

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Département de Chimie Industrielle

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Génie de l'environnement

EVALUATION ET MISE EN ŒUVRE D'UN NOUVEL INDICE DE COLMATAGE
MODIFIÉ DANS LES INSTALLATIONS D'OSMOSE INVERSE

Par

Imène ABDELBAKI

Devant le jury composé de :

D.E. HADJ BOUSSAAD	Professeur, USDB	Président
N. MOULAY	Professeur, Université de Médéa	Examineur
A. AOUABED	Professeur, USDB	Examineur
M.W. NACEUR	Professeur, USDB	Rapporteur

Blida, Mai 2012

RÉSUMÉ

Ce travail s'inscrit dans une approche innovante du colmatage. L'objectif principal étant la mise en œuvre d'un nouvel indicateur de colmatage ($MFI-UF_{ad}$) issu d'une adimensionnalisation de l'équation de Schippers et al.

La démarche adoptée dans cette étude consiste à comparer les résultats obtenus par l'approche adimensionnelle à ceux obtenus par la méthode classique.

Pour ce faire, nous nous sommes intéressés principalement à l'ultrafiltration de solutions modèles : Des suspensions de bentonite et des solutions organiques d'acides humiques à différentes concentrations, sur une membrane en polyethersulfone.

Dans le cas des suspensions de bentonite, la filtration sur gâteau est démontrée à travers les courbes t/V versus V et la linéarité du $MFI-UF$ avec la concentration des suspensions ; l'hypothèse de la filtration sur gâteau n'est pas vérifiée dans le cas des solutions d'acides humiques, ceci est expliqué par la contribution de phénomènes de blocage et d'adsorption dans le colmatage.

L'application de l'approche adimensionnelle aux différentes suspensions de bentonite et solutions d'acides humiques et l'analyse des résultats obtenus pourrait laisser dire que le modèle de colmatage adimensionnel traduit de manière représentative le colmatage par les macromolécules humiques.

Mots clés : Ultrafiltration, colmatage, $MFI-UF$, indicateur de colmatage adimensionnel ($MFI-UF_{ad}$).

ملخص

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو تنفيذ و تقييم مؤشر مبتكر للانسداد خال من الأبعاد $MFI-UF_{ad}$.
الأسلوب المعتمد في هذه الدراسة هو مقارنة النتائج المحصل عليها باستعمال النهج الخال من الأبعاد لتلك التي حصلنا عليها بالأسلوب الكلاسيكي.
في هذا الصدد ، اهتمنا في المقام الأول بالترشيح الفائق للمحاليل النموذجية : معلقات من البنتونيت ومحاليل عضوية من الأحماض الهيومية بتركيزات مختلفة، وذلك باستعمال غشاء محدد.
فيما يخص معلقات البنتونيت، فرضية الانسداد الناتج عن تشكيل الكعكة على سطح الغشاء تتضح من خلال منحنى $t/V = f(V)$ و تناسب $MFI-UF$ مع تركيز المعلقات. لم يتم التحقق من الفرضية في حالة الأحماض الهيومية ،
يفسر ذلك بمساهمة ظواهر الانسداد و الامتزاز.
تطبيق النهج الخال من الأبعاد وتحليل النتائج المحصل عليها قد يسمح لنا بالقول أن نموذج الانسداد الخال من الأبعاد قد يكون أكثر تمثيلا للانسداد الناتج عن الجزيئات الهيومية.
الكلمات الرئيسية: الترشيح الفائق، الانسداد، $MFI-UF$ ، مؤشر الانسداد الخال من الأبعاد ($MFI-UF_{ad}$)

ABSTRACT

This work is part of an innovative approach to fouling. The main objective is the implementation and the evaluation of a new fouling indicator-Dimensionless modified fouling index ultrafiltration (MFI-UF_{ad}) from an adimensionalisation of the equation of Schippers and al.

The method adopted in this study is to compare the results obtained by the non-dimensional approach to those obtained by the conventional approach.

In this context, we were mainly interested by the ultrafiltration of model solutions: Suspensions of bentonite and organic solutions of humic acids at different concentrations, using a polyethersulfone membrane.

In the case of bentonite suspensions, cake filtration was demonstrated through the curve t/V versus V and the linearity of the MFI-UF with the concentration of suspensions, the hypothesis of cake filtration is not accurately verified in the case of humic acid solutions due to internal fouling such as pore adsorption.

The application of non-dimensional approach to the various suspensions of bentonite and humic acid solutions and the analysis of the results obtained shows that the dimensionless fouling model could be more representative of fouling by humic macromolecules than the conventional model.

Keywords: Ultrafiltration, fouling, MFI-UF, dimensionless modified fouling index (MFI-UF_{ad}).

REMERCIEMENTS

J'ai réalisé ce travail dans le Laboratoire de traitement des eaux de l'Université de Blida (Labo 206) sous la direction de M^r M.W. Naceur que je souhaite remercier ainsi que tous les permanents et doctorants en particulier M^{me} Bouteflika Chahra et Rachid, le technicien de laboratoire.

M^r M.Wahib Naceur m'a aidée par sa disponibilité à avancer sereinement et à franchir les nombreux obstacles rencontrés. Pour ses conseils éclairés, pour sa confiance, sa patience et sa gentillesse, je lui suis très reconnaissante.

Je remercie M^r D. E. Hadj Boussaad, d'avoir accepté la présidence du jury de soutenance, M^r A. Aouabed et M^r N. Moulay de l'université de Médéa de siéger au jury de ce mémoire.

Mes remerciements vont également à M^{lle} Annane Hannane, l'étudiante en Master qui m'a aidée à accomplir ce travail, en effectuant une partie des essais avec beaucoup de sérieux et de patience.

Je souhaite également remercier tous les responsables et enseignants du département de chimie industrielle en particulier les membres du conseil scientifique et M^r Soukane pour ses conseils.

Je tiens aussi à remercier mes amis et mes camarades qui m'ont soutenue et encouragée.

Un grand merci à mon mari, mes parents, ma belle famille, mon grand frère et mes sœurs pour leur patience et leur soutien.

TABLE DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....	5
1.1. Généralités sur les membranes.....	5
1.1.1. Définition et principe de fonctionnement.....	5
1.1.2. Classification des membranes.....	6
1.1.2.1. Classification d'après le mécanisme de séparation.....	6
1.1.2.2. Classification d'après la morphologie.....	7
1.1.2.3. Classification d'après la nature du matériau membranaire.....	8
1.1.2.4. Classification d'après la géométrie.....	10
1.1.3. Modules membranaires.....	10
1.1.3.1. Les modules plans.....	11
1.1.3.2. Les modules spiralés.....	11
1.1.3.3. Les modules tubulaires.....	12
1.1.3.4. Les modules fibres creuses.....	13
1.1.3.5. Les modules dérivés.....	14
1.1.4. Système membranaire.....	15
1.1.5. Caractéristiques des membranes.....	16
1.1.5.1. Sélectivité d'une membrane.....	17
1.1.5.2. Perméabilité d'une membrane.....	19
1.1.5.3. Influence de la température sur la perméabilité de la membrane.....	21
1.1.5.4. Résistance d'une membrane.....	23

1.2. Les techniques séparatives à membranes.....	23
1.2.1. Classification.....	23
1.2.2. Les différentes opérations de filtration membranaire.....	25
1.2.2.1. L'osmose inverse (OI).....	26
1.2.2.2. La nanofiltration (NF).....	26
1.2.2.3. L'ultrafiltration (UF).....	27
1.2.2.4. La microfiltration (MF)	28
1.2.2.5. Sélection du procédé.....	29
1.2.2.6. Les mécanismes de transfert en filtration membranaire.....	30
1.2.2.7. Conclusion.....	30
1.2.3. Modes de fonctionnement des procédés membranaires.....	31
1.2.3.1. Tangentiel / Frontal.....	31
1.2.3.2. Pression / Flux constant.....	35
1.2.4. Avantages et inconvénients des procédés membranaires.....	37
1.2.5. Limites des procédés de filtration membranaire.....	39
1.3. Limitations au transfert.....	40
1.3.1. Concepts fondamentaux.....	40
1.3.2. Polarisation de concentration.....	42
1.4. Colmatage en ultrafiltration.....	44
1.4.1. Généralités sur le colmatage.....	44
1.4.2. Facteurs influençant le colmatage.....	46
1.4.3. Les différents types de colmatage.....	47
1.4.4. Mécanismes de colmatage en ultrafiltration.....	49
1.4.5. Modèles de colmatage.....	52
1.4.5.1. Le modèle des résistances en série.....	52
1.4.5.2. Modèle de colmatage particulaire en filtration frontale.....	53
1.4.5.3. Développement du modèle de filtration sur gâteau.....	55
1.4.6. Indicateurs de colmatage.....	57
1.4.6.1. Silt Density Index (SDI).....	58
1.4.6.2. Modified fouling index (MFI).....	60
1.4.6.3. Modified Fouling Index – Ultrafiltration (MFI-UF).....	63
1.4.6.4. Développements du MFI-UF.....	65
1.4.7. Comment limiter le colmatage ?.....	70
1.4.8. Eviter le colmatage.....	72
1.4.9. Nettoyage des membranes.....	73

CHAPITRE 2 : MATERIEL ET METHODES.....	79
2.1. Solutions colmatantes modèles.....	79
2.1.1. Préparation des suspensions modèles de bentonite.....	80
2.1.2. Préparation des solutions modèles d'acides humiques.....	80
2.2. Filtration.....	81
2.2.1. Description du dispositif expérimental d'UF et principe de fonctionnement...	81
2.2.2. Cellule de filtration frontale.....	82
2.2.3. Les membranes.....	83
2.2.4. Nettoyage et conservation des membranes.....	84
2.2.5. Essais de filtration et de caractérisation du colmatage.....	84
2.2.5.1. Mesure de la perméabilité.....	84
2.2.5.2. Evaluation du colmatage en cours d'opération.....	85
2.3. Méthodes d'analyse.....	87
 CHAPITRE 3 : RESULTATS ET DISCUSSION.....	 89
3.1. Objectifs, problématique et approche de l'étude.....	89
3.2. Mise en œuvre d'un nouvel indice de colmatage adimensionnel.....	91
3.3. Caractérisation du colmatage en ultrafiltration.....	95
3.3.1. Perméabilité hydraulique.....	95
3.3.2. Évolution du flux de perméat dans le temps.....	96
3.3.2.1. Filtration des suspensions modèles de bentonite.....	97
3.3.2.2. Filtration des solutions d'acides humiques.....	99
3.3.3. Détermination des indicateurs de colmatage.....	101
3.3.3.1. Pouvoir colmatant des suspensions de bentonite.....	101
3.3.3.2. Pouvoir colmatant des solutions d'acides humiques.....	104
 CONCLUSION.....	 109
 NOMENCLATURE	
 APPENDICES	
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1 : Représentation schématique de la séparation par membrane sélective (adapté après Malleval et al 1996).....	6
Figure 1.2 : Représentation schématique d'une membrane asymétrique.....	8
Figure 1.3 : Structure interne d'une membrane à spirale (d'après Degremont – 1989).....	12
Figure 1.4 : Module tubulaire.....	12
Figure 1.5 : Coupe d'un module fibres creuses.....	13
Figure 1.6 : Détermination du seuil de coupure (Molecular Weight Cut-off) d'une membrane d'ultrafiltration, à partir d'une courbe de tamisage.....	19
Figure 1.7 : Rétention des différents types de solutés selon le procédé membranaire-pression d'utilisation.....	25
Figure 1.8 : Organigramme de sélection du procédé membranaire.....	29
Figure 1.9 : Mise en œuvre de filtrations.....	32
Figure 1.10 : Principe de fonctionnement de la filtration frontale.....	33
Figure 1.11 : Principe de fonctionnement de la filtration tangentielle.....	34
Figure 1.12 : Schéma représentatif des deux types de fonctionnement en filtration : Pression constante et flux constant.....	36
Figure 1.13: Evolution du flux J avec la pression transmembranaire P_{tm}	41
Figure 1.14 : Phénomène de polarisation de concentration (Maurel, Technique de l'Ingénieur).....	42
Figure 1.15 : Paramètres influençant le colmatage.....	47
Figure 1.16 : Schématisation des différents mécanismes de colmatage d'une membrane d'UF.....	49
Figure 1.17 : Mesure du Fouling Index FI ou Silt Density Index SDI.....	59
Figure 1.18 : Représentation graphique t/V versus V avec la mise en évidence de la pente de la zone linéaire $\tan \alpha$ (Schippers et Verdouw 1980; Boerlage et al., 2003A).....	62
Figure 1.19 : Montage expérimental pour déterminer le MFI-UF (Boerlage et al 2002).....	65
Figure 1.20 : Mise en œuvre d'un fonctionnement séquentiel perméation-rétrolavage pour réduire l'impact du colmatage.....	74
Figure 1.21 : Efficacités comparées des rétrolavages et nettoyages chimiques.....	75

Figure 2.1 : Schéma du montage de filtration.....	81
Figure 2.2: Cellule Amicon de filtration frontale (Amicon-Millipore).....	82
Figure 3.1 : Evolution du flux en fonction de la pression transmembranaire.....	96
Figure 3.2 : Evolution du flux de perméat en fonction du temps au cours de l'ultrafiltration de suspensions de bentonite à différentes concentrations.....	97
Figure 3.3 : Evolution du flux de perméat en fonction du temps au cours de l'ultrafiltration de solutions d'acides humiques à différentes concentrations.....	99
Figure 3.4 : Représentation de t/V en fonction de V ($P=2$ bars) pour des suspensions de bentonite (1, 2, 3 g/L).....	102
Figure 3.5 : Variation du MFI-UF en fonction de la concentration pour des suspensions de bentonite.....	102
Figure 3.6 : Représentation de t^*/V^* en fonction de V^* ($P=2$ bars) pour une suspension de bentonite 1g/L.....	103
Figure 3.7 : Représentation de t^*/V^* en fonction de V^* ($P=2$ bars) pour une suspension de bentonite 2g/L.....	103
Figure 3.8 : Représentation de t^*/V^* en fonction de V^* ($P=2$ bars) pour une suspension de bentonite 3g/L.....	104
Figure 3.9 : Représentation de t/V en fonction de V ($P=2$ bars) pour des solutions d'acides humiques (5, 20, 40 mg/L).....	105
Figure 3.10 : Variation du MFI-UF en fonction de la concentration pour des solutions d'acides humiques.....	105
Figure 3.11 : Représentation de t^*/V^* en fonction de V^* ($P=2$ bars) pour une solution d'AH à 5 mg/L.....	106
Figure 3.12 : Représentation de t^*/V^* en fonction de V^* ($P=2$ bars) pour une solution d'AH à 20 mg/L.....	106
Figure 3.13 : Représentation de t^*/V^* en fonction de V^* ($P=2$ bars) pour une solution d'AH à 40 mg/L.....	107

