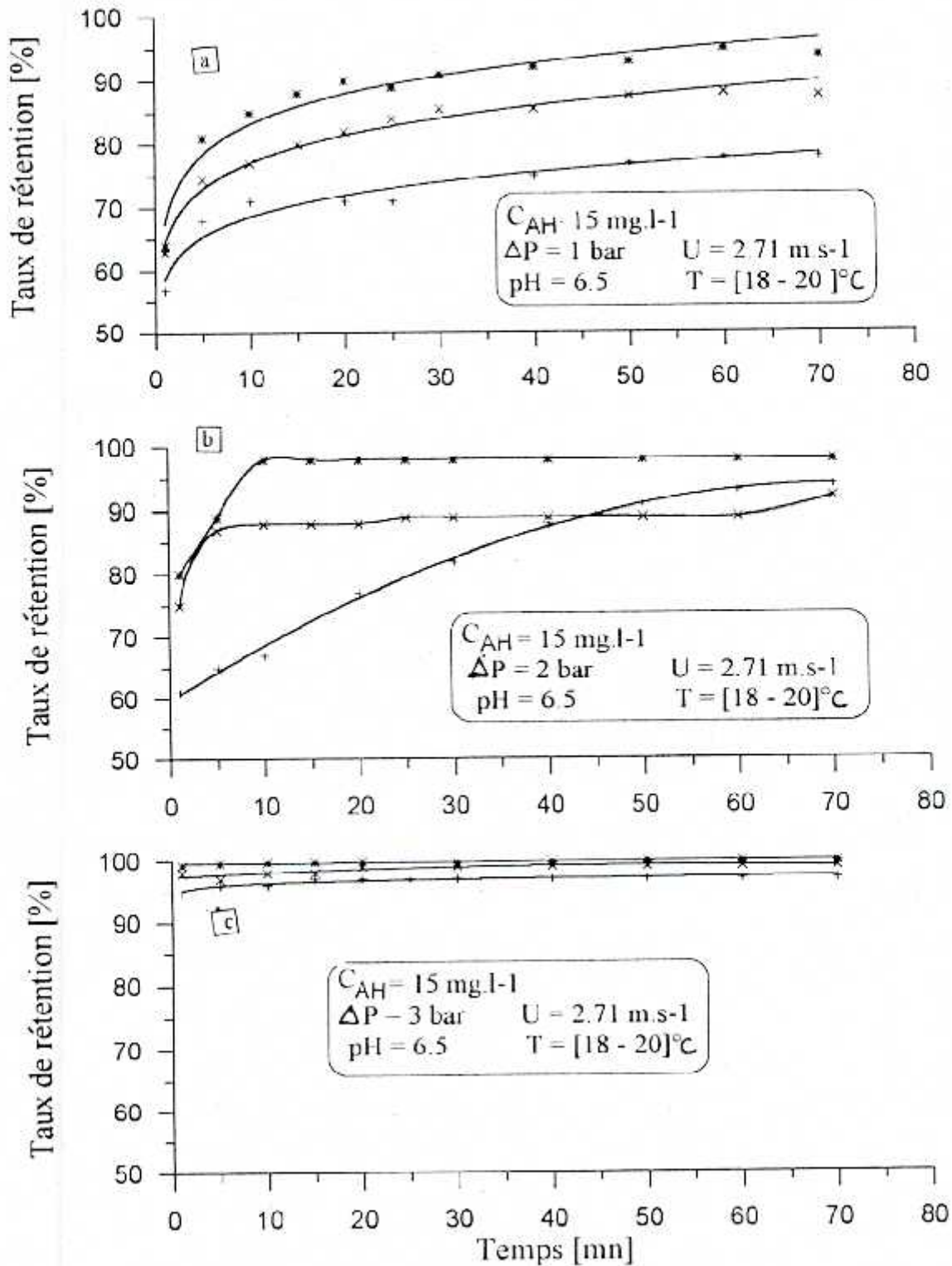


Figure (VI.8) : Variation du taux de rétention des acides humiques en fonction du temps .

- * : Eau synthétique + 22 mg.l-1 de coagulant .
- x : Eau synthétique + 10 mg.l-1 de coagulant .
- + : Eau synthétique sans coagulant .

VI. 3. 2 / Influence de la concentration du coagulant :

Les essais de la microfiltration effectués pour deux concentrations différentes de sulfate d'aluminium (10 et 22 mg/l) ont permis de dégager les constatations suivantes :

- Pour une pression de deux bar, la perte en flux après 70 mn atteint 44% pour une concentration de 10 mg / l en sulfate d'aluminium, alors qu'elle est de 35 % pour une concentration du coagulant deux fois plus grande.
- Pour le même temps de microfiltration et sous une pression de 3 bar, la chute du flux de perméat pour les deux concentrations du coagulant est similaire (51 % pour 22 mg.l⁻¹ et 56 % pour 10 mg.l⁻¹) (figure (VI.5.c)).
- A l'état final et pour une pression allant de 1 à 3 bar le flux de perméat augmente de 34 à 54 % pour une concentration en sulfate d'aluminium de 22 mg/l et de 18 à 48% pour 10 mg.l⁻¹ en sulfate d'aluminium
Tableau [VI.2].

Pression (bar)	Flux Final sans coagulant (l/h.m ²)	Flux final avec coagulant (l/h.m ²)	
		concentration de Al ₂ (SO ₄) ₃ .18 H ₂ O	
		22 mg/l	10 mg/l
1.0	173	264	210
2.0	214	450	378
3.0	254	552	488

Tableau [VI.2] : Comparaison des flux de perméat finaux avec ou sans coagulant à différentes pressions.

- L'effet de la concentration sur la chute du flux de perméat s'atténue lorsque la pression transmembranaire augmente. En effet, à l'état final l'écart entre les flux de perméat de la solution floculée passe de 20 à 11 % lorsque la pression croît de 1 à 3 bar.

VI. 3. 3 / Influence de la pression transmembranaire :

La variation des flux de perméat initiaux et finaux en fonction de la pression est représentée par les figures ((VI.9.a) et (VI.9.b)); il est clair que:

- les flux de perméat initiaux pour la solution floquée que ce soit à l'optimum (concentration en coagulant de 22 mg.l^{-1}) ou en sous concentration (10 mg.l^{-1} en coagulant) croient linéairement avec la pression jusqu'à 3 bar, contrairement au flux sans ajout de coagulant où la linéarité n'est plus conservée au delà de 2 bar (figure (VI.9.a)).
- la déviation par rapport à la linéarité des relations « flux-pression transmembranaire » due à l'établissement de la couche de polarisation pour la solution floquée est moins importante, comparée au flux sans coagulant (figure (VI.9.b)). Cependant le flux de perméat à l'état final augmente de 57% lorsque la pression passe de 1 à 3 bar et de l'ordre de 32 % pour la solution non floquée.

Cette déviation peut-être liée à la nature du mécanisme de colmatage (interne ou par dépôt) dans ce cas le transport est contrôlé par la résistance de la membrane et celui du dépôt en surface.