Tableau 1.1 : Comparaison des avantages et inconvénients des grandes classes de matériaux.....	9
Tableau 1.2 : Description des modules.....	15
Tableau 1.3 : Ordre de grandeur de la densité de flux volumique des différentes techniques à membranes.....	21
Tableau 1.4 : Ordre de grandeur des perméabilités.....	22
Tableau 1.5 : Comparaison des différentes techniques séparatives à membranes.....	30
Tableau 1.6 : Conséquences du colmatage selon la conduite des opérations.....	39
Tableau 1.7 : Evaluation des contributions.....	51
Tableau 1.8 : Différents modèles empiriques de filtration frontale.....	54
Tableau 1.9 : Valeurs repères du SDI.....	59
Tableau 1.10 : Produits utilisés lors de nettoyages chimiques.....	78
Tableau 2.1 : caractéristiques des membranes.....	83
Tableau 3.1 : Pourcentages de réduction (%R) de la bentonite par la membrane d'UF.....	98
Tableau 3.2 : Pourcentages de réduction (%R) des acides humiques par la membrane d'UF.....	100
Tableau 3.3 : Indicateurs de colmatage.....	107

INTRODUCTION

Au XX^e siècle, la population mondiale a triplé et la consommation d'eau a sextuplé. Selon l'Organisation Mondiale de la Santé, chaque année, 3,4 millions de personnes, principalement des enfants, meurent de maladies (essentiellement diarrhée et malaria) dues à la mauvaise qualité de l'eau et 2,4 milliards de personnes manquent d'eau pour leur besoin d'hygiène élémentaire. Les ressources en eau douce sont limitées : l'accroissement prévisible de la population (70 % de la consommation d'eau est destinée à l'agriculture et 10 % pour l'usage domestique), le développement industriel (l'industrie consomme 20 % de l'eau produite), font craindre une rupture des ressources en eau aux conséquences bien plus graves que celles qui résulteront de la fin des réserves pétrolières. Il y a des substituts au pétrole, pas à l'eau : Qualité de l'eau distribuée et quantité suffisante sont donc les mots clés à considérer pour le traitement des eaux.

Les opérations de séparation par membranes (osmose inverse OI, nanofiltration NF, ultrafiltration UF) sont bien placées pour aider à résoudre ces problèmes. En effet, comme les membranes jouent le rôle de barrière physique, elles produisent avec une grande fiabilité une eau de qualité pour la consommation humaine et l'industrie.

Les procédés membranaires ouvrent de nouvelles possibilités dans l'exploitation de sources d'eau, notamment les océans. Celles-ci étaient difficilement utilisables auparavant pour des raisons techniques ou économiques, elles font dorénavant partie des importantes ressources en eau potable grâce aux techniques de dessalement par OI.

Introduites dans le traitement des eaux usées, ces opérations de séparation permettent un recyclage ou/et une réutilisation de l'eau réglant ainsi, en partie, le problème de la quantité.

Les procédés de séparation membranaires sont des techniques qui répondent aux exigences du développement durable, elles permettent de combler les déficits hydriques en augmentant les ressources en eau et ce tout en étant respectueuses de l'environnement en

limitant les rejets polluants ce qui les rend compétitives par rapport aux techniques conventionnelles de traitement des eaux.

Un dernier avantage des techniques membranaires est qu'elles peuvent être utilisées en continu ce qui permet d'éviter un arrêt des chaînes de productions, elles sont donc relativement simples à automatiser et à contrôler.

Toutefois, même si l'utilisation de procédés membranaires tend à s'intensifier, ceux-ci présentent une limitation de taille : le colmatage, c'est-à-dire l'accumulation de matière à la surface de la membrane qui est inhérente à ce mode de séparation.

En effet, en premier lieu, le colmatage entraîne directement une diminution de la productivité du procédé. Ensuite, un dépôt sur la surface de la membrane peut entraîner un changement dans la sélectivité des espèces retenues. Les propriétés initiales de la membrane ne seront donc plus les mêmes et le dépôt agira comme une seconde membrane de sélectivité incontrôlée entraînant une rétention d'espèces pas forcément désirée.

En dernier lieu, un colmatage important concourt à accroître la consommation d'énergie, à augmenter les fréquences de nettoyages et indirectement à réduire la durée de vie des membranes ; autant d'éléments qui font du colmatage un enjeu majeur du développement des procédés de séparation mettant en œuvre des membranes.

Le développement de l'utilisation des procédés membranaires à basse pression notamment l'ultrafiltration, a induit avec un certain délai, un développement similaire en pré-traitement d'osmose inverse dont la mise en œuvre nécessite une optimisation du fait que cette étape est la plus coûteuse de la filière et présente une hypersensibilité au colmatage. Les membranes d'UF représentent probablement le meilleur compromis entre abattement des contaminants particuliers (sélectivité) et productivité de perméat (perméabilité). Cependant ces membranes sont elles aussi sensibles au colmatage par les colloïdes et certaines macromolécules.

Depuis l'avènement des membranes, de nombreuses études ont eu pour objet l'amélioration de la compréhension des phénomènes impliqués dans le colmatage avec pour ambition à plus ou moins court terme de pouvoir l'anticiper, voire le maîtriser. Ces efforts visent d'une part à identifier les éléments responsables du colmatage, d'autre part à proposer des méthodes de quantification visant à amener des indications pour améliorer la conduite des opérations.

C'est dans cette optique que des indicateurs de colmatage ont été développés, notamment le MFI par des chercheurs hollandais (l'équipe du Dr. Schippers). Ces indicateurs sont basés sur l'exploitation du modèle de filtration sur gâteau et sont déterminés à l'aide de tests de filtration frontale. La détermination de l'indicateur de colmatage se fait, dans l'approche la plus intéressante, avec des membranes d'ultrafiltration (MFI-UF).

Ces indicateurs sont encore relativement peu utilisés dans la pratique, en particulier pour des eaux chargées en matière organique naturelle (MON). De plus, ces tests sont réalisés dans des conditions qui sont différentes de celles qui prévalent en général dans les systèmes à l'échelle industrielle. Il n'est donc pas évident d'utiliser les résultats de ces tests pour prédire le comportement en conditions réelles.

Dans la littérature, on rencontre une large gamme de valeurs expérimentales de MFI-UF qui dépendent des conditions opératoires, des membranes utilisées et de la qualité de l'eau filtrée. L'interprétation de ces résultats et de leur répercussion sur le colmatage en OI ou en NF est difficile car les mécanismes de colmatage dépendent de la technique de filtration utilisée.

L'objectif de notre étude consiste à développer une nouvelle approche du colmatage en proposant un indicateur issu d'une adimensionnalisation de l'équation de Schippers et al.. Le recours à l'indice de colmatage adimensionnel est justifié par la difficulté lors de l'interprétation et de l'exploitation des valeurs du MFI-UF original. Notre démarche a pour but de réduire le nombre de paramètres nécessaires à l'interprétation des valeurs du MFI-UF original en obtenant des estimations relatives à certains paramètres indépendamment des autres.

Le travail développé dans ce mémoire consiste alors à effectuer des essais d'ultrafiltration sur différentes solutions modèles et à déterminer expérimentalement leurs potentiels de colmatage respectifs en introduisant l'approche adimensionnelle.

Dans le chapitre 1, les concepts et principes nécessaires à la compréhension du mémoire sont présentés. Des références bibliographiques, des exemples et les modèles pertinents par rapport à nos travaux sont expliqués. Ce chapitre commence par des généralités concernant les membranes (définition, classification et caractéristiques). Par la suite, les applications des membranes et leurs principes de mise en œuvre sont décrits. Une section importante porte sur le colmatage des membranes et les indicateurs de colmatage.

Le chapitre 2, sur le matériel et les méthodes, renseigne sur les eaux filtrées, les membranes utilisées sont présentées, de même que le déroulement de l'essai de filtration et le plan expérimental. Les méthodes analytiques utilisées sont présentées en fin de chapitre.

Dans le chapitre 3, les résultats des essais de filtration membranaire sont présentés et discutés, sous forme de l'évolution du flux de perméation dans le temps. Par la suite, l'applicabilité de la théorie de filtration sur gâteau (MFI-UF) est vérifiée. Le passage à l'indice de colmatage adimensionnel est réalisé et une comparaison des résultats expérimentaux est effectuée.

Enfin, une conclusion générale sur le problème étudié est présentée, elle comporte des suggestions par rapport à des travaux qui pourraient être menés pour approfondir et éclaircir davantage certains aspects de la présente étude.

CHAPITRE 1

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Le premier chapitre de cette thèse s'attache en premier lieu à présenter les différents aspects des membranes, à savoir leurs classifications, leurs applications dans le domaine de l'eau potable, leurs principes de mise en œuvre et les différentes configurations des modules membranaires.

Les facteurs qui ont concouru au développement des procédés membranaires dans le secteur du traitement de l'eau et une présentation des principes fondamentaux relatifs à ces procédés de séparation feront l'objet de la seconde section de façon à mettre en évidence les spécificités permettant la production d'une eau de qualité.

Puis, une attention toute particulière sera portée aux phénomènes limitants (polarisation de concentration, colmatage par divers mécanismes) pour lesquels une revue des travaux de recherche dans le cadre du traitement de l'eau par membrane sera proposée : après une description des concepts fondamentaux, les divers moyens pour maîtriser le colmatage seront présentés.

1.4. Généralités sur les membranes

1.4.1. Définition et principe de fonctionnement d'une membrane

De façon générale, une membrane peut être définie comme étant une couche mince permettant l'arrêt ou le passage sélectif de substances dissoutes ou non, sous l'action d'une force motrice de transfert [1] (Figure1.1); les critères de séparation des particules, des molécules ou encore des ions peuvent être d'ordre (Audinos et Isoard, 1986) [2]:

- stérique (dimension et forme),
- chimique (nature),
- d'état physique,
- ou encore dépendre de la charge électrique.

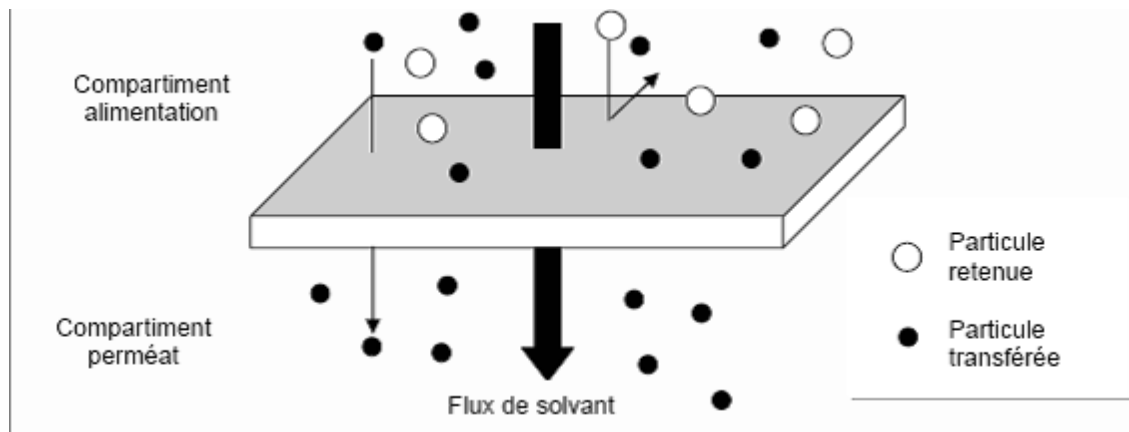


Figure 1.1 : Représentation schématique de la séparation par membrane sélective (Adapté après Mallevalle et al 1996)[2].

La filtration sur membrane est un procédé de séparation physique. Cette opération, qui se déroule en phase liquide, a pour objet de purifier, concentrer ou fractionner des espèces dissoutes ou en suspension dans un solvant par passage au travers d'une membrane. À l'issue de cette opération, nous obtenons d'une part le **rétenant**, également appelé **concentrat**, qui est composé des molécules et/ou des particules retenues par la membrane, et d'autre part le **perméat** [3].

Les membranes incluent une grande variété de matériaux et de structure qui forment autant de possibilités de configuration et de classification [4].

1.4.2. Classification des membranes

1.4.2.1. Classification d'après le mécanisme de séparation

Les mécanismes de séparation par membranes sont complexes et encore partiellement compris. Les processus qui jouent un rôle dans la séparation membranaire sont : le tamisage, la friction sur les parois des pores des membranes, la diffusion dans le matériau membranaire ou dans les pores des membranes, les forces de surface répulsives ou attractives, notamment la répulsion électrostatique. La classification la plus répandue des membranes d'après le mécanisme de séparation est la suivante [2]:

- Membranes poreuses (MF, UF, NF), où les effets de tamisage et de friction jouent des rôles important mais où les forces de surface peuvent aussi jouer un rôle important comme en NF; les pores peuvent être subdivisés en plusieurs catégories :

Macropores – plus grands que 50 nm (MF, UF);

Mésopores – 2 à 50 nm (UF);

Micropores – plus petits que 2 nm (NF).

- Membranes non poreuses (perméation de gaz, pervaporation, osmose inverse (OI)); ces membranes peuvent être considérées comme des milieux denses où la diffusion des espèces a lieu dans les volumes libres situés entre les chaînes moléculaires du matériel de la membrane;
- Membranes échangeuses des ions. Ces types de membranes considérées comme un type spécial de membranes non poreuses, consistant dans des gels denses ayant une charge positive (échangeuses des anions) ou négative (échangeuses des cations).

Il faut remarquer que toute la communauté scientifique ne s'entend pas sur cette classification. Par exemple, certains auteurs considèrent que les membranes d'OI sont des membranes poreuses. Il faut aussi noter que la plupart des membranes polymériques sont chargées même si leur charge est plus faible que celles des membranes échangeuses d'ions.

1.4.2.2. Classification d'après la morphologie

Les membranes peuvent également être classées en fonction de leur structure, on distingue alors [1] :

- Des membranes isotropes, dites symétriques, dont les propriétés structurelles sont constantes sur toute l'épaisseur, qu'elles soient denses ou poreuses,
- Des membranes anisotropes, qualifiées d'asymétriques, dont la structure varie de la surface de la membrane vers l'intérieur (Figure 1.2). Parmi ces dernières, on compte les membranes préparées à partir d'un seul matériau par inversion de phase et les membranes composites qui sont constituées d'un empilement de couches de différents polymères.

De façon à répondre aux attentes, parfois contradictoires, à savoir assurer séparation et résistance mécanique mais également permettre des débits importants, la majeure partie de la membrane est constituée d'une structure très ouverte assurant une tenue mécanique sans opposer de résistance au transfert, alors que le rôle de séparation est tenu par une couche moins poreuse ne comptant que pour 1 à 10% de l'épaisseur totale de la membrane. L'alimentation en fluide à traiter se fait alors du côté présentant la porosité la plus faible aussi appelé « peau ».

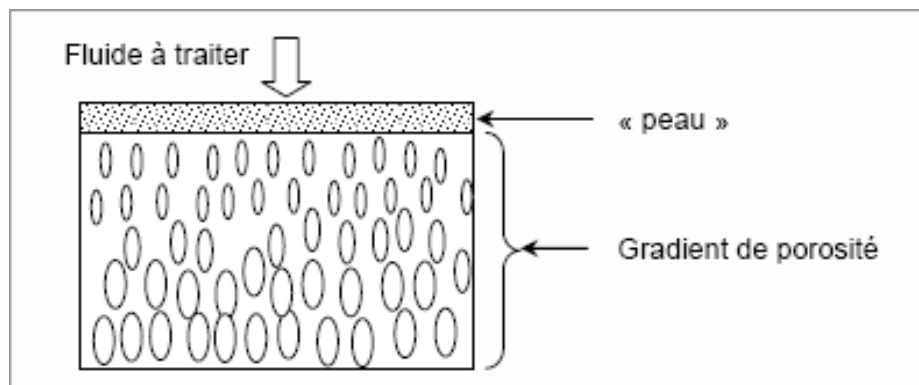


Figure 1.2 : Représentation schématique d'une membrane asymétrique [1].

La plupart des membranes commerciales de MF, UF et de NF sont des membranes à structure asymétrique car ce type de structure permet d'avoir des perméabilités plus élevées [2].

1.4.2.3. Classification d'après la nature du matériau membranaire

Les matériaux membranaires doivent avoir une résistance chimique, thermique et mécanique en accord avec le procédé et le fluide utilisé. Les matériaux doivent pouvoir être mis en forme facilement et permettre la fabrication d'une membrane fine, résistante, sélective et perméable [5].

Les membranes sont fabriquées à partir de polymères organiques et de matières inorganiques. Bien qu'il existe des membranes mixtes faites de polymères et de matériaux inorganiques (membranes polymériques avec des zéolites par exemple), la plupart des membranes disponibles commercialement sont faites à partir de polymères ou de matériaux inorganiques. Les principaux polymères utilisés pour la fabrication de membranes sont [2]:

- dérivés de la cellulose : ces polymères considérés généralement comme plus hydrophiles sont peu coûteux et ont une faible tendance à l'adsorption;
- polyamides ayant des propriétés thermiques et chimiques supérieures à celles des dérivées de la cellulose (quoique ces polymères sont très sensibles à certains oxydants comme le chlore);
- polysulfone (PS) et polyethersulfone (PES), qui ont une tendance à l'adsorption plus élevée que les membranes ci-dessus, mais avec une meilleure stabilité chimique, mécanique et thermique.

Les membranes inorganiques sont faites de céramique (oxydes d'aluminium, de zirconium ou de titane). Ces membranes ont une stabilité chimique, mécanique et thermique supérieure aux membranes polymériques, mais, par contre, elles sont friables et beaucoup plus coûteuses que les membranes organiques (Aptel et Buckley, 1996).

Tableau 1.1: Comparaison des avantages et inconvénients des grandes classes de matériaux [5]

Matériau	Organique	Minéral
Avantages	Grande variété de taille de pore (MF, UF, NF, OI) Grande variété de géométrie (plan, tube, spiralée, fibre creuse) Faible coût	Stabilité thermique ($T > 300\text{ °C}$) Stabilité chimique (acide / base, oxydants) Résistance aux solvants
Inconvénients	Faible stabilité thermique ($T < 100\text{ °C}$) Faible stabilité chimique (pH extrêmes, oxydants) Faible résistance aux solvants	Coût (facteur 10 par rapport aux membranes organiques) N'existe pas pour des faibles tailles de pore (NF, OI)

Environ 90 % des membranes d'ultrafiltration et de microfiltration sont constituées de membranes organiques [6]

1.4.2.4. Classification d'après la géométrie

La géométrie des membranes est souvent assimilée à la géométrie des modules. Ainsi, il est courant de parler de membrane plane, spiralée, tubulaire ou fibre creuse. En fait, il n'existe que deux géométries : les membranes planes et les membranes cylindriques [5].

1.4.3. Modules membranaires

Les membranes en elles-mêmes ne constituent qu'une partie du système : elles sont agencées en unités, appelées modules, dont la mise en œuvre doit répondre à un certain nombre de critères (Zeman et Zydney 1996) d'ordre mécanique (étanchéité et résistance à la pression), hydrodynamique (minimiser les pertes de charge et les volumes morts) ou encore économique (compacité élevée, investissement minimal et facilité d'entretien) [1].

Par conséquent, pour pouvoir assembler des membranes en modules, il faut concilier plusieurs objectifs contradictoires et donc consentir à un compromis entre le fait de [5]:

- maximiser la surface par module,
- s'assurer de la bonne distribution du débit à l'intérieur du module,
- minimiser la polarisation de concentration et l'accumulation des matières en suspension à la surface de la membrane,
- minimiser la consommation d'énergie.

Les différents modules sont étroitement reliés à la géométrie des membranes et donc au matériau [5]. Ainsi, les modules proposés dans le commerce présentent diverses configurations (d'après Aptel et Buckley 1996) ; la géométrie va de membranes planes empilées les unes sur les autres à des modules spiralés permettant une compacité maximale du système, en passant par des fibres creuses d'un diamètre d'environ 1 mm avec une couche active qui peut être soit à l'intérieur ou à l'extérieur [2].

À partir de ces configurations de base, des modules dérivés sont mis sur le marché, comme les modules vibrants ou les modules en fibres creuses immergées [5].

Les modules les plus utilisés actuellement dans le domaine de l'eau potable sont les modules à fibres creuses (UF et MF) et les modules spiralés (NF et OI) [2].

1.4.3.1. Les modules plans

Cette configuration dérivée des filtres-presses est constituée d'un empilement de membranes sous forme de feuilles. Leur arrangement permet une circulation en parallèle ou en série. Ce type de module présente un faible volume et une bonne accessibilité des membranes. Les surfaces de filtration vont de 100 à 400 m² par m³ occupé par le module[1].

1.4.3.2. Les modules spiralés

Les feuilles de membranes planes sont empilées et enroulées autour d'un collecteur de perméat. Cette configuration se rencontre principalement dans le dessalement de l'eau. Leur compacité est importante (de l'ordre de 900 m².m⁻³) mais pour les eaux turbides, un prétraitement est nécessaire pour éviter tout encrassement. Ce type de modules est utilisé uniquement en NF et OI [1].

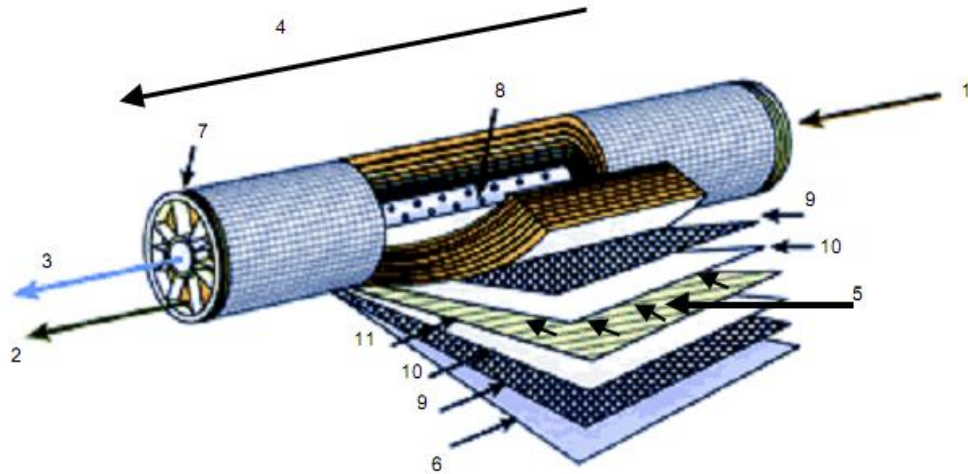


Figure 1.3 : Structure interne d'une membrane à spirale (d'après Degrémont – 1989) [6].

1.4.3.3. Les modules tubulaires

Ils comportent une ou plusieurs membranes inorganiques de forme tubulaire, ayant des diamètres internes entre 6 et 25 mm. Plusieurs tubes individuels peuvent être placés dans un porte tube en PCV ou en acier inoxydable, soit en série, soit en parallèle, proposant ainsi des compacités dépassant rarement $300 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$.

L'eau à traiter circule à l'intérieur des tubes et le perméat est recueilli à l'extérieur des tubes. L'écoulement à l'intérieur des tubes est turbulent. Un des inconvénients de ces membranes est un prix par module élevé [1].

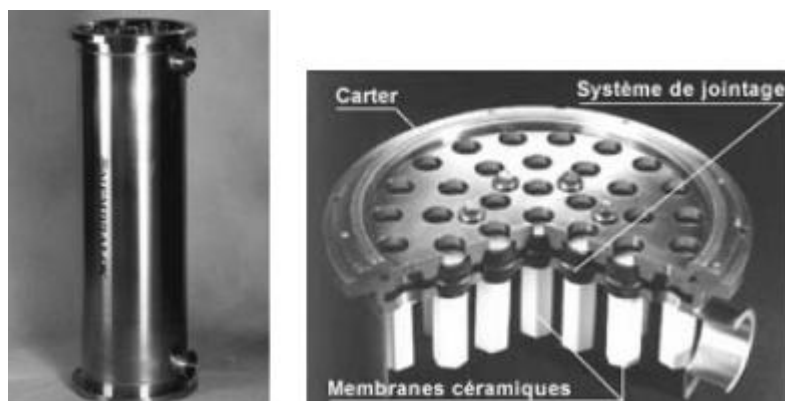


Figure 1.4 : Module tubulaire [5].

1.4.3.4. Les modules fibres creuses

Ils contiennent plusieurs milliers de fibres assemblées en parallèle, dont le diamètre est de l'ordre du mm conduisant à des compacités souvent supérieures à $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$. Les faisceaux ainsi obtenus sont encollés aux extrémités de façon à assurer l'étanchéité entre le compartiment eau traitée (perméat) et l'alimentation en eau brute [1].

L'alimentation peut se faire [1] :

- à l'intérieur (interne-externe) : l'eau à traiter circule à l'intérieur des fibres et le perméat est récupéré à l'extérieur des fibres ; il ya écoulement tangential canalisé entre les fibres.
- à l'extérieur (externe-interne) : l'eau à traiter circule à l'extérieur des fibres et le perméat est récupéré à l'intérieur des fibres ; l'écoulement entre les fibres est libre.

L'écoulement à l'intérieur de ces fibres devrait être laminaire. Pour ces membranes, les risques d'obstruction sont très élevés et elles ne peuvent être utilisées que pour le traitement d'une eau avec peu de solides en suspension [4].

Les fibres creuses supportent les rétrolavages. Il est à noter que les modules les plus utilisés dans le domaine du traitement de l'eau au sens large sont les modules à fibres creuses (UF et MF) ainsi que les modules spiralés (NF et OI) [4].

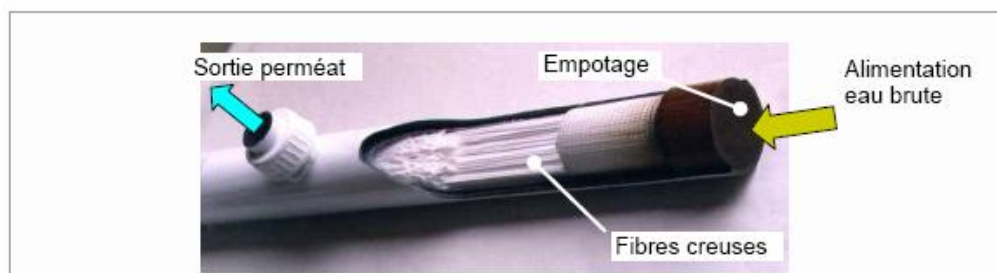


Figure 1.5 : Coupe d'un module fibres creuses [4].