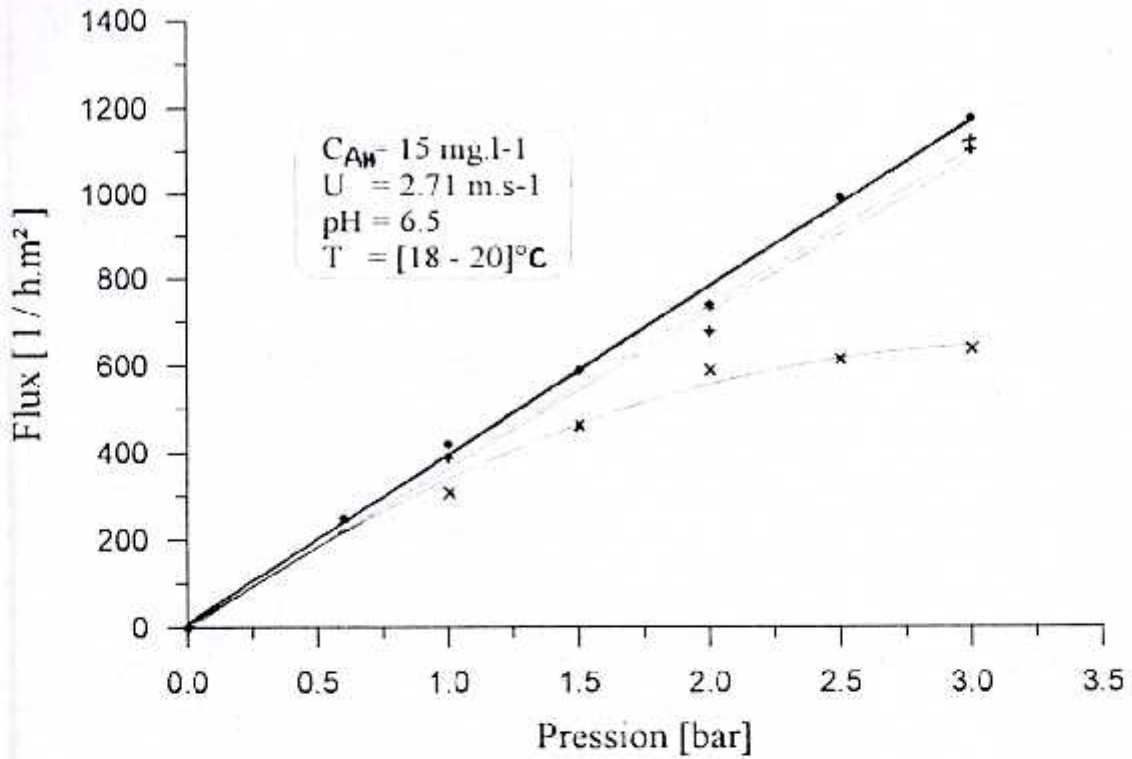


Figure (VI.9.a) : Variation des flux de perméat initiaux en fonction de la pression.

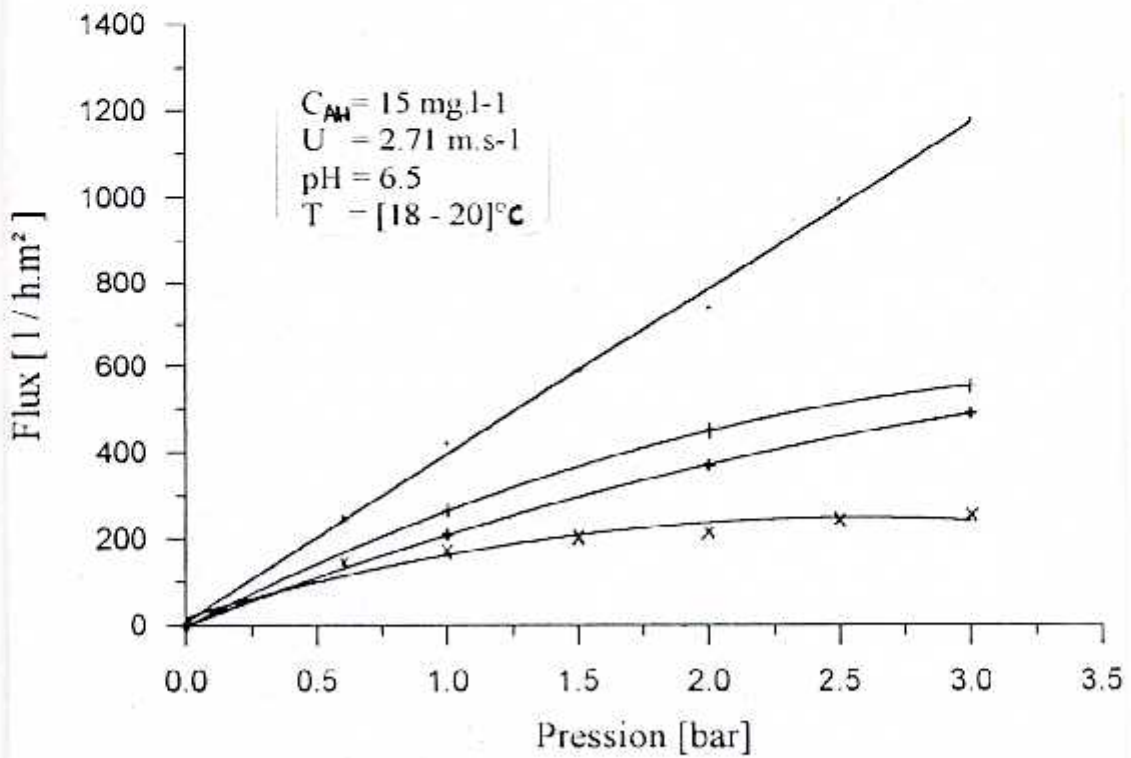


Figure (VI.9.b) Variation des flux de perméat finaux en fonction de la pression.

- : Eau distillée.
- × : Eau synthétique sans coagulant.
- † : Eau synthétique + 22 mg.l-1 de coagulant.
- ‡ : Eau synthétique + 10 mg.l-1 de coagulant.

La représentation du taux de rétention des acides humiques à l'état quasistationnaire en fonction de la pression (figure (VI.10)) a montré que, contrairement à la microfiltration sans ajout de coagulant, le taux de rétention est moins influencé par la pression. Ceci suggère que l'apparition de microflocs contribue à une large amélioration du taux de rétention qui est contrôlé en grande partie par le dépôt formé et non pas par la pression.

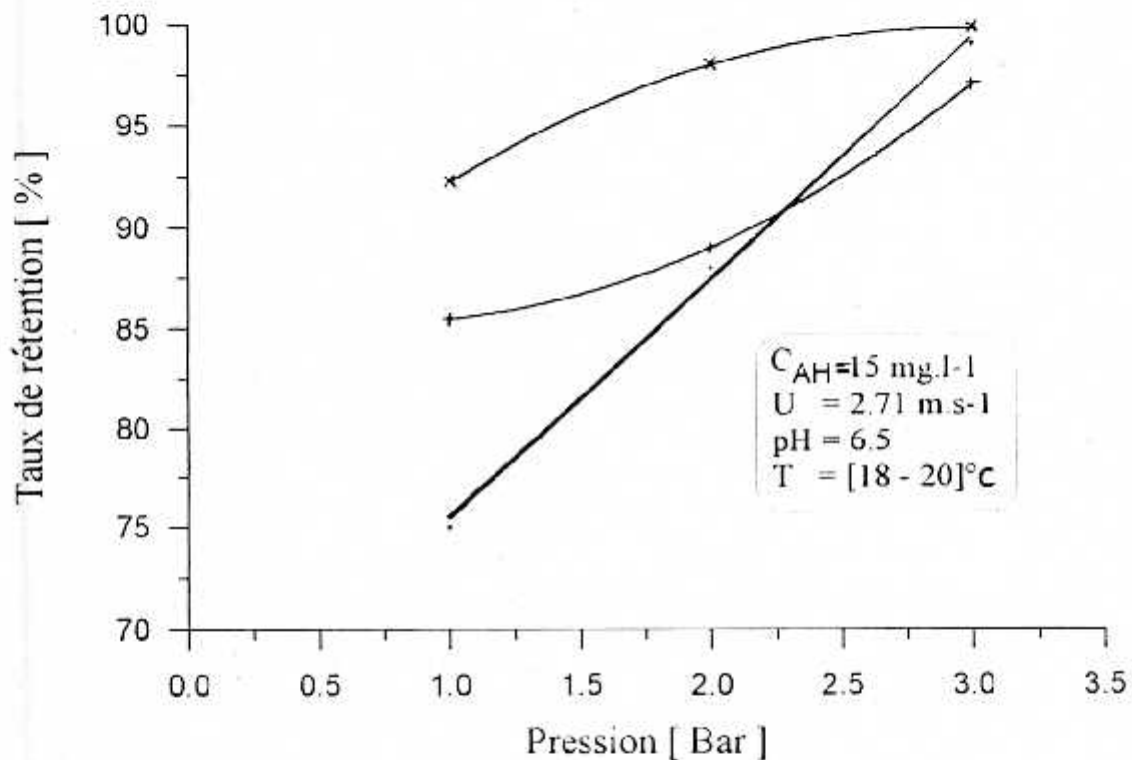


Figure (VI.10) : Variation du taux de rétention des Acides Humiques en fonction de la pression à l'état quasistationnaire

- : Eau synthétique sans coagulant .
- + : Eau synthétique + 10 mg.l-1 de coagulant .
- x : Eau synthétique + 22 mg.l-1 de coagulant .

VI. 3-4 / Application du modèle des résistances en série :

L'estimation du rapport des résistances (R_d / R_m) par le modèle des résistances en série à différents instants et conditions opératoires a permis de mettre en évidence que le prétraitement de la solution synthétique d'acides humiques permet de réduire considérablement la résistance à l'écoulement.

A titre d'illustration, l'évolution du rapport de résistances en fonction du temps pour la solution microfiltrée sans ou avec ajout de coagulant pour une pression de 3 bar est illustrée sur la figure (IV.11).

Il s'avère que le rapport de résistances à l'état quasistationnaire est réduit environ de 70 % lorsque la microfiltration est effectuée pour les deux concentrations en coagulant. Ceci se traduit par une augmentation des flux de perméat d'une part et du taux de rétention d'autre part; ce qui laisse prévoir que la modification de la taille des macromolécules d'acides humiques par injection d'un coagulant ($Al_2SO_4.18H_2O$) a un effet très important sur le mécanisme et l'importance du colmatage de la membrane de microfiltration testée et par conséquent sur l'efficacité du procédé.

Ce rapport de résistances évolue d'une façon moins prononcée en fonction de la pression (figure (VI.12)). En effet, pour une concentration de 22 mg/l de coagulant, l'augmentation de la pression de 1 à 3 bar provoque une augmentation de l'ordre de 44 % du rapport de résistances, contrairement à la microfiltration sans prétraitement où ce rapport augmente de 57 %.

Le tableau [VI.3] rassemble un certain nombre de résultats d'essais trouvés au cours de cette étude et par JEAN M.L [97,98], lors de ses travaux sur l'ultrafiltration frontale d'une eau de lac flocculée pendant 30 minutes par le polychlorure ferrique (WAC) sur des membranes polyacriliques et en cellulose. Ceux-ci montrent l'efficacité de la floculation comme prétraitement, qui réduit d'une manière significative le rapport de résistances (R_d/R_m).

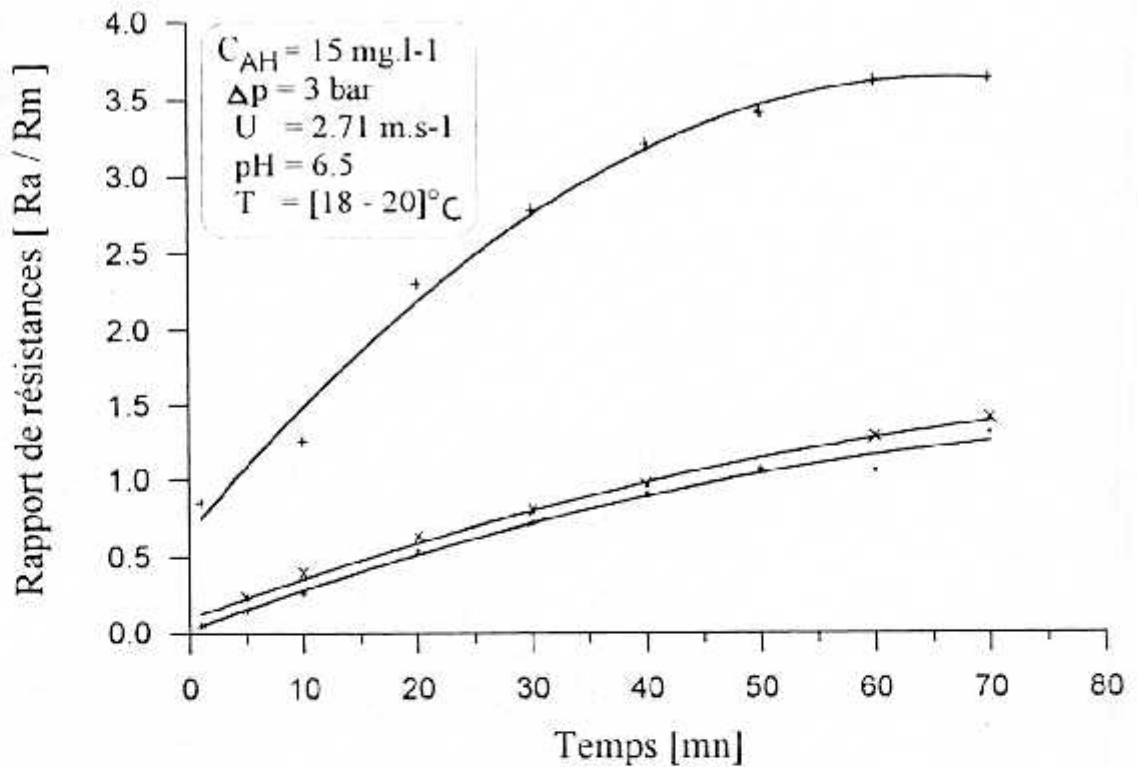


Figure (VI.11) : Evolution du rapport de résistances [Ra / Rm] en fonction du temps .

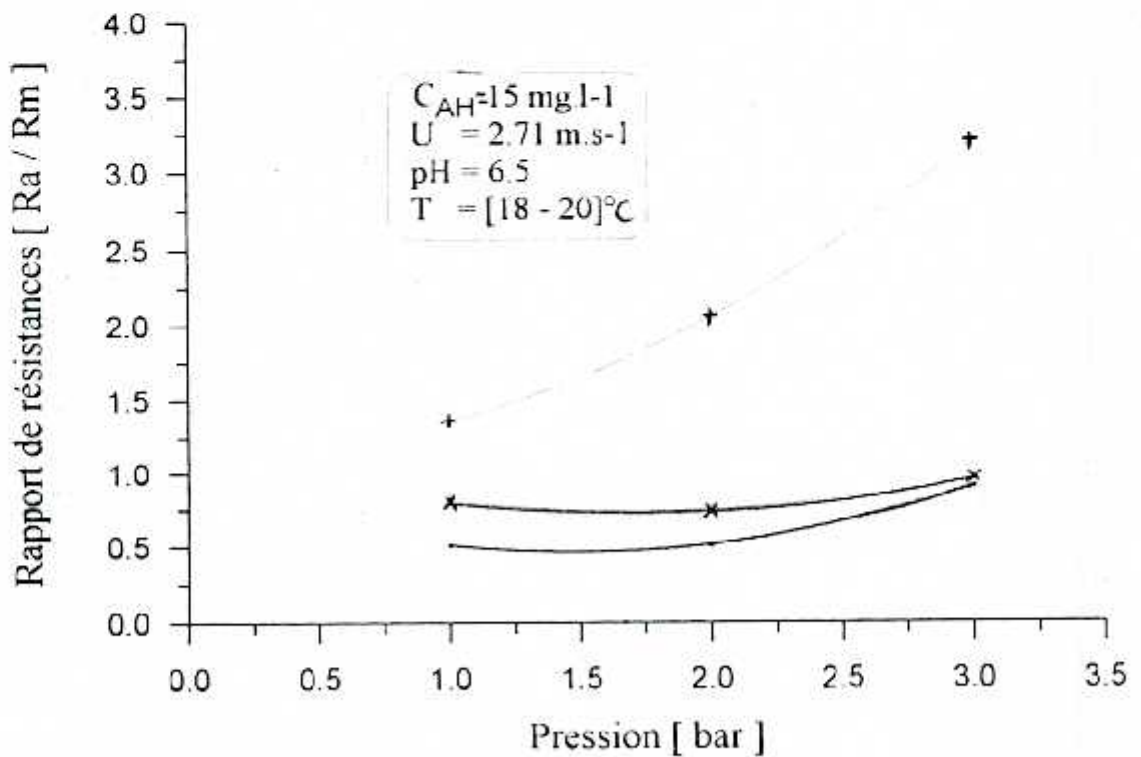


Figure (VI.12) : Variation du rapport de résistances en fonction de la pression à l'état quasistationnaire .

- + : Eau synthétique sans coagulant.
- x : Eau synthétique + 10 mg.l-1 de coagulant.
- : Eau synthétique + 22 mg.l-1 de coagulant.

Néanmoins l'avantage de la technique utilisée au cours de ce travail réside dans le fait que le coagulant est injecté en continu dans la boucle de système où la formation des microflocs est instantanée d'une part et le mode de la microfiltration est tangentielle, ce qui permet de réduire le dépôt sur la membrane d'autre part.

	Membranes utilisées par Jean.M.L [97,98]				Membrane testée au cours de ce travail	
	Membrane polyacrilique		Membrane en cellulose		Minérale TYPE M14	
	(R_s/R_m)	% de reduction	(R_s/R_m)	% de reduction	(R_s/R_m)	% de reduction
Sans prétraitement	23.56	-	4.89	-	3.207	-
Avec prétraitement de coagulation	10.45	55.64	1.58	67.69	0.963	70.00

Tableau [VI.3] : Comparaison des rapports de résistances.