1.4.3.5. Les modules dérivés

a) Module à membranes immergées

Il s'agit de modules en fibres creuses dont les fibres ne sont pas incluses dans un carter mais simplement suspendues dans un liquide. Ces modules fonctionnent en succion. Ils sont essentiellement utilisés à ce jour dans des bioréacteurs à membranes.

L'intérêt de ces modules et de ce type de fonctionnement réside dans un système de filtration simple ne demandant qu'une faible dépense énergétique [5].

b) Module vibrant

Les modules vibrants utilisent des membranes planes ou non. Les membranes sont mises en vibration selon un axe parallèle à la surface filtrante. L'oscillation de la surface de la membrane permet de générer des forts taux de cisaillement à la paroi, même en présence d'un régime hydraulique laminaire. La couche limite hydrodynamique est donc réduite ainsi que la polarisation de concentration et le colmatage.

Le principal avantage de ce système est que le cisaillement est localisé à la surface de la membrane et ne dépend pas du taux de cisaillement induit par l'écoulement d'alimentation. Ainsi, la technologie peut traiter avec succès des fluides extrêmement visqueux ou concentrés. Le principal défaut est la faible compacité de ces systèmes [5].

Le tableau (1.2) présente une comparaison entre les différents types de modules. Les avantages et inconvénients que l'on peut déduire de ce tableau ne sont pas à prendre de manière absolue. Il est nécessaire de les tempérer en considérant les conditions du procédé (température, pression, agressivité du fluide, coût du produit filtré...).

Tableau 1.2 : Description des modules [4].

Module	Description	Caractéristiques	Matériau
Tubulaire	Membranes sous forme de tube (jusqu'à 13mm de diamètre)	-Technologie simple -Faible compacité -Le fluide à traiter peut circuler à l'intérieur ou à l'extérieur des tubes -Peut traiter tous types de produits (fluides visqueux, chargés), supporte 80 bars -Coûts d'installation relativement importants	-Organique (rare) -Minéral
Multi-canal	Barreau percé de plusieurs canaux (3 à 30)	-Meilleure compacité que la tubulaire -Technologie simple -Peut traiter tous types de produits (fluides visqueux, chargés), supporte 80 bars -Coûts d'installation relativement importants	-Minéral
Spirale	Membranes planes roulées en spirale	-Capacité de filtration élevée -Coût moindre -Bonne compacité -Sensibilité au colmatage (pré-traitement nécessaire) -Difficultés possibles au nettoyage -Réservé aux produits peu concentrés et au traitement d'eau	-Organique
Plans	Membranes planes	-Système plus souple et plus modulable -Visualisation du perméat produit par chaque élément -Système peu compact -Très bien adapté à certaines applications ne nécessitant pas de pression de fonctionnement trop élevées	-Organique -Minéral (rare)
Fibres creuses	Membranes sous forme de capillaire (tube de 1 à 2 mm de diamètre)	-Compacité élevée -Canaux très fins de l'ordre d'un cheveu-Fragile -Sensibilité au colmatage -Inapplicable hors traitement de l'eau	-Organique

1.4.4. Système membranaire

Un système membranaire comprend [6]:

- Un système de prétraitement ;
- Des pompes ;
- Un système d'agitation (pour les systèmes à membranes immergées) ;
- Un ensemble de modules ;
- Un poste unitaire chimique de nettoyage ;
- Un post-traitement chimique au besoin.

Le prétraitement vise à prévenir le colmatage prématuré des membranes et / ou des canaux d'écoulement tangentiel. Les pompes servent à bâtir la pression transmembranaire.

Les pompes ou le système d'agitation permettent la circulation de l'eau à traiter dans les modules ou entre les modules.

Le post traitement chimique permet d'ajuster, ou de réajuster, la composition chimique de l'eau traitée.

Suivant la manière dont est appliquée la pression membranaire, deux types de systèmes peuvent être distingués :

- Les systèmes de filtration sous pression ;
- Les systèmes à membranes immergées.

1.4.5. Caractéristiques des membranes

La détermination des caractéristiques d'une membrane a pour objectif d'aider au choix de celle-ci pour une application donnée, mais aussi d'acquérir une meilleure compréhension de l'évolution de ses performances en cours d'utilisation. Les méthodes utilisées nous permettent d'accéder à des grandeurs macroscopiques ou microscopiques, caractéristiques de la structure membranaire et de la chimie du matériau. Certaines de ces techniques sont propres aux procédés membranaires ou de séparation, d'autres font appel au domaine des polymères ou sont beaucoup plus générales.

Lors du choix d'une membrane, les caractéristiques structurales et de transfert (perméabilité hydraulique et courbe de sélectivité) sont les plus importantes car elles nous renseignent sur les performances de la membrane pour une séparation choisie : débit de perméat que nous pouvons espérer et taille des molécules qui sont susceptibles d'être retenues par la membrane. L'objectif de l'utilisateur d'un procédé membranaire est double : assurer une **productivité (perméation)** maximale pour minimiser les coûts de fonctionnement tout en ayant une **efficacité (sélectivité)** répondant aux contraintes fixées. La perméation et la sélectivité du procédé sont donc à la base de l'optimisation des procédés membranaires [7].

Interviennent également, dans le choix des membranes, les propriétés physico-chimiques et chimiques de surface (charge, caractère hydrophile-hydrophobe, composition chimique) qui permettent, dans une certaine mesure, de prédire les phénomènes de

colmatage et les interactions entre les différents types de molécules à la surface de la membrane. De plus, elles peuvent avoir un rôle dans les mécanismes de transport [3].

1.1.5.1. Sélectivité d'une membrane

La sélectivité d'une membrane pour une substance (sel, macromolécule, particule) donnée dépend de sa nature et de sa structure, de l'environnement chimique à proximité de la membrane et des propriétés de la substance à séparer. La sélectivité s'exprime par un taux de rétention TR ou par un facteur de sélectivité (Pontié et al., 2001) [2] :

$$TR = 1 - \frac{C_{SP}}{C_{SA}} \dots\dots\dots Eq \ 1.1$$

Avec :

- C_{SA} : concentration massique de l'espèce à retenir dans la solution,
- C_{SP} : concentration massique de la même espèce dans le perméat.

Il y a deux valeurs particulières du TR (valeurs exprimées en pourcentages) :

- TR =0% signifie que le soluté n'est pas du tout retenu par la membrane;
- TR=100% signifie que le soluté est entièrement retenu par la membrane.

La transmission est définie comme l'inverse du taux de rétention.

- **En osmose inverse**, le soluté de référence est souvent le chlorure de sodium (NaCl), compte tenu du fait que le dessalement de l'eau de mer est une application importante. On trouve ainsi couramment des membranes d'osmose inverse qui ont été développées soit pour le dessalement de l'eau de mer et qui ont un taux de rejet au chlorure de sodium de plus de 99 %, soit pour le dessalement des eaux saumâtres et qui ont un taux de rejet au NaCl de 96 % et cela dans des conditions opératoires déterminées (pression, température, taux de conversion...)[7].

- **En ultrafiltration**, l'efficacité de la membrane est en général caractérisée par le **seuil de coupure** (*cut-off*), qui peut être défini comme étant la masse molaire M (g/mol) correspondant à une rétention élevée (90 % le plus souvent) d'une macromolécule déterminée (figure 1.6). Cette notion est spécifique à l'ultrafiltration ; elle n'a pas de sens en osmose inverse ou en nanofiltration dans la mesure où des entités chimiques de même masse molaire peuvent avoir, dans les mêmes conditions opératoires, des taux de rejet très différents. Elle n'a pas non plus de sens en microfiltration malgré une certaine analogie sur le plan des mécanismes, les espèces retenues (micro-organismes, boues) ne pouvant être définies ni par une masse molaire ni par une taille en dehors d'un diamètre apparent ou équivalent [7].

Le SC est donc principalement relié à la taille de pores de la membrane, mais il est aussi beaucoup influencé par la forme de la molécule à filtrer, par sa charge, par son degré d'hydratation, le pH et le pouvoir ionique de la solution à filtrer, la pression d'opération et le flux de perméation, l'élasticité et la charge de la membrane. C'est pour ces raisons qu'il existe de grandes différences entre les SC rapportés par les compagnies manufacturières de membranes et ceux observés dans la pratique, étant donné que ces compagnies donnent rarement les conditions de la mesure du SC. De plus, les SC peuvent être qualifiés comme nominal, apparent, moyen ou encore absolu (Anselme et Jacobs, 1996). Même si le caractère du SC reste très relatif, ce paramètre est beaucoup utilisé dans la pratique car il permet de situer au moins grossièrement les membranes entre elles [2].

- **En microfiltration tangentielle**, la sélectivité de la membrane est en général caractérisée par son **diamètre de pore** (0,45 μm par exemple). Dans certains cas qui doivent être précisés par les fournisseurs, le diamètre nominal est un diamètre moyen alors que dans d'autres, il s'agit d'un diamètre maximal [7].

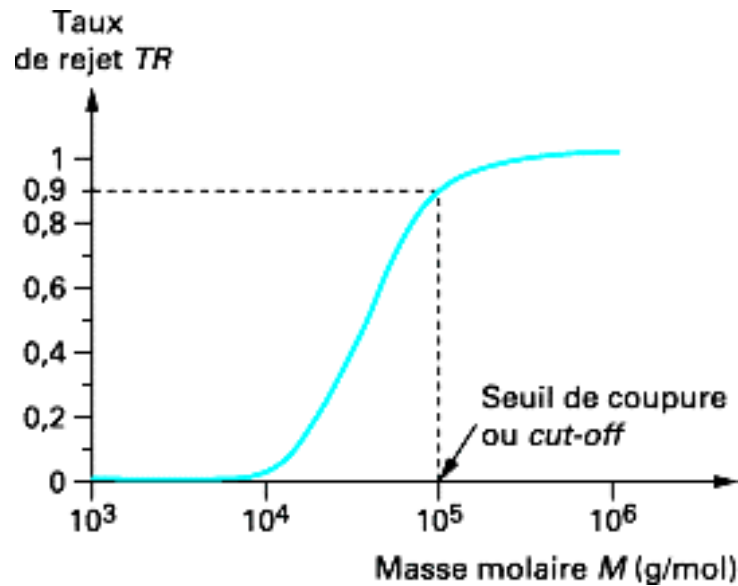


Figure 1.6 : Détermination du seuil de coupure (Molecular Weight Cut-off) d'une membrane d'ultrafiltration, à partir d'une courbe de tamisage [7].

1.1.5.2. Perméabilité d'une membrane

La perméabilité (A) d'une membrane est une caractéristique intrinsèque de la membrane qui dépend de sa structure. De façon pratique, la perméabilité peut être définie comme étant le rapport entre le flux de perméation (J_p) et la pression transmembranaire effective (ΔP_m) [2]:

$$A = \frac{J_p}{\Delta P_m} \dots \dots \dots Eq \ 1.2$$

Le flux de perméation (appelée aussi vitesse de perméation) est un débit de perméation unitaire, c'est-à-dire, le rapport entre le débit volumétrique de perméation (Q_p) et la surface effective de la membrane (S) [2]:

$$J_p = \frac{Q_p}{S} \dots \dots \dots Eq \ 1.3$$

En remplaçant le flux de perméation J_p défini par l'équation (1.3), dans l'équation (1.2), on obtient [2]:

$$A = \frac{Q_p}{S\Delta P_m} \dots\dots\dots Eq 1.4$$

En pratique, la perméabilité d'une membrane, est déterminée comme la pente de la droite J_p en fonction de ΔP_m .

Il faut mentionner qu'il existe des différences significatives de perméabilité entre divers coupons d'une même feuille de membrane à cause des irrégularités de fabrication. Pour cette raison, c'est la perméabilité moyenne qui est utilisée pour caractériser une membrane [2].

La densité de flux en cours d'opération est la plupart du temps bien inférieure à celle que l'on peut mesurer avec du solvant pur, ou calculer par le biais de la perméabilité. Cette densité de flux dépend [7]:

- de la perméabilité de la membrane dont des ordres de grandeur sont donnés dans le tableau (1.4) ;
- de la différence de pression appliquée (voir tableau 1.3) ;
- de la quantité et du type d'espèces retenues par la membrane.

Du point de vue pratique, les densités de flux volumique augmentent lorsque l'on passe de l'osmose inverse à la microfiltration bien que les différences de pression appliquées diminuent. Cela s'explique car les phénomènes de polarisation de concentration ont moins d'impact sur la pression effective, et la perméabilité des membranes augmente de l'OI vers la MF. Le tableau (1.3) donne les ordres de grandeur des densités de flux pour ces différentes techniques.

La **densité de flux** s'exprime le plus souvent en $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$. L'unité du système international est le $m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ [7].

L'équation ci-dessus inclut l'effet de la température sur la structure de la membrane et sur la viscosité de l'eau.

Il convient donc d'être vigilant : les valeurs d'un flux, J ou de la perméabilité, A_T , doivent être impérativement accompagnées de la température à laquelle le flux a été obtenu. Seule la perméabilité A , de par sa définition, est indépendante de la viscosité et permet de décrire cette propriété du matériau en faisant abstraction du fluide : c'est sa mesure qui a été normalisée par l'AFNOR (norme NF X45-103) [7].

Ces différences sont significatives et peuvent engendrer des changements de production importants suivant la saison lors de la filtration d'eau naturelle par exemple pour la potabilisation par ultrafiltration. Il est quelquefois rentable (notamment en osmose inverse) de prévoir un réchauffage du fluide avant filtration membranaire [7].

Tableau 1.4 : Ordre de grandeur des perméabilités [7].

Catégorie	Perméabilité à l'eau à 20 °C, $A_{20^\circ\text{C}}$		Perméabilité A
	($\text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)	($\text{L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{bar}^{-1}$)	(m)
Microfiltration	$1,4 \times 10^{-9}$ à $2,8 \times 10^{-8}$	500 à 10 000 (voire plus)	$1,4 \times 10^{-12}$ à $2,8 \times 10^{-11}$
Ultrafiltration	$1,4 \times 10^{-10}$ à $1,4 \times 10^{-9}$	50 à 500	$1,4 \times 10^{-13}$ à $1,4 \times 10^{-12}$
Nanofiltration	$2,8 \times 10^{-11}$ à $2,8 \times 10^{-10}$	10 à 100	$2,8 \times 10^{-14}$ à $2,8 \times 10^{-13}$
Osmose inverse	$8,3 \times 10^{-12}$ à $5,5 \times 10^{-11}$	3 à 20	$8,3 \times 10^{-15}$ à $5,5 \times 10^{-14}$

1.1.5.4. Résistance d'une membrane

La résistance hydraulique (R_m) d'une membrane peut être définie comme étant sa résistance à l'écoulement du fluide à filtrer à travers cette membrane. La résistance d'une membrane est l'inverse de sa perméabilité [2] :

$$R_m = \frac{1}{A} \cdot \frac{S\Delta P_m}{Q_p} \dots\dots\dots Eq 1.8$$

Cette relation nous permet de calculer de façon pratique la résistance d'une membrane à partir des mesures de flux de perméation et de la pression transmembranaire. En supposant que les pores d'une membrane soient cylindriques et rectilignes, la loi de Poiseuille permet d'exprimer la résistance d'une membrane comme :

$$R_m = \frac{8\delta}{n_p \pi r_p^4} \dots\dots\dots Eq 1.9$$

Où δ est l'épaisseur de la couche active de la membrane, n_p est le nombre de pores par unité de surface et r_p est le rayon des pores. Cette équation montre que la résistance de la membrane augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de la membrane et diminue avec sa porosité.

1.5. Les techniques séparatives à membranes

1.5.1. Classification

La principale caractéristique des techniques de séparation membranaires est de mettre en œuvre des systèmes polyphasés constitués par [6]:

- La phase concentrat reliée à l'alimentation contenant le fluide à traiter (une solution à dépolluer, une eau à dessaler...);
- La phase perméat contenant le fluide traité ;
- La membrane.

Ces systèmes en fonctionnement sont hors d'état d'équilibre et vont tendre de manière spontanée vers un nouvel état d'équilibre. Cette évolution implique obligatoirement un transfert de matière et d'énergie au niveau de la surface de contact entre les deux phases, c'est à dire au niveau de l'interface, sous l'effet des contraintes imposées au système.

La barrière (physique ou chimique) constituée par la membrane va jouer le rôle d'interface sélective entre les deux phases. Le transfert de matière d'une phase à l'autre va dépendre de l'intensité de la contrainte appliquée de part et d'autre de cette interface. Cette contrainte a pour but d'accélérer le processus de séparation [6].

Ainsi, il est d'usage de classifier les opérations de séparation par membrane selon la contrainte ou la force motrice permettant d'opérer la séparation. On peut distinguer ainsi les procédés basés sur [3]:

- Un gradient de concentration (pervaporation, dialyse)
- Un gradient de potentiel électrique (électrodialyse (ED)).

L'électrodialyse (ED), est un procédé fondamentalement différent. Plutôt que de faire passer l'eau à travers la membrane, les ions migrent à travers la membrane sous l'effet d'un potentiel électrique. Le rôle de l'ED se limite à l'élimination des espèces ioniques.

- Un gradient de pression : dans le cas de l'osmose inverse, de la nanofiltration et de l'ultrafiltration, la force motrice est une différence de pression, ces opérations sont dites baro-membranaires. Les membranes utilisées sont dites **permsélectives** (membranes semi-perméables), ce qui signifie qu'elles favorisent le transfert, du concentrat vers le perméat, de certaines molécules ou particules par rapport à d'autres. Les diamètres de pores de ces membranes diminuent progressivement lorsque l'on passe de l'ultrafiltration à la nanofiltration, puis à l'osmose inverse. Il faut toutefois noter que, dans ce dernier cas, la membrane utilisée n'est pas une membrane poreuse mais une membrane dense sans porosité apparente et dont la sélectivité résulte d'un mécanisme de solubilisation-diffusion.

Ces procédés membranaires (qui se distinguent par la taille et le type des espèces qu'ils peuvent séparer) sont utilisés pour séparer et/ou concentrer des molécules ou des espèces ioniques en solution et/ou séparer des particules ou microorganismes en suspension dans un liquide. Ils sont donc bien adaptés au domaine de traitement des eaux [4].

Nous nous attacherons ici à présenter ces systèmes mettant en œuvre un gradient de pression, communément appelé pression transmembranaire ; ces opérations sont regroupées sous le terme générique de filtration membranaire [1].

1.5.2. Les différentes opérations de filtration membranaire

Les filtrations membranaires, opérations de séparation utilisant un gradient de pression en tant que force motrice, peuvent être distinguées selon la taille moyenne des pores de membranes mises en œuvre mais aussi par les gammes de pression transmembranaire utilisées pour réaliser la séparation.

Ainsi, la Figure (1.7) présente les opérations à mettre en œuvre en fonction des composés à retenir, et les pressions qui y sont associées [1].

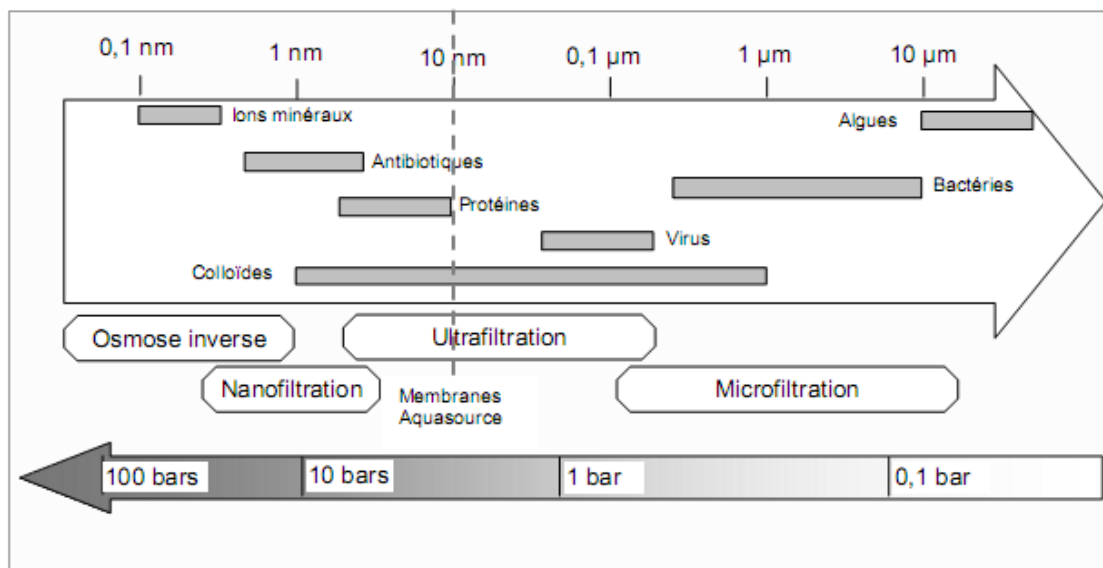


Figure 1.7 : Rétention des différents types de solutés selon le procédé membranaire-pression d'utilisation [1].

1.2.2.1. L'osmose inverse (OI)

Pontié et al, (Pontié et al., 2001) mentionne que dès 1969, le Dr. Sourirajan présente l'OI comme un procédé industriel « en rupture technologique » avec les traitements de l'eau existants à l'époque, en particulier ceux destinés au dessalement de l'eau de mer. Les mêmes auteurs nous renseignent que Michaels définit le domaine de l'OI comme celui de la séparation des espèces dont la masse moléculaire est du même ordre de grandeur que celle du solvant (l'eau) (Pontié et al., 2001).

Les membranes d'OI sont celles qui ont les structures les plus denses de toutes les membranes utilisées actuellement dans le domaine de l'eau potable, avec des SC plus bas que 300 Da. Ces membranes ont la capacité de retenir les ions monovalents, de très faible masse molaire (Na^+ , Cl^-). Par conséquent, les pressions osmotiques, qui sont d'autant plus importantes que la taille du soluté est faible, peuvent être très fortes si les concentrations en sels ou en molécules de faible masse moléculaire sont élevées. Cela implique que la pression d'opération, qui doit être plus élevée que la pression osmotique, peut être très élevée comme dans le cas du dessalement d'eau de mer (5 à 8 MPa) [2].

1.2.2.2. La nanofiltration (NF)

Dans les années 80, la NF a gagné beaucoup d'intérêt pour des fins d'adoucissement et pour l'enlèvement de précurseurs de THM. À l'échelle mondiale, et en terme de production d'eau potable, la NF est le deuxième procédé membranaire en importance (Mallevalle et al., 1996) [2].

Cette technique se situe entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration, les membranes utilisées ont des seuils de coupure entre 300 et 1000 Da (Hong et Elimelech., 1997) [8] et conduisent ainsi à la séparation de composants ayant une taille en solution voisine de celle du nanomètre (soit 10 Å) d'où l'appellation « nanofiltration ». Les mécanismes de transfert sont intermédiaires entre ceux de l'osmose inverse et ceux de l'ultrafiltration [6].

En plus de permettre un enlèvement des particules et des macromolécules comme en UF, les membranes de NF sont conçues pour assurer un enlèvement poussé des ions multivalents (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Mn^{+2} , Fe^{+2}). Une conséquence de la rétention des ions multivalents est une augmentation de la pression osmotique qui peut être significative par rapport à la pression d'opération. Par contre, les ions monovalents ne sont retenus que partiellement par les membranes de NF, phénomène qui limite l'augmentation de la pression osmotique (Mallevalle et al., 1996)[2] et par conséquent de la pression à appliquer ; par-là même, l'énergie consommée sera moindre. La pression d'opération en NF varie de 500 à 1500 kPa [9].

1.2.2.3. L'ultrafiltration (UF)

La taille des pores des membranes d'UF est moins élevée que celles des membranes de MF et plus élevée que celles des membranes de NF quoi qu'il y ait des chevauchements entre les domaines de l'UF et ceux de la MF et de la NF (les limites ne sont pas clairement établies).

Les SC des membranes d'UF se situent entre 1000 et 100000 Da. La pression d'opération en UF reste assez basse (50-500kPa) et les flux de perméation sont moins élevés qu'en MF (Anselme et Jacobs, 1996). Les membranes d'UF permettent d'enlever les colloïdes, les particules, et les macromolécules. La séparation est basée sur l'exclusion dimensionnelle, avec, en plus, l'intervention de la forme et de l'encombrement stérique du composé [9].

Étant donné la taille des pores des membranes d'UF, qui se situe entre quelques nm et une centaine de nm, certaines membranes d'UF (dans le domaine qui est le plus proche de la NF) sont capables d'enlever aussi les virus et possiblement une partie de précurseurs des trihalométhanes (THM) et une partie de la couleur (Bouchard et al. , 2003C) quoique cela ne soit pas très documenté dans la littérature scientifique [2].

Le plus souvent, l'UF est utilisée comme un outil de prévention. Dans les applications de traitement des eaux usées, l'UF est la technologie de prétraitement de choix avant osmose inverse en raison de la nature hautement colmatante de l'eau à traiter (l'effluent présente un indice de colmatage – Silt Density Index (SDI)- supérieur aux limites requises pour les membranes d'osmose inverse.

Dans les applications de dessalement d'eau de mer, l'UF est de plus en plus populaire. Cela est dû aux progrès de la technologie membranaire UF et l'ampleur des économies résultant d'une demande croissante. De récentes comparaisons de coûts ont montré que, lorsque tous les éléments financiers et les impacts sur les étapes de traitement en aval sont pris en compte, l'UF rivalise avec les technologies traditionnelles de prétraitement.

Il faut noter également que, parmi les technologies membranaires disponibles, l'ultrafiltration offre des avantages conséquents par rapport à la microfiltration (MF) : les membranes d'UF, travaillant à flux identique à celui de la MF, montrent en effet une meilleure rétention des virus et des matières organiques, ces dernières étant d'ailleurs souvent responsables du colmatage des membranes de nanofiltration ou d'osmose inverse fonctionnant en aval [2].

1.2.2.4. La microfiltration (MF)

La MF est le plus ancien de tous les procédés membranaires, étant utilisé et commercialisé pour la première fois par Sartorius Werke GmbH en Allemagne en 1929. L'utilisation d'un tel procédé a été nécessaire pour assurer une eau potable sûre du point de vue bactériologique dans les villes allemandes bombardées durant la Deuxième guerre mondiale (Belfort et al. , 1994) [10].

Les membranes de MF utilisées dans le domaine de l'eau potable sont capables de retenir des particules plus grandes que 0,1µm. Ces membranes permettent donc de retenir en bonne partie les particules à l'origine de la turbidité. Ces membranes permettent aussi de retenir les bactéries et les kystes de *Giardia Lamblia* et de *Cryptosporidium Parvum*. L'utilisation principale de la MF reste la clarification c'est-à-dire l'enlèvement des particules en suspension. La pression d'opération en MF est relativement basse (< 350 kPa) et les flux de perméation sont élevés (10^{-2} à 10^{-4} m/s) (Belfort et al. , 1994)[10]. La MF peut aussi servir de prétraitement pour la NF et l'OI [2].

1.2.2.5. Sélection du procédé

Les critères de sélection d'un procédé à membrane dépendent des caractéristiques des substances à séparer, de celles de la membrane (dimensions, forme, nature chimique, état physique, charge électrique...) et des conditions hydrodynamiques de travail (pression transmembranaire et vitesse tangentielle de circulation du fluide).

La figure simplifiée suivante permet de mieux comprendre comment sélectionner le meilleur procédé à membranes selon des critères de qualité et de traitement donnés (adapté d'un article de Bergman et Lozier, 1993) [6].