VI. 4. / Conclusion :

L'ensemble des résultats présentés montrent:

- que l'efficacité de la coagulation-floculation vis à vis des acides humiques par essais sur **JAR-TEST** est fortement liée au pH du milieu, qui détermine le mécanisme d'action du coagulant sur ces substances.
Il est donc possible d'obtenir des meilleurs pourcentages de réduction des acides humiques (78.15 et 76.63 %) avec une concentration en coagulant optimale en opérant à des pH compris entre 5.5 et 6.
- une absence totale de l'étape responsable de la chute instantanée du flux de perméat, qui ne peut s'expliquer que par la formation instantanée des microflocs dans la boucle de l'installation, par conséquent une amélioration nette du taux de rétention dès les premiers instants est observée.
- un état quasistationnaire caractérisé par des performances meilleures sur la rétention (supérieure à 90 %) et le flux de perméat.
- la résistance additionnelle due au colmatage est réduite d'environ 70 %.
- un colmatage est totalement réversible par un simple lavage de la membrane avec la soude (NaOH) à 2 %.

CONCLUSION GENERALE

L'étude de la micro-ultrafiltration d'une eau distillée et une solution d'acides humiques à 15 mg.l⁻¹ a permis de mettre en évidence certaines constatations :

Un comportement très dissemblable pour les deux types de membranes minérales, constituées d'oxyde de Zirconium dont l'hydrophilie est faible :

- Une chute de flux de perméat de l'eau distillée, plus importante pour la membrane de microfiltration M14 (33 % à 1.5 bar) et négligeable (< 12 %) pour la membrane d'ultrafiltration type M8, malgré la constance des paramètres hydrodynamiques (pression, vitesse tangentielle, température) dont l'influence sur le flux de perméat est maintenant bien cernée.
- Une différence entre la résistance calculée par le modèle de **KOZENY-CARMAN** et celle mesurée expérimentalement pour la membrane la plus perméable M14.

Ces premiers résultats permettent d'affirmer que la comparaison des performances des membranes sur leurs flux de perméat à l'eau est à la limite une erreur.

La microfiltration de la solution d'acides humiques à différentes conditions opératoires s'accompagne d'une chute de flux de perméat, plus importante à grande pression.

Cette chute se produit principalement en trois étapes :

- Une chute instantanée variant de 20 à 52 %, selon la pression pendant les cinq premières minutes.
- Une chute encore importante (26 à 50%) durant les quarante minutes.
- Une stabilisation durant les dernières minutes d'opération .

Cette décroissance de flux de perméat se traduit par des rapports de résistances plus élevés à l'état quasistationnaire.

Le faible effet de la vitesse tangentielle sur le flux de perméat (augmentation de 20 % à l'état quasistationnaire) et l'importante résistance des acides humiques retenus par la membrane M14, au lavage par la soude, confirment la part importante de la chute du flux due au colmatage interne.

Parallèlement à ces chutes, une augmentation du taux de rétention des acides humiques en fonction de la pression est observée, dont l'origine doit être recherchée à la fois dans l'encombrement stérique des macromolécules d'acides humiques et dans les liaisons électrochimiques membrane-soluté.

Il semble qu'il serait intéressant de diminuer la taille du diamètre des pores de la membrane à fin d'éviter le colmatage interne.

L'utilisation d'une membrane d'ultrafiltration type M8 a permis de réduire la chute importante du flux de perméat (inférieure à 30 %) avec des taux de rétention comparables à ceux obtenus lors de la microfiltration (85 %).

Cette membrane d'ultrafiltration permet de réaliser donc, une bonne séparation, mais elle présente l'inconvénient de ne pas pouvoir assurer des grands flux de perméat. Il faudrait alors associer un prétraitement à une microfiltration qui apparaît plus intéressante (perméabilité plus importante) .

L'intégration d'un prétraitement de Coagulation-Floculation a montré :

- que l'ajout du sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) à deux concentrations différentes permet d'éliminer , en totalité l'étape de chute instantanée du flux de perméat et par conséquent la chute est limitée à deux étapes ; avec des rapports de résistances nettement réduits (70 %).
- qu'une augmentation du taux de rétention (supérieur à 90 %) des les premiers instants, suite à la formation instantanée des microflocs dans la boucle du système de microfiltration.

Il est possible donc d'obtenir des meilleures performances avec un colmatage totalement réversible par lavage chimique à la soude (NaOH).

A cette étape d'étude , il ressort que la taille des macromolécules à éliminer, a un effet considérable sur le mécanisme de colmatage .

Pour envisager l'avenir de la technique étudiée, ce type de traitement doit passer par la recherche des conditions optimales en utilisant une eau de surface.

Par ailleurs, des essais sur une eau de barrage GHRIB sont en cours de réalisation.

ANNEXE

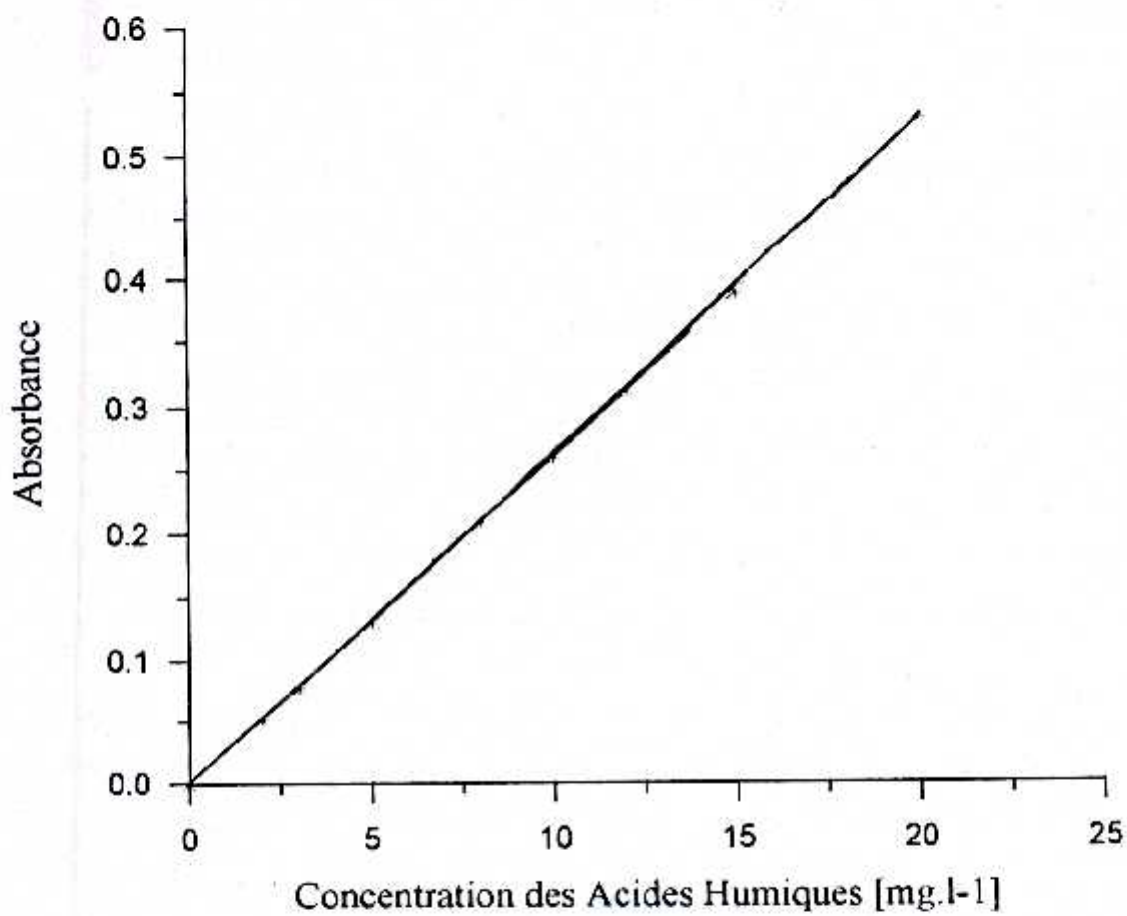


Figure (III.5) : Variation de l'absorbance à 254 nm en fonction de la concentration des acides humiques .