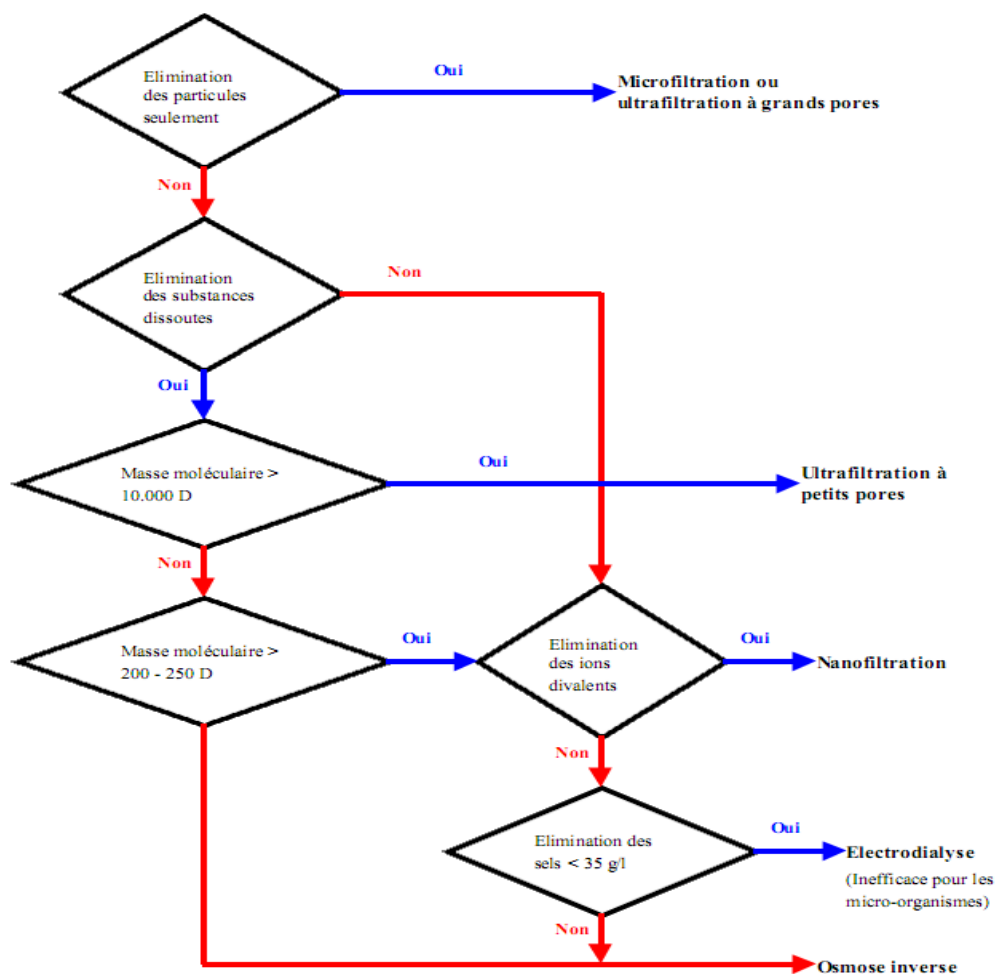


Figure 1.8 : Organigramme de sélection du procédé membranaire [6].

Ces techniques sont utilisées aussi bien au cœur des procédés, en remplacement ou couplage avec des procédés conventionnels, pour les utilités (production d'eau ultra pure, etc.), pour la réduction à la source des effluents avec récupération de matière première ou pour le traitement en bout de chaîne des effluents [4].

Les techniques de filtration membranaires peuvent donc constituer le cœur du traitement ou encore servir d'étape de prétraitement ou d'affinage [6].

1.2.2.6. Les mécanismes de transfert en filtration membranaire

Les mécanismes de transfert sont différents suivant les procédés :

- En MF, UF et NF, les membranes sont poreuses et les mécanismes sont la convection et la diffusion dans les pores de la membrane ; la convection domine en MF ; la diffusion est prépondérante en NF.
- Pour l'OI, la membrane est dense et le mécanisme est une solubilisation puis une diffusion dans le matériau membranaire [4].

1.2.2.7. Conclusion

Tableau 1.5 : Comparaison des différentes techniques séparatives à membranes [7].

	Osmose inverse	Nanofiltration	Ultrafiltration	Microfiltration
Diamètre des pores(nm)	< 0,5	# 1	1 à 100	10 ² à 10 ⁴
Espèces retenues	Sels	Petites molécules ($M \geq 300$ g/mol)	Macromolécules, colloïdes	Particules, colloïdes
Mécanisme de transfert	Solubilisation – diffusion	Solubilisation – diffusion + capillaire	Capillaire	Capillaire
Rôle de la pression osmotique	Importante	Moyenne	Faible	Négligeable
Pression appliquée (en 10⁵ Pa ou bar)	30 à 80	10 à 40	2 à 10	0,2 à 2
Débit-volume spécifique (L · h⁻¹ · m⁻²)	10 à 60	50 à 100	50 à 500	150 à 1500
Procédés concurrents	Évaporation Électrodialyse Échange d'ions	Échange d'ions Chromatographie	Précipitation chimique Chromatographie sur gel Dialyse	Centrifugation Filtration sur diatomées

Le tableau (1.5) permet de faire une comparaison entre les différentes filières de filtration membranaire en mettant en évidence leurs principales caractéristiques.

Ainsi, l'ultrafiltration présente deux caractéristiques qui en font une opération particulièrement adaptée au traitement de l'eau [1]:

- D'une part, la taille des pores permet d'assurer la rétention d'une large gamme d'espèces notamment les bactéries et les virus tout en laissant passer les sels dissous ce qui permet d'allier sécurité alimentaire et conservation de l'équilibre minéral, tous deux indispensables pour une eau destinée à la consommation ;
- D'autre part, l'ultrafiltration met en œuvre des pressions transmembranaires relativement faibles comparées à la nanofiltration ou l'osmose inverse, ce qui a pour conséquence de limiter les coûts d'exploitation associés à la consommation énergétique, cette dernière étant liée à la pression transmembranaire.

1.5.3. Modes de fonctionnement des procédés membranaires

1.5.3.1. Tangentiel / Frontal

L'ultrafiltration et les autres procédés de séparation par membrane mettant en jeu un gradient de pression peuvent être conduits selon deux modes d'écoulement en fonction des contraintes, et notamment de la qualité de l'effluent à traiter, et/ou des objectifs à atteindre: la filtration tangentielle ou la filtration frontale [1]. Ces deux modes sont très importants et correspondent à deux technologies et deux approches complètement différentes de la filtration [11].

La filtration à flux tangentiel/flux croisé, notée T.F.F/C.F.F (Tangential Flow Filtration/Cross Flow Filtration) a été mise au point pour diminuer les effets indésirables et problématiques du colmatage des pores en surface de la membrane et du phénomène dit du "gâteau". Elle se distingue du mode de filtration classique frontale notée DEF (Dead End Flow) par le mode d'introduction du flux d'alimentation sur le média filtrant [4].

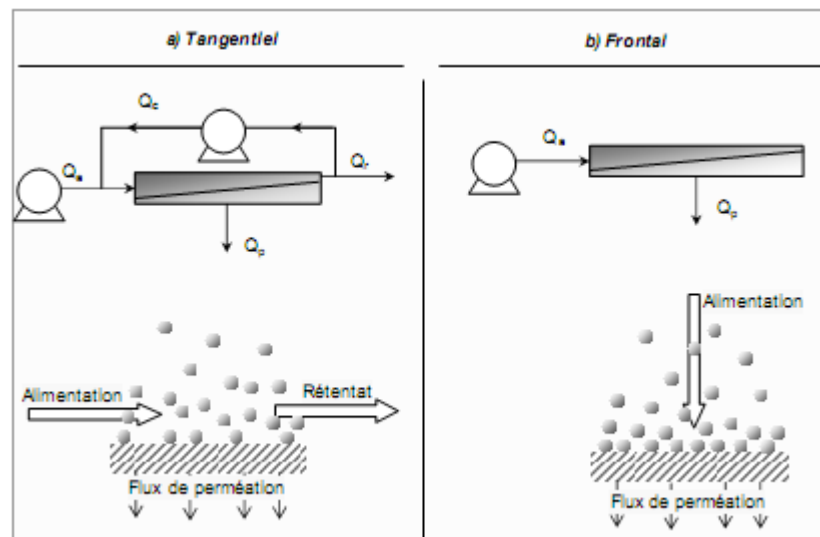


Figure 1.9 : Mise en œuvre de filtrations [1].

a) Filtration frontale

La plus simple à mettre en œuvre et la moins onéreuse est la filtration frontale dont le principe est de filtrer la solution perpendiculairement à la surface de la membrane (Figure 1.10). Toute la matière retenue s'accumule sur la membrane. Ce type de procédé n'atteint jamais un état stationnaire et nécessite une mise en œuvre séquentielle (succession filtrations – actions de nettoyage).

La filtration frontale est une technique qui nécessite un faible investissement, et des coûts énergétiques de fonctionnement qui sont faibles par rapport à la filtration tangentielle. Par contre, ce type de fonctionnement permet essentiellement de filtrer des suspensions qui sont considérées comme faiblement colmatantes dans un secteur d'activité donné. En effet si la solution est fortement colmatante, le dépôt devient tel que les flux deviennent trop faibles pour que l'opération puisse fonctionner avec des débits raisonnables [11].

Ce type de mise en œuvre est souvent utilisé pour des essais à l'échelle de laboratoire, dans des cellules de filtration, ayant un volume de moins de quelques litres. Le principal avantage de cette façon de tester les membranes est sa simplicité (Belfort et al. , 1994)[10]. En effet, il n'est pas utile de recirculer la solution à filtrer, et donc il n'y a pas besoin de

pompe de recirculation ce qui simplifie énormément le montage expérimental. Une source de pression statique (bonbonne de gaz inerte) peut assurer la force motrice nécessaire à la filtration.

L'écoulement frontal est aussi utilisé à l'échelle industrielle, mais dans une proportion beaucoup moins élevée que l'écoulement tangentiel [2]. Cette technique est utilisée en traitement de l'eau pour sa potabilisation, mais aussi dans le secteur médical pour enlever toute trace de virus ou de bactérie d'une eau de type « eau du réseau » qui est faiblement colmatante.

Dans ce dernier domaine la filtration frontale est aussi appréciée du fait que cette technologie est compacte et donc plus facilement stérilisable qu'un circuit qui fait intervenir plusieurs pompes [9].

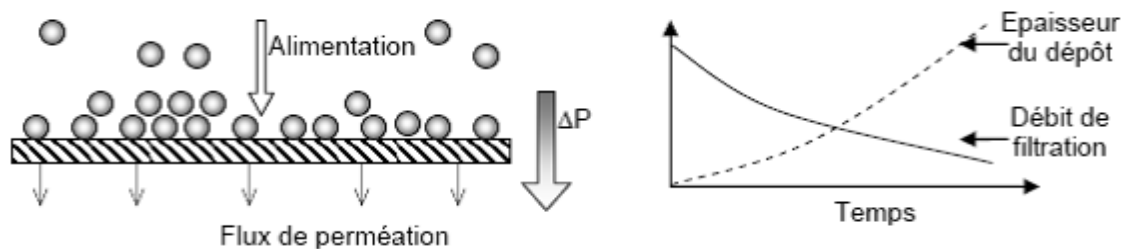


Figure 1.10 : Principe de fonctionnement de la filtration frontale [11].

La filtration tangentielle est par contre utilisée quasi systématiquement lorsque les fluides ont des taux de matière en suspension élevés [11].

b) Filtration tangentielle

En filtration tangentielle, le fluide circule parallèlement à la surface de la membrane avec une vitesse moyenne (vitesse tangentielle de circulation du fluide), imposant ainsi un gradient de cisaillement à la surface de la membrane qui limite ainsi l'accumulation de matière. En filtration tangentielle lors d'un changement de pression, les espèces arrivant près de la membrane ainsi que le dépôt (dans le cas où il y en a un) mettent un

certain temps à se construire, durant cette phase, le flux décroît (Figure 1.11). Ensuite, un équilibre peut être atteint et le flux peut se stabiliser dans un état stationnaire.

La filtration tangentielle est souvent utilisée en industrie car elle permet de travailler – une fois que le régime est établi (entre quelques minutes et quelques heures) – avec un flux de perméat à peu près constant [11].

Ce mode opératoire peut permettre de produire de façon continue [1], le flux d'alimentation s'écoule parallèlement à la membrane entraîné par une pompe. Au fur et à mesure de son passage, le perméat s'écoule perpendiculairement à travers la membrane tandis que le concentré contenant les particules et solutés de taille supérieure au diamètre des pores est soit récupéré en sortie (système à simple passage) ou par des pompes de recirculation (système à recirculation) [9].

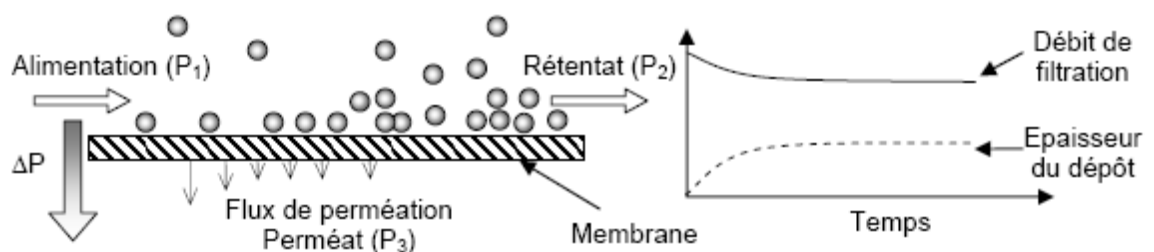


Figure 1.11 : Principe de fonctionnement de la filtration tangentielle [11].

Dans le cas de la filtration tangentielle, la pression transmembranaire est calculée de la façon suivante (figure 1.11) [11]:

$$\Delta P = \left(\frac{P_1 + P_2}{2} \right) - P_3 = PTM \dots \dots \dots Eq 1.10$$

Avec

ΔP : la pression transmembranaire

P₁ : la pression en entrée de module s'appliquant sur la membrane

P₂ : la pression en sortie de module (reliée à P₁ par la perte de charge dans le module)

P₃ : la pression dans le compartiment perméat souvent égale à la pression atmosphérique.

Il est possible avec ce type de fonctionnement, lorsque l'opération fonctionne à de faibles pressions d'éviter l'apparition d'un dépôt à la surface de la membrane, cela correspond à des conditions de fonctionnement en dessous du flux critique. Les points faibles de ce type de fonctionnement sont le prix de l'investissement et de l'énergie consommée par les pompes de circulation [11].

Le principal avantage de l'écoulement tangentiel, par rapport à l'écoulement frontal, est le fait que le mouvement tangentiel de l'alimentation balaie la surface de la membrane. Ce balayage accélère la remise en suspension des particules déposées ou accumulées à proximité de la membrane. Cela accélère aussi le transport des solutés, qui tendent à s'accumuler à la surface de la membrane, vers le cœur de l'écoulement [2].

Il est possible de définir un débit volumétrique et une vitesse d'écoulement tangentiel. Plus la vitesse d'écoulement tangentiel est élevée, plus les effets mentionnés ci avant (rétro-transport vers le cœur de l'écoulement) sont accentués, et par conséquent, plus le colmatage peut être réduit d'une façon significative. C'est à cause de cela que l'écoulement tangentiel est très répandu dans les applications industrielles [2].

Remarquons aussi que l'écoulement frontal peut être considéré comme un cas limite de l'écoulement tangentiel, où la vitesse d'écoulement tangentiel tend vers zéro [2].

Ce type de mise en œuvre peut aussi être utilisé à l'échelle du laboratoire. Dans ce dernier cas, il faut noter que cela oblige à utiliser des volumes plus grands que dans le cas de l'écoulement frontal (Belfort et al., 1994)[10].

1.5.3.2.Pression / Flux constant

Dans les exemples précédents, la filtration a été présentée avec une pression appliquée sur la membrane. En réalité, les opérations de filtration sont conduites en imposant soit le gradient de pression, soit le flux de perméation. Il n'existe pas de réel consensus tendant à privilégier un mode par rapport à l'autre et la littérature présente, sur la façon de conduire les opérations, des points de vue différents ; ainsi, Chellam observe un colmatage accru en filtration à flux constant (Chellam et Jacangelo 1998) [12] alors que d'autres travaux

(Defrance et Jaffrin 1999, Field et al. 1995) [13,14] indiquent que des filtrations menées à flux constant, sous réserve d'un choix adapté des paramètres, permettent de mieux contrôler l'opération. De même pour la détermination du flux critique les travaux de Metsamuuronen et al. (2002) utilisent le flux constant [15].

L'étude menée en 1996 par Wetterau et ses collaborateurs qui compare quant à elle les deux modes opératoires de façon globale, c'est-à-dire en tenant compte tant de la productivité (flux et pertes en eau) que de l'énergie consommée n'a pas permis de discriminer un système par rapport à l'autre (Wetterau et al. 1996) [16].

Il est important de signaler qu'aucune des études précitées ne fait état de différences en termes de qualité du perméat obtenu.

Ainsi, en production d'eau potable, le critère de choix du paramètre imposé s'avère purement d'ordre pratique. Pour assurer la production journalière d'une quantité d'eau donnée, une conduite des opérations à gradient de pression imposé impliquera la mise en place d'un réservoir de stockage d'eau produite de façon à pallier toute diminution de productivité ; c'est pourquoi la majorité des installations aujourd'hui en fonctionnement opèrent à flux de perméat constant [1].

En pratique, le gradient de pression peut être généré par le fonctionnement d'une pompe qui fait circuler le liquide au dessus de la membrane ; la pression transmembranaire étant régulée par une vanne en fin de module (Figure 1.12). L'opération fonctionne alors à pression constante.

Si par contre la pompe est installée coté perméat, le flux de perméation est régulé par la pompe et l'opération fonctionne alors à flux constant [11].

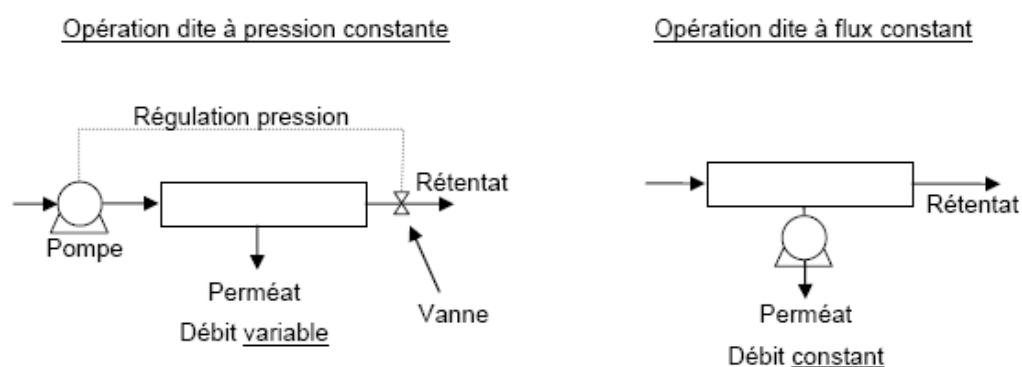


Figure 1.12 : Schéma représentatif des deux types de fonctionnement en filtration : Pression constante et flux constant [11].

1.5.4. Avantages et inconvénients des procédés membranaires

a) Avantages des techniques à membranes [7]:

– Elles opèrent à **température ambiante** en général, d'où l'absence de dénaturation des molécules fragiles telles que les protéines et le respect des qualités organoleptiques grâce à l'absence de choc thermique.

– La séparation est fondée sur des critères physiques (diamètres de pores) et **ne fait pas intervenir de réactifs chimiques** comme extractant (solvants, acides, bases...), réactifs qui sont, en général, une source importante de pollution.

Ainsi, dans le cas de la déminéralisation de l'eau, l'osmose inverse présente un avantage par rapport à l'échange d'ions qui produit des quantités importantes d'effluents.

– Elles ne font **pas** intervenir de **changement de phase** ; il n'y a donc pas d'enthalpie à fournir, ce qui permet, par rapport à l'évaporation, d'être plus économe en énergie.

À titre d'exemple, l'osmose inverse connaît un développement important dans le domaine du dessalement de l'eau de mer, en particulier parce que la consommation d'énergie associée au procédé est très faible.

– Les procédés peuvent fonctionner **en continu** et sont **simples** et **faciles à automatiser**, du moins en principe. Ainsi, contrairement à la filtration frontale ou à l'échange d'ions, qui sont des procédés séquentiels (avec des phases de fixation et d'élution pour l'échange d'ions), la circulation tangentielle du liquide à traiter permet d'éviter l'accumulation progressive de dépôts. Cet avantage doit toutefois être pondéré par la nécessité de procéder à des nettoyages périodiques des membranes.

– Une eau produite de qualité constante en termes d'élimination des particules et des microbes, indépendamment de la qualité de l'eau d'alimentation.

– Les installations sont compactes.

– De plus, ces procédés membranaires sont des techniques de séparation peu consommatrices d'énergie : de 1 à quelques dizaines de kWh/m³ de produit traité, suivant la taille des composés qui doivent être séparés. Leur consommation énergétique est faible (quelques kWh/m³ de perméat) par rapport à des procédés thermiques (de 100 à 900 kWh/m³ de produit traité pour un évaporateur, avec ou sans effets multiples).

b) Inconvénients des techniques à membranes [7] :

– **Colmatage des membranes**, qui se traduit, en général, par une baisse de la perméabilité et une modification de la sélectivité qui n'est pas toujours souhaitable.

– **Sélectivité imparfaite des membranes** : elle n'est jamais égale à 100 % sauf dans certains cas en microfiltration. De plus, en ultrafiltration industrielle, la séparation ne se fait dans de bonnes conditions que pour des molécules ayant un rapport de masses moléculaires sur seuil de coupure supérieur ou égal à 10.

– **Durée de vie des membranes limitée**, soit par perte de résistance mécanique, soit par suite d'une mauvaise tenue aux réactifs utilisés pour le nettoyage.

– **Nécessité de faire circuler le liquide** à filtrer tangentiellement à la membrane à des **vitesses relativement élevées** (2 à 5 m · s⁻¹), ce qui implique des pompes de grande taille et de consommations d'énergie élevées (cas, par exemple, de la microfiltration tangentielle).

Les procédés de filtration membranaire permettent d'assurer certaines fonctions dans les procédés de séparation et ont ainsi trouvé une place dans l'éventail des solutions techniques qui s'offre à un ingénieur qui conçoit et optimise des installations de séparation. Le développement de ce procédé qui met en œuvre des phénomènes complexes exige de la maîtrise pour garantir des performances élevées en termes de perméabilité et de sélectivité. Par ailleurs, il est nécessaire d'avoir toujours à l'esprit que l'on profite d'autant mieux des avantages des procédés membranaires que ces procédés sont couplés à d'autres procédés.

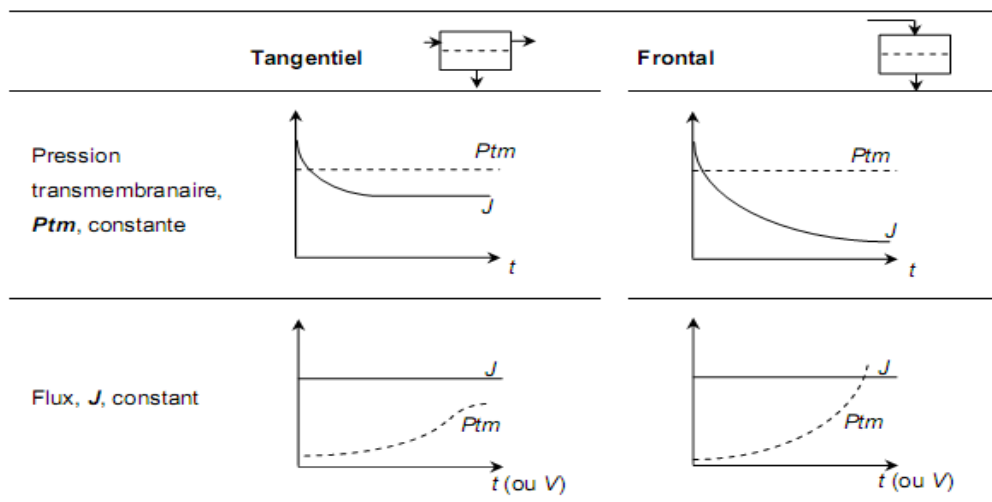
1.5.5. Limites des procédés de filtration membranaire

Le frein principal au développement des procédés membranaires réside dans l'altération des capacités de production des membranes : le colmatage, qui découle de l'accumulation de matière à la surface des membranes.

Quand un système fonctionne à pression transmembranaire constante, le colmatage se traduit par une diminution du flux de perméation dans le temps. Lors d'opérations menées à flux constant, comme le sont le plus souvent les opérations de traitement de l'eau, la conséquence directe est une augmentation de pression (Tableau 1.6).

Quel que soit le mode opératoire utilisé, d'autres conséquences découlent de cette accumulation de matière, qu'il s'agisse d'une diminution de la durée de vie des membranes du fait de lavages plus fréquents, des dépenses supplémentaires d'énergie liées à l'augmentation de la résistance au transfert ou encore des pertes en eaux occasionnées lors des séquences de décolmatage [1].

Tableau 1.6 : Conséquences du colmatage selon la conduite des opérations [1].



Ainsi, le colmatage, au sens large du terme, constitue la principale limitation des opérations de filtration. A ce titre, ce sujet a fait l'objet de nombreux travaux de recherche visant à identifier les mécanismes, les modéliser et amener des éléments pour pouvoir les

limiter. Ainsi une partie de ce chapitre (Section 1.4) sera consacrée à l'état de l'art sur ce sujet dans le domaine de l'ultrafiltration [1].

1.6. Limitations au transfert

L'ultrafiltration est une technique de filtration permettant de séparer des macromolécules et des particules d'un solvant et des solutés de faible masse moléculaire présents en solution. Lorsqu'un fluide est filtré, plusieurs phénomènes de colmatage conduisant à une perte de capacité des membranes peuvent apparaître [11]. Du fait de la grande complexité des eaux filtrées, ces phénomènes vont se succéder ou intervenir simultanément lors de la séparation. La limitation au transfert lors d'une filtration est bien souvent décrite en dissociant ses diverses contributions en regard de leur degré de réversibilité respectif ; ainsi on distinguera la polarisation de concentration (Section 1.3.2) du colmatage (Section 1.4) [1].

Bien qu'il soit important de différencier le phénomène de polarisation de concentration des phénomènes de colmatage, il est impossible de les dissocier totalement dans la mesure où le colmatage est souvent le résultat d'un phénomène de polarisation accentué.

Cependant, dans la littérature, on retrouve parfois le terme générique de colmatage pour désigner toute diminution de flux [1].

1.6.1. Concepts fondamentaux

La description de ces phénomènes limitant conduit bien souvent à des approches visant à dissocier et à identifier les divers mécanismes impliqués dans la diminution de flux [1].

Lors de la filtration d'un solvant pur, la loi de Darcy est utilisée pour traduire le lien de proportionnalité (zone I, Figure 1.13) entre flux de perméation J et pression transmembranaire P_{tm} :

$$J = \frac{P_{tm}}{\mu_s \cdot R_m} = L_{P_0} P_{tm} \dots\dots\dots Eq 1.11$$

Où R_m est la résistance de la membrane, L_{p0} la perméabilité de la membrane au solvant et μ_s la viscosité à la température de l'expérience.

Dans le cas de solutions contenant un soluté retenu par la membrane, s'ajoute une résistance au transfert via une différence de pression osmotique $\Delta\Pi$, opposée au gradient de pression P_{tm} , induite par la différence de concentration de part et d'autre de la membrane. La loi de Darcy modifiée permet alors de décrire l'écoulement [1]:

$$J = \frac{P_{tm} - \Delta\Pi}{\mu_s \cdot R_m} \dots\dots\dots Eq \ 1.12$$

Dans ce cas, le flux de perméation n'évolue plus de façon linéaire avec la pression transmembranaire (zone II, Figure 1.13).