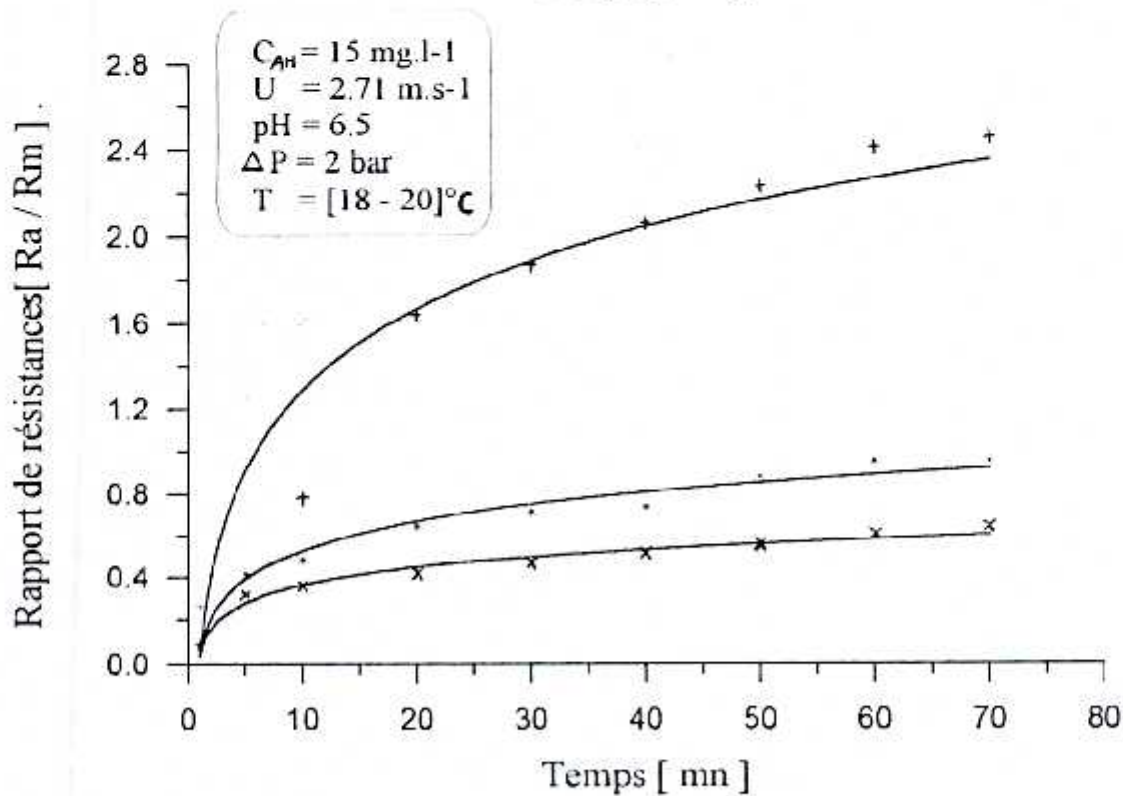
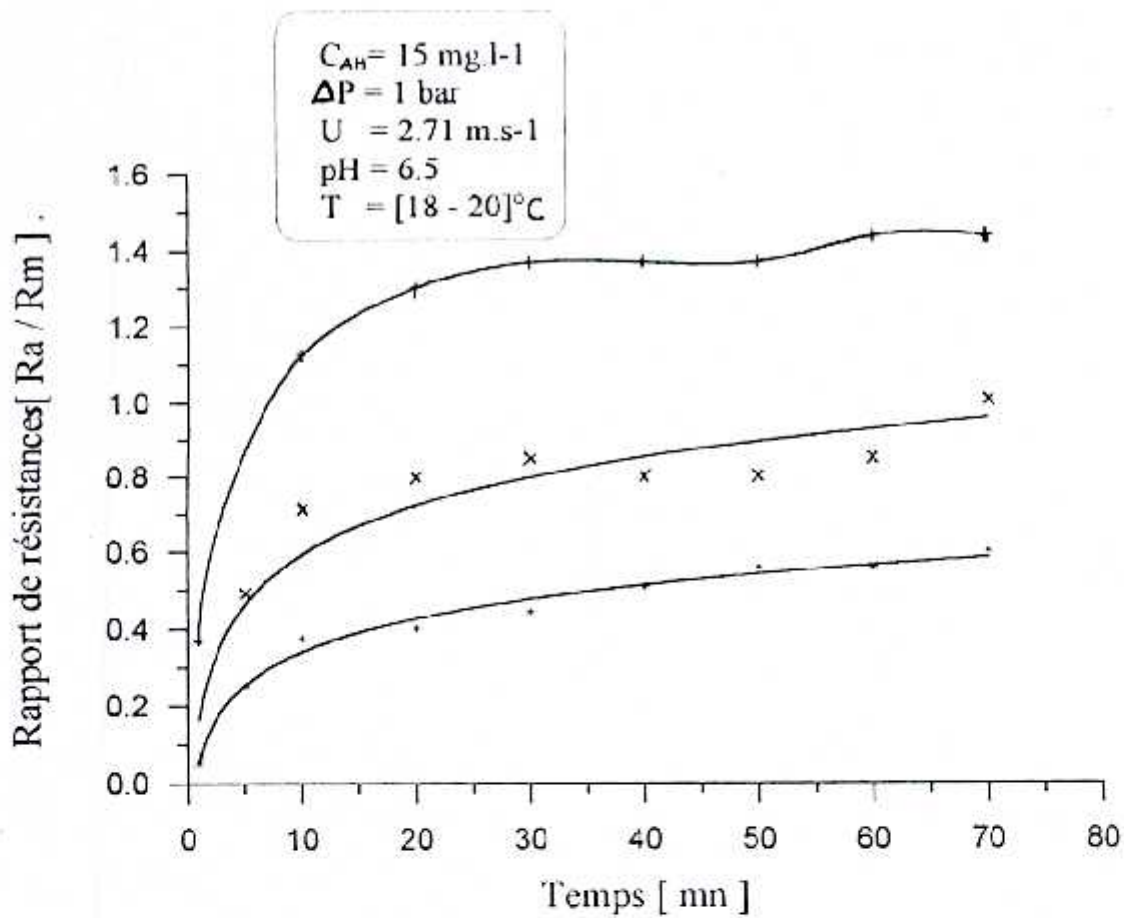


Figure (VI.9) : Variation du rapport de résistances en fonction du temps .

- + : Eau synthétique sans coagulant .
- : Eau synthétique + 10 mg.l-1 de coagulant .
- × : Eau synthétique + 22 mg.l-1 de coagulant .

NOMENCLATURE

ξ	: Facteur de tortuosité des pores.....	-
δ	: Epaisseur de la couche de polarisation	L
ν	: Viscosité cinématique du fluide	$L^2.T^{-1}$
A	: Surface filtrante	L^2
α	: Résistance spécifique du gâteau	$L.M^{-1}$
a_g	: Aire spécifique du grain	L^{-1}
AH	: Acide Humique	-
A_o	: Surface active initiale	L^2
B	: Perméabilité de la membrane au fluide	L
C_{AH}	: Concentration en acides humiques	$M.L^{-3}$
C_{gel}	: Concentration du soluté dans la couche de gel	$M.L^{-3}$
C_m	: Concentration du soluté sur la membrane	$M.L^{-3}$
C_o	: Concentration du soluté dans la solution de départ	$M.L^{-3}$
C_p	: Concentration du soluté dans le perméat	$M.L^{-3}$
C_{Pol}	: Concentration du soluté dans la couche de polarisation	$M.L^{-3}$
C_V	: Concentration volumique	$M.L^{-3}$
D	: Coefficient de diffusion	$L^2.T^{-1}$
d_g	: Diamètre du grain	L
d_h	: Diamètre hydraulique	L
ΔP	: La pression transmembranaire	$M.L^{-1}.T^{-2}$
$\Delta \pi$: Pression osmotique	$M.L^{-1}.T^{-2}$
d_p	: Diamètre du pore	L
Δx	: Epaisseur de la couche active	L
ε	: Porosité de la couche filtrante.....	-
ϕ_p	: Flux de perméat	$L^3.T^{-1}.L^{-2}$
H	: Diamètre de la membrane	L
J	: Flux de solvant	$L^3.T^{-1}.L^{-2}$

J_{lim}	: Flux limite du solvant	$L^3.T^{-1}.L^{-2}$
J_o	: Flux de perméat à l'eau distillée.....	$L^3.T^{-1}.L^{-2}$
J_s	: Flux de soluté	$L^3.T^{-1}.L^{-2}$
k	: Coefficient de transfert de masse	$L.T^{-1}$
L	: Longueur du canel	L
L_p	: Longueur des pores	L
μ	: Viscosité dynamique du fluide	$M.L^{-1}.T^{-1}$
m	: Masse du gâteau humide par masse de gâteau sec	-
P_x	: Pression à l'entrée de la membrane	$M.L^{-1}.T^{-2}$
Q_f	: Débit final de filtrat	$L^3.T^{-1}$
Q_o	: Débit initial de filtrat	$L^3.T^{-1}$
Q_x	: Débit du fluide à l'entrée de la membrane	$L^3.T^{-1}$
R	: Taux de rétention du soluté	-
r	: Rayon du capillaire	L
R_{col}	: Résistance due au colmatage	L
R_{gel}	: Résistance due à la polarisation secondaire	L
ρ_l	: Masse volumique du fluide	$M.L^{-3}$
R_m	: Résistance de la membrane	L
R_{pol}	: Résistance due à la polarisation primaire	L
R_T	: Résistance totale à l'écoulement	L^{-1}
σ	: Fraction de pore accessible au soluté	-
σ'	: Aire bloquée par unité de volume de filtrat	L^{-1}
t	: Temps de filtration	T
U	: Vitesse du fluide	$L.T^{-1}$
V	: Volume du perméat	L^3
V_{fo}	: Vitesse initiale de filtration	$L.T^{-1}$
Z	: Epaisseur du milieu filtrant.....	L

LISTE DES FIGURES

- Figure (I. 1)* : Domaines d'efficacité des procédés de séparation en fonction de la taille des particules.
- Figure (I. 2)* : Schéma du principe de la micro-ultrafiltration tangentielle.
- Figure (I. 3)* : Zone et seuil de coupure (membrane pellicon PSED 250.000).
- Figure (I. 4)* : Influence des conditions opératoires sur le taux de rétention.
- Figure (I. 5)* : Les différentes configurations des modules de filtration.
- Figure (I. 6)* : Les divers dispositifs de mise en oeuvre de la micro-ultrafiltration.
- Figure (I. 7)* : Zones de contrôle du flux de perméat.
- Figure (I. 8)* : Polarisation primaire de concentration.
- Figure (I. 9)* : Polarisation de concentration secondaire.
- Figure (I.10)* : Modèle osmotique.
-
- Figure (II. 1)* : Origine et fractionnement des substances humiques.
- Figure (II. 2)* : Structure d'acide fulvique.
- Figure (II. 3)* : Structures proposées des acides humiques.
- Figure (II. 4)* : Schéma réactionnel : Acide Humique - Triazine.
- Figure (II. 5)* : Formation typique des trihalométhanes.
- Figure (II. 6)* : Performance de la filtration des acides humiques.
-
- Figure (III. 1)* : Unité expérimentale.
- Figure (III. 2)* : Schéma du module de micro-ultrafiltration.
- Figure (III. 3)* : Photographie au microscope électronique d'une membrane M14.
- Figure (III. 4)* : Photographie au microscope électronique : vue en surface d'une membrane M14
- Figure (III. 5)* : Variation de l'absorbance à 254 nm en fonction de la concentration des acides humiques
-
- Figure (IV. 1)* : Variation du flux de perméat de l'eau distillée en fonction du temps à différentes pressions
- Figure (IV. 2)* : Variation du flux de perméat de l'eau distillée en fonction de la pression

- Figure (IV. 3)** : Variation du flux de perméat de l'eau distillée en fonction du temps à différentes vitesses tangentielles
- Figure (IV. 4)** : Variation de l'inverse de la viscosité de l'eau distillée en fonction de la température.
- Figure (IV. 5)** : Variation du flux de perméat de l'eau distillée en fonction de la température.
- Figure (IV. 6)** : Variation du flux de perméat de l'eau distillée en fonction de l'inverse de la viscosité.
- Figure (IV. 7)** : Comparaison des différentes résistances limitant l'écoulement à travers les membranes testées.
-
- Figure (V. 1)** : Flux de perméat de l'eau distillée en fonction des agents de nettoyage.
- Figure (V. 2)** : Variation du flux de perméat en fonction du temps à différentes pressions.
- Figure (V. 3)** : Variation du rapport des flux de perméat en fonction du temps à différentes pressions.
- Figure (V. 4)** : Variation du flux de perméat à l'état quasistationnaire ($t = 40$ mn) en fonction de la pression
- Figure (V. 5)** : Variation du rapport de résistances en fonction du temps à différentes pressions.
- Figure (V. 6)** : Variation du taux de rétention des acides humiques en fonction du temps à différentes pressions.
- Figure (V. 7)** : Variation des flux de perméat initiaux en fonction de la pression.
- Figure (V. 8)** : Variation du taux de rétention des acides humiques en fonction de la pression à l'état quasistationnaire.
- Figure (V. 9)** : Variation du flux de perméat en fonction du temps à différentes vitesses tangentielles .
- Figure (V. 10)** : Variation du taux de rétention des acides humiques en fonction du temps à différentes vitesses tangentielles.
- Figure (V. 11)** : Variation du flux de perméat et du taux de rétention des acides humiques en fonction du temps.
- Figure (V. 12)** : Variation du flux de perméat et du taux de rétention des acides humiques en fonction de la pression à l'état quasistationnaire.

- Figure (VI. 1)* : Variation du pourcentage de réduction des acides humiques en fonction de la concentration de sulfate d'Aluminium aux différents pH.
- Figure (VI. 2)* : Variation du pourcentage de réduction des acides humiques en fonction du pH.
- Figure (VI. 3)* : Schéma réactionnel de la coagulation des acides humiques.
- Figure (VI. 4)* : Diagramme de stabilité du sulfate d'Aluminium.
- Figure (VI. 5)* : Variation du flux de perméat en fonction du temps.
- Figure (VI. 6)* : Nettoyage de la membrane .
- Figure (VI. 7)* : Comparaison des solutions avant et après traitement .
- Figure (VI. 8)* : Variation du taux de rétention des acides humiques en fonction du temps.
- Figure (VI. 9)* : Variation des flux de perméat en fonction de la pression.
- Figure (VI. 10)* : Variation du taux de rétention des acides humiques en fonction de la pression à l'état quasistationnaire.
- Figure (VI. 11)* : Evolution du rapport de résistances $[R_a / R_m]$ en fonction du temps
- Figure (VI. 12)* : Variation du rapport de résistances en fonction de la pression à l'état quasistationnaire.

LISTE DES TABLEAUX

- Tableau [I . 1]* : Représentation schématique des mécanismes de dépôts avec les lois de blocage à pression constante.
- Tableau [II . 1]* : Caractéristiques comparées des substances humiques.
- Tableau [II . 2]* : Poids moléculaires des substances humiques.
- Tableau [III . 1]* : Caractéristiques des membranes utilisées.
- Tableau [IV . 1]* : Perméabilités spécifiques des membranes testées.
- Tableau [IV . 2]* : Résistances spécifiques des membranes testées.
- Tableau [VI . 1]* : Comparaison des flux de perméat initiaux sans coagulant et flux finaux avec ajout du coagulant.
- Tableau [VI . 2]* : Comparaison des flux de perméat finaux avec ou sans coagulant à différentes pressions.
- Tableau [VI . 3]* : Comparaison des rapports de résistances.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] **MICHAEL J, PARDUS.**
Membrane ultrafiltration : industrial application for the removal of environmental Polluants.
HAZARDOUS WASTE , (20) , pp 236 - 246 , 1988 .
- [2] **JOSEPH G . JACANGELO , E . MARCO AIETA .**
Assessing Hollow-Fiber ultrafiltration for particulate removal
J.AWWA , NOV pp 68 , 1989.
- [3] **QUEMENEUR . F . , J.P , SCHLUNPE .**
Traitement des huiles solubles par ultrafiltration.
Entropie., N°93 , 1980 .
- [4] **LEGUENNEC, B. , V.MILISIC**
Hydrodynamic model of cross - flow filtration unit.
Physico - chemical Hydro., 7 (4) , pp 183 - 190 , .
- [5] **ITTO , BIMAGHRA .**
Concentration d'ions métalliques par complexation-ultrafiltration :application au cas de l'uranium VI.
Thèse de DOCTORAT , 3^{ème} cycle.INP de GRENOBLE . 1983. France.
- [6] **AUDINOS , M .**
Techniques separatives sur membranes : les bases theoriques de l'ultrafiltration.
Conférence presente à l'universite Paul SABATIER du 21 au 25 oct , 1985 , France
- [7] **RUMEAU , M .**
De la microfiltration et l'ultrafiltration à l'osmose inverse
Informations chimie , N°258 , JAN / FEV . 1985
- [8] **A.BOTTINO , G. , C ADANNELLI , A .**
Ultrafiltration of Hydro soluble polymers : effect of operating conditions
On the performance of the membrane.
J.of membrane science. , 21 , pp 247 - 267 , 1984.
- [9] **S , LOEB. , SOURIRAJAN .**
Reverse osmosis and synthetic membranes.
In . chem . SC . , 30 , 117 , 1962
- [10] **CHARLES , H . GOOSING .**
Reverse osmosis and ultrafiltration solve reparation problèms.
Chem . Eng . ; 92 , 1 , pp 56 - 62 , 1985 .
- [11] **ALAIN MAUREL .**
Techniques de l'ingenieur : opérations unitaire.
J 2797 , pp 1 - 6 , 1989

- [12] **MARTINE, PEUCHOT .**
*Contribution à l'étude de la microfiltration tangentielle :
 Application à la filtration des boissons.*
 Thèse de Docteur ingénieur , INP , Toulouse , 1984 , France.
- [13] **P. SCHA EGIS**
Choix des membranes microporeuses pour obtenir des séparations optimisées
 Informations chimie. , 204 / 205 , Août . Sept , pp - 159 , 1984.
- [14] **R. AUDINOS**
Les techniques à membranes artificielles.
 Innov. , Techno . Biol med - , 6 , 3 , 1985.
- [15] **ALAIN MAUREL.**
*Techniques de l'ingénieur : Technologie et application de l'osmose inverse et
 l'ultrafiltration ..*
 J.2792 , pp 1 - 8 , 1989.
- [16] **M. MAYET**
Techniques séparatives sur membranes : les milieux filtrants .
 Conférences présentées à I.C.P.I de Lyon - du 21 au 25 oct , 1985 , France
- [17] **K. U. HÖMANN**
Filtration et concentration par le système de microfiltration tangentielle SEITZ.
 Communication , 8^{ème} congrès de la filtration et Techn . séparatives, 1988, France
- [18] **J. PIERRE, BRUN**
*Procèdes de séparation par membranes : Transport - Techniques membranaires -
 applications .*
 Ed Masson , 1986 .
- [19] **IMECA**
Applications de filtration tangentielle sur membrane minérale.
 Rapport interne , 1986 .
- [20] **MAHENDRA , R. DOSHI**
Limiting flux in ultrafiltration of macromolecular solutions
 Amer . chem . society - , pp 210 . 221 , 1985 .
- [21] **COMITTEE REPPORT .**
Membrane processes in potable water treatment .
 J . AWWA , pp 59 - 67 , 1992 .
- [23] **SEMIA . BAKLOUTI , P.AIMAR . , V.SANCHEZ.**
Adsorption et transfert de matière en ultrafiltration.
 Revue laitière . 64 , pp 206 - 216 , 1984 .
- [24] **N.MIDOUX**
Mécanique et Rhéologie des fluides en génie chimique.
 Ed . LAVOISIER , p 162 , 1985 .

- [25] **M.S.LE. J.A.HOWELL.**
Alternative model for ultrafiltration.
Chem. Eng. Res. Des., pp 373 - 380, 1984.
- [26] **N.DEVEREUX., M.HOARE.**
Membrane separation of protein precipitates : Studies With cross flow in Hollow Fibe.
Biotechn et Bioeng, pp 422 - 431, 1986.
- [27] **CHERYAN,M.**
Ultrafiltration Handbook ; Technomic publishing :
LANCASTER, pennsylvania. pp 171 - 174, 1986
- [28] **BENNASER, M.**
Etude de l'ultrafiltration sur membranes minerales : application au lait.
Thèse de Docteur d'Etat. UST du LANGUEDOC, MONTPELLIER. 1984. France
- [29] **NAKAO S., NOMURAT, T. ET KIMURA SH.**
Characteristics of macromolecular gel Layer Formed On Ultrafiltration tubular membrane.
Aich E. Journal., 25, 4, pp 615 - 622, 1979.
- [30] **ANDREW. L, ZYDNEY, CLARKK, COLTON.**
A concentration polarisation model for the flux in cross - Flow microfiltration of particulate suspension.
Chem. Eng. Commun. 47, pp 1 - 21, 1985.
- [31] **NAKAO S., J. G WIJMANS.**
Hydrodynamic resistances of concentration polarisation Boundary Layers in ultrafiltration.
J of membrane sci., 22, pp 117 - 135, 1985.
- [32] **S. POYEN., B. BARIOU.**
Ultrafiltration d'un alcoylsulfonate de calcium en milieu organique.
Entropie. 118, pp 46 - 52, 1984.
- [33] **J. CALVIN. GIDDINEGS.**
Hydrodynamic behavior of water. Tri - n - butyl phosphate emulsions during ultrafiltration.
Separation scie. and Technol., 19, pp 297 - 306, 1984.
- [34] **NAKAO S., J.G WIJMANS., C.A, SMOLDERS**
Flux limitation in ultrafiltration osmotic pressure and gel loyer model.
J. of membrane science., 20, pp 115 - 120, 1984.
- [35] **C.ROSS, ETHIER., ROGER D.KAMM.**
The Hydrodynamic resistance of filter cakes.
Journal of membrane. Science., 43, pp 19 - 30, 1989.

- [36] **G.JONSON .**
Boundary layer phenomena during ultrafiltration of Dextran and whey protein solutions .
Dessalination , 51 , pp 61 - 67 , 1984 .
- [37] **KOSINSKS A.A . , LIGHTFOOT E.N.**
Aiche . Journal . , 18 , 5 , pp 1030 - 1041 , 1972 .
- [38] **JOHN DOUGLASS , F .**
Ultrafilter membranes and ultrafiltration .
Chemical reviews , 18 , 03 , 1985 .
- [39] **JEAN , HACHE .**
Filtration des particules microniques.
Rapport interne , IMFT , Toulouse , 1986 , France .
- [40] **VERONIQUE L.T . , MARK.R , WIESNER , BOTTERO ET J.MALLEVIALLE.**
Coagulation pretreatment for ultrafiltration of surface water .
J . AWWA . , pp 76 - 81 , 1990 .
- [41] **POUET , M . F.**
Couplage electro coagulation - flotation - microfiltration : Application au traitement des effluents de la station de MEZE.
D . E . A , univ de MONTPELLIER , 1990 , France .
- [42] **C. VISVANANATHANS , R. BENAÏM .**
L'application d'un champ électrique en microfiltration tangentielle pour éviter le colmatage interne des pores de la membrane .
FILTRA 86 , 1 au 3 oct , 1986 , paris .
- [43] **B.CHAUFER . , A. GRANGEON .**
Separation de proteines par ultrafiltration sur des membranes inorganiques modifiées par dépôt de polymers .
FILTRA 88 , 18 au 20 oct , 1988 , France .
- [44] **MILISIC V . , BERSILLON J.L.**
4th World filtration congress , OSTEND , 1986 .
- [45] **J. MALLEVIALE . , C. ANASELME . , O.MARSIGNY.**
Effects of Humic substances on membrane processes .
American . Chemical . Society . , pp 750 - 766 , 1989 .
- [46] **N . DUMOUTIER . , I.BAUDIN , C .**
Biodégradable organic matter removal after ultrafiltration treatment .
Revue des sciences de l'Eau . , 5 , pp 177 - 188 , 1992 .
- [47] **KUO K.P . , CHERYAN M .**
J of Food science . , 48 , 4 , p 1113 , 1983 .
- [48] **J . K EDZWALD .**
Coagulation in drinking water treatment : particles , organics and coagulants .
Int assoc . pp 1 - 15 , 1992 .

- [49] **C.LE CLOIREC**
Analyse et evolution de la micropollution azotee dans les station d'eau potable : effets de la chloration sur les acides amines .
 Thèse Docteur Ingenieur , Rennes , 1984 , France .
- [50] **R.SAINT.FORT . , S.A.VISSET .**
Study the interactions between Atrazine , Diazinon and lindane with humic acids of various molecular weights .
 J.Env . science . , 23 , pp 613 -624 , 1988
- [51] **R.F.C MANTOURA . , A.DICKSON ET J.P.RILEY .**
The complexation of metals with humic materials in naturel waters.
 Estuar . Coastal . Mar . science . , 6 , pp 387 - 408 , 1978 .
- [52] **PHILIPPE DUCHAUFOUR**
 Preçis de pedologie , 2^{ème} Ed , Edition MASSON , pp 109 - 128 , 1965 .
- [53] **PHILIPPE DUCHAUFOUR**
Pedologie , Pedogenese et classification .
 2^{ème} Edition , MASSON , pp 27 - 29 , 1983.
- [54] **SAAR . R . A . , WEBER J . H .**
Fulvic acid : modifier of metal ion chemistry .
 Env . Sci . Technol . , 16 , 9 , pp 510 - 513 , 1982 .
- [55] **SCHNITZER .M . , S.V.KHAN**
Humic substances in the environment .
 Marcel Dekker , 1972 , NEW YORK
- [56] **WERNER , S . , JAMES J.MORGAN .**
Aquatic chemistry : An introduction emphasizing chemical Equilibria in natural waters .
 WILY interscience . 2^{ème} Ed . 1981 .
- [57] **HATCHER . P . G .**
 Organic Geochem . , 2 , 77 , 1980 .
- [58] **OSEN**
 Kallad chem Beihefte , 11 , pp 75 , 1919 .
- [59] **A.N. YANABREEMEN , TH . , J.NIEUWSTAD .**
The fate of Fulvic acids during water treatment .
 Water research . , 13 , pp 771 - 779 , 1979 .
- [60] **BLACK . , CHRISTMAN R.F.**
Characteristics colored surface waters .
 J . AWWA . , pp 753 - 770 , 1963 .
- [61] **RONALD , L . , MALCOLM et al .**
Limitations in the use of commercial humic acids in water and soil research .
 Env . Sci . Technol . , 20 , 09 , pp 904 - 910 , 1986 .

- [62] **WERSHAW R.L. , THURMAN E. M. , PINCKNEY D.J.**
Organic geochemistry of naturel waters , Martinus Nijhoff Publishers , Washington.
- [63] **E.M. THURMAN et al.**
Molecular size of aquatic humic substances .
Org . Geochem . , 4 , pp 27 - 35 , 1982 .
- [64] **J. CL. L'HOPITALU. , J. POMMERY .**
Sequestering properties of various fractions of humic matters with pesticides and heavy metals .
Revue des Sciences de l'eau , 1 , 1 , pp 85 - 92 , 1982 .
- [65] **BUFFLE J .**
Les substances humiques et leurs interactions avec les ions minéraux .
Techni . Sci . Municipales , 1 , pp 3 -10 , 1977 .
- [66] **SCHNITZER M . , KERENDORFF H.**
Réactions of Fulvic acid with metal ions .
Water , air , sol , pollution . , 15 , 01 , pp 97 - 108 , 1981 .
- [67] **MULLER , WEGENER U .**
Geoderma , 19 , pp 227 - 235 , 1977 .
- [68] **JACQUELINE LAROSE .**
Le traitement des eaux humiques : procédés physico-chimiques et Biologiques avec pre - ozonation .
Thèse docteur Ingenieur , MONTPELLIER , 1982 , France .
- [69] **J. ROOK**
Formation of haloforms during chlorination of naturel waters .
Wat . Treat . Exam . , 23 , pp 234 - 243 , 1974 .
- [70] **NORWOOD D. L. , CHRISTMAN R. F .**
Structural caractérisation in an isolated aquatic fulvic acid .
Environ . sci Technol . , 21 , pp 791 - 798 , 1987 .
- [71] **RECKHOW D.A. , SINGER P.C.**
Removal of organic halide precursors by preozonation and Alum coagulation .
J. AWWA . 76 , 4 , pp 151 - 157 , 1984 .
- [72] **LEGUBE . B . , CROUE . J.P .**
Ozonation of an Extracted aquatic Fulvic acid : Theoretical and practical aspects .
Ozon . Sci . Eng . , 11 , 1 , pp 69 - 91 , 1989 .
- [73] **MALLEVIALLE . J .**
Transformation acid by Ozone .
L'eau Industrie Les Nuisances , 87 , 1984 .

- [74] **B. LEGUBE . , E. LEFEBVRE .**
Influence de la préoxydation sur la coagulation par le chlorure ferrique de la matière organique .
 Revue des sciences de l'eau , 4 , pp 499 - 520 , 1991 .
- [75] **K.GAID. , D. LEMARCHAUD . , G.MARTIN .**
Adsorption of micropolluants an active carbon trials of interprétation .
 Revue des sciences de l'eau , 1 , pp 1 - 20 , 1982 .
- [76] **P.LECLOIREC. , C.LECLOIREC. , L.ANDRE. , G.MARTIN .**
Possibilities of humic substances removal an activated carbon .
 Trib . cebedeau , 479 , 36 , pp 419 - 429 , 1983 .
- [77] **PETER.K et al .**
Diffusion of Humic acid in dilute aqueous solution .
 J . of Colloid and interface . sci . 110 , 1 , pp 149 - 163 , 1985 .
- [78] **WEBER et al .**
Activated carbon adsorption of organics from aqueous phase .
 J . AWWA . 75 , P 612 , 1983 .
- [79] **JAMES K.EDZWALD .**
Polymer coagulation of Humic acid Waters .
 J . of The Envir . Eng . , pp 989 - 999 , 1977 .
- [80] **BLACK , A . P . , WILLEMS , D . G .**
Electrophoretic studies of coagulation for removal of organic color .
 J . AWWA . , 53 , 5 , pp 589 - 604 , 1961 .
- [81] **NARKIS , N . , REBHUM , M .**
The mechanism of flocculation processes in the présence of Humic substances .
 J . AWWA . , 67 , 2 , pp 101 - 108 , 1975 .
- [82] **MANGRAVITE , F . et al .**
Removal of Humic Acid by coagulation and microflotation .
 J . AWWA . , 67 , 2 , pp 88 - 94 , 1975 .
- [83] **B. LEGUBE . , E. LEFEBVRE .**
Iron (III) Coagulation of Humic substances extracted from surface waters : Effect of pH and humic substances concentration .
 Water . Ressources , 24 , 5 , pp 591 - 606 , 1990 .
- [84] **GLASER , H.T . , EDZWALD , J . K .**
Coagulation and Direct filtration of humic substances with polyethylenimine .
 Env . Sci . Technol . , 13 , 3 , pp 299 , 1979 .
- [85] **LISE E . , SCHEUCH . , JAMES K , EDZWALD .**
Removing color and chloroform precursors from low Turbidity waters by direct filtration .
 J . AWWA , pp 497 - 500 , 1981 .

- [86] **BERNARD , CHAUFER . , ANDRE DERATANI**
Removal of metal ions by complexation - ultrafiltration using water-soluble macromolecules : Perspective of application to waste water treatment .
 Nuclear and chem . waste . management . , 8 , pp 175 - 187 , 1988 .
- [87] **R.C. SQUIRES**
Membrane Techniques for renovating industrial Effluents .
 Water management . 3 , pp 160 - 171 , 1985 .
- [88] **VERONIQUE L.T. , M. WIESNER .**
Fouling in tangential - flow ultrafiltration : The effect of colloid size and coagulation prétraitement .
 J . of membrane science. 52 , pp 173 - 190 , 1990 .
- [89] **NACEUR , M.W.**
Transport de l'eau à travers une membrane minérale et microfiltration de suspension modèle .
 Thèse de docteur , MONTPELLIER , 1989 , France .
- [90] **JAVET P.A . , LERCH P . , PLATTNER E .**
Introduction à la chimie pour Ingénieurs .
 Ed . Lavoisier . Presses polytechniques Romandes , LAUSANNE , 1987 .
- [91] **FRIPIAT J.J.**
L'eau aux interfaces et dans les milieux poreux .
Solid - liquid interactions in porous media.
 Ed , Technip , 109 - 124 , 1984 .
- [92] **HODGMAN**
Handbook of chemistry and physics .
 Weast 47 th , Ed 1966 - 1967 , p 17 .
- [93] **STEVEN K.DENTEL . , JAMES M . GOSBETT.**
Coagulation of organic suspension with aluminium salts .
 J . Water pollution control federation . , 59 , 02 , pp 101 - 108 , 1987 .
- [94] **GERALD A . , EDWARDS AND A. AMIRTHARAJAH .**
Removing color caused by humic acids .
 J . AWWA , 77 , 3 , pp 50 , 1985 .
- [95] **STEVEN K.DENTEL AND JAMES M.GOSSETT .**
Mechanisms of coagulation with aliminum salts .
 J . AWWA , 80 , 4 , pp 187 - 198 , 1988 .
- [96] **A . AMIRTHARAJAH AND KIRK M.MILLS .**
Rapid-mix desing for mechanisms of alum coagulation .
 J . AWWA , pp 210 - 216 , 1982 .

- [97] **JEAN . MICHAEL , LAINE . , MARK.M,CLARK . , J . MALLEVIALLE .**
Ultrafiltration of lake water : effect of pr treatment on the partitioning of organics , THMEP , and Flux .
J . AWWA , 82 , 12 , pp 82 - 87 , 1990 .
- [98] **JEAN , MICHAEL LAINE . , MARK M . CLARK . , J . MALLEVIALLE**
Effects of ultrafiltration membrane composition .
J . AWWA , 83 , 11 , pp 61 - 67 , 1989 .