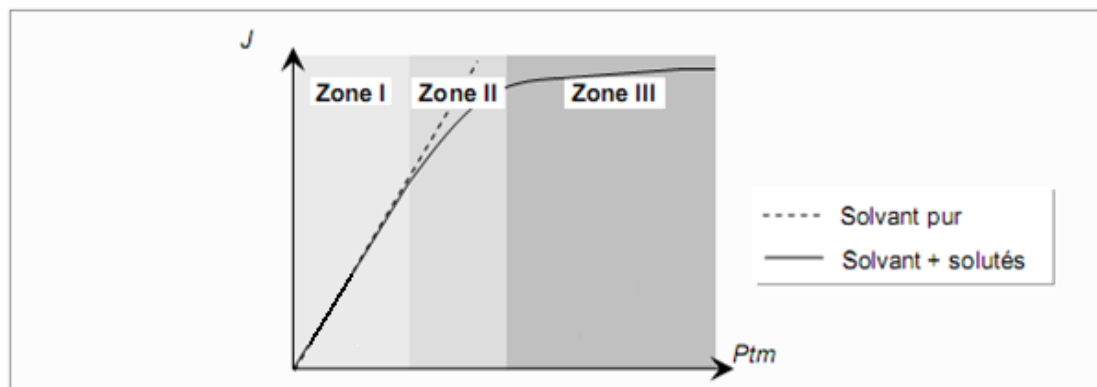


Figure 1.13: Evolution du flux J avec la pression transmembranaire P_{tm} [1].

La différence de pression osmotique est souvent négligée en micro- et ultrafiltration, considérant que les composés retenus sont de taille importante induisant peu de pression osmotique (loi de Van't Hoff).

Enfin, dans la dernière zone (zone III Figure 1.13), à la contribution de la couche polarisée (Section 1.3.2) s'ajoute l'apparition d'un dépôt à la surface de la membrane qui limite alors l'augmentation du flux avec la pression [1]. La valeur de flux maximale qui peut être atteinte lors d'une filtration s'appelle le flux limite, cette valeur correspond à un

état où toute la surface de la membrane est colmatée [11]. Par conséquent, l'importance du phénomène de polarisation de concentration entraîne une limitation du transfert du solvant qui est fonction de la pression appliquée.

1.6.2. Polarisation de concentration

Bien que souvent négligeable, en terme de contribution à la limitation du transfert en ultrafiltration, le phénomène de couche de polarisation va être présenté, car il est nécessaire pour la compréhension des phénomènes limitants en filtration [11].

Lors de la filtration et sous l'effet de la pression transmembranaire, solutés et solvant sont entraînés par convection vers la membrane. Alors que le solvant passe au travers, les solutés sont partiellement ou intégralement retenus et s'accumulent à la surface de la membrane. Le gradient de concentration engendré entraîne un flux de rétro-diffusion de soluté, tendant ainsi à équilibrer les concentrations.

L'équilibre entre flux convectif ($J.C_0$) et diffusif ($D \frac{dC}{dx}$) conduit à un profil de concentration sur une distance à la paroi δ correspondant à l'épaisseur de la couche polarisée (Figure 1.14) [1].

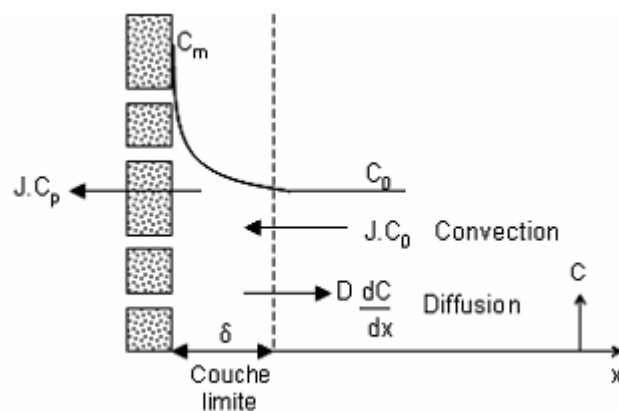


Figure 1.14 : Phénomène de polarisation de concentration [17].

Le bilan de matière peut alors être établi entre le flux de soluté côté perméat et l'équilibre diffusion convection côté rétentat [1].

La présence de la couche de polarisation de la concentration a comme effet d'augmenter le gradient de pression osmotique de part et d'autre de la membrane. La pression osmotique peut être estimée par la relation suivante (Belfort et al, 1994) [10]:

$$\Delta\Pi = \frac{\nu C_s RT}{M} \dots\dots\dots Eq 1.13$$

La pression osmotique est d'autant plus forte que la masse molaire, M , est faible et que la concentration du soluté, C_s , est élevée.

La polarisation de concentration est un phénomène réversible qui disparaît si la force motrice de transfert est annulée [17].

Le phénomène de polarisation de concentration a pour effet d'augmenter la concentration en amont de la membrane. Globalement ceci se traduit par une réduction de la perméabilité et une augmentation du risque de colmatage de la membrane. Une bonne façon pratique de minimiser ce phénomène consiste à augmenter le champ d'écoulement tangentiel en amont de la membrane, de façon à réduire l'épaisseur de la couche de concentration. En effet, un accroissement du débit à l'entrée de la membrane a pour effet de balayer la surface membranaire ce qui accélère le rétro-transport des particules et réduit donc la concentration à la surface de la membrane [18].

De façon générale, la polarisation de concentration dépend de la vitesse de perméation, de la mobilité des particules dans le solvant qui est en fonction de leurs caractéristiques (taille, forme, charge), de la viscosité du solvant et de l'hydrodynamique à proximité de la surface de la membrane (régime d'écoulement, présence de turbulence, etc.) [18].

Ce phénomène de polarisation de concentration ne prendra une part importante à la limitation de flux que dans les premiers temps de la filtration, puis, selon les conditions opératoires, induira une surconcentration à la membrane entraînant la formation d'un dépôt [1]: Ce dernier accompagné parfois d'autres phénomènes de colmatage pouvant avoir pour effet de diminuer la perméabilité de la membrane feront l'objet de cette étude (Section 1.4).

1.7. Colmatage en ultrafiltration

1.7.1. Généralités sur le colmatage

L'un des problèmes majeurs auquel se heurte l'utilisation des membranes est le colmatage que l'on pourrait qualifier du «Talon d'Achille» de cette technologie très prometteuse [19].

Le colmatage est défini par le processus ayant pour conséquence la perte de performance d'une membrane [19] : il découle de l'accumulation de matière à la surface des membranes. Quand un système membranaire opère à pression transmembranaire constante, la conséquence la plus problématique du colmatage est une diminution, parfois extrêmement accentuée, du flux de perméation dans le temps. D'autres conséquences directes ou indirectes du colmatage sont une diminution de la vie active des membranes, des lavages plus fréquents (arrêt périodique des opérations de filtration), et donc des consommations de produits chimiques plus importantes et la gestion/disposition d'eaux usées, et des dépenses supplémentaires d'énergie pour compenser la baisse de perméabilité des membranes causée par le colmatage.

Le colmatage équivaut à une résistance supplémentaire à l'écoulement à travers la membrane, il peut aussi influencer le pouvoir de séparation d'une membrane en agissant, par exemple, comme une deuxième membrane qui se superpose à la membrane originale [2].

L'accumulation de matière peut se faire à la surface d'une membrane, les particules peuvent bloquer ses pores, et, dans le cas d'une membrane ayant des pores suffisamment grands par rapport aux substances présentes dans l'eau à traiter, il peut y avoir une adsorption et/ou dépôt de substances colmatantes sur la paroi interne de pores. Dans les modèles de colmatage proposés par plusieurs auteurs et présentés par la suite, nous allons voir que, de façon générale, les chercheurs considèrent qu'il y a d'abord un blocage/obstruction de pores, suivi par la croissance d'un gâteau à la surface de la membrane. Ce gâteau se caractérise par une porosité propre, par une résistance spécifique opposée à l'écoulement à travers la membrane, une cohésion, une densité spécifique, et une granulométrie plus ou moins homogène [2].

En effet, un très large spectre d'espèces peut contribuer au colmatage, les principaux agents colmatants peuvent se répartir en trois principales catégories [1] :

- les composés minéraux parmi lesquels on compte les argiles et limons sous forme colloïdale, mais aussi des métaux (aluminium, fer, manganèse) et des sels dont les sulfates et carbonates de calcium.
- les composés biologiques : micro-organismes qu'ils soient morts, vivants ou sous forme de débris qui peuvent donner lieu au colmatage par effet stérique et à la formation de bio films.
- les composés organiques d'origine naturelle (acides humiques et fulviques, protéines, polysaccharides) ou les polymères utilisés en coagulation floculation lorsqu'il y a lieu.

De ce fait, les nombreux travaux de recherche réalisés jusqu'à présent dans le but de mieux appréhender le colmatage portent tant sur des suspensions colloïdales modèles (protéines, argiles, ...) que sur des eaux réelles ou dérivées d'eaux réelles (substances humiques du commerce par exemple).

La partie du colmatage qui peut être enlevée par nettoyage est appelée « colmatage réversible ». Le colmatage qui correspond à la perte « définitive » d'une partie de la perméabilité est généralement appelé « colmatage irréversible ». A priori, ce type de colmatage est essentiellement dû à une forte adsorption de substances qui ont une grande affinité pour la membrane. À noter que le caractère réversible du colmatage est très relatif aux moyens qui sont mis en œuvre pour laver les membranes (rétrolavages ou nettoyage chimique) [2].

A titre d'exemple, Wiesner et al. (1992), mentionnent la combinaison de deux mécanismes responsables du colmatage d'une membrane d'ultrafiltration. Après formation d'une couche de gel liée au dépassement de la limite de solubilité dans la couche de polarisation de concentration, des phénomènes d'adsorption se développeraient [4].

Childress et Deshmukh (1998), ont montré par la mesure du potentiel « zêta » que les macromolécules de type substances humiques s'adsorbent à la surface membranaire et que leurs groupes fonctionnels, chargés négativement, dominent la charge de surface de la membrane [20].

Le colmatage étant la principale limitation en ultrafiltration, il est nécessaire de savoir quels sont les divers phénomènes mis en jeu, les relations et modèles qui permettent d'en faire la description (Section 1.4.5) ainsi que l'état de l'art en ce qui concerne les solutions proposées jusqu'à présent pour l'anticiper (Section 1.4.6), le limiter (Section 1.4.7) ou plus souvent pour y remédier (Section 1.4.9).

Ainsi, ce sujet a fait l'objet de nombreux travaux de recherche portant sur la modélisation du colmatage (Jaffrin et al., 1997; Wiesner et Chellam, 1992) [21], sur les indicateurs de colmatage (Schippers et Verdouw, 1980, Boerlage et al., 2000, 2002, 2003A et B) [22, 23, 24, 25, 26] ou sur les mécanismes de colmatage (Belfort et al., 1994) [10].

1.7.2. Facteurs influençant le colmatage

Le colmatage est fonction de différents phénomènes : la convection du fluide, la diffusion des espèces présentes dans la solution et d'interactions de surface entre les particules et entre les particules et la membrane. La convection est liée à la pression transmembranaire appliquée, et la diffusion des espèces à la nature des particules et des espèces présentes en solution. Les interactions de surface sont, elles, fonction des espèces filtrées et de la force ionique du milieu qui les entoure. La connaissance des propriétés des fluides est par conséquent aussi importante que la connaissance des membranes et de l'hydrodynamique [11].

Le colmatage des membranes résulte donc d'un grand nombre de facteurs qui interfèrent, comme l'indique la figure 1.15 (Fane 1992) :

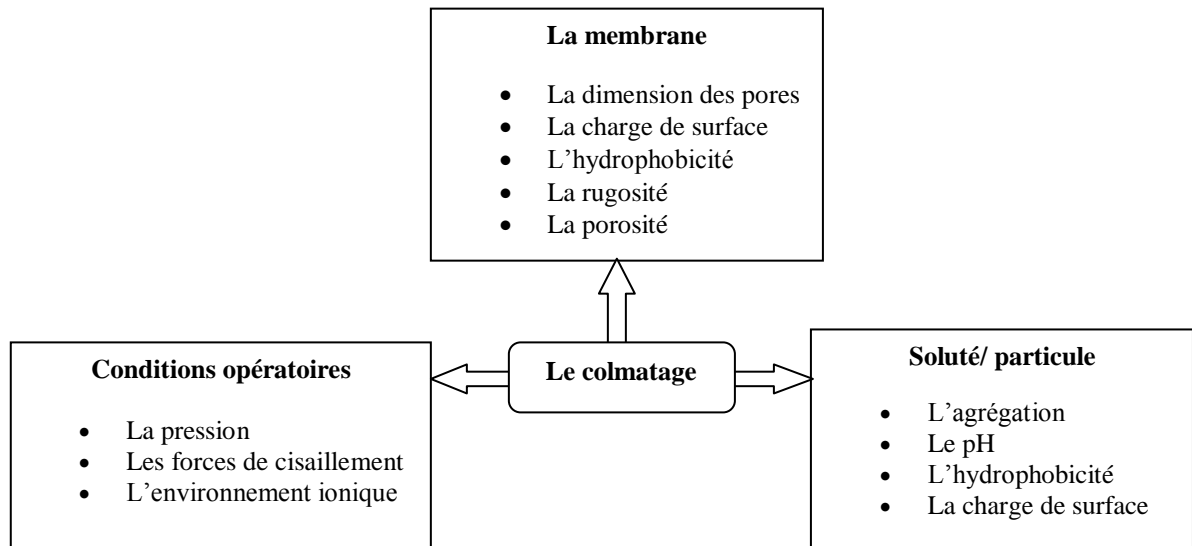


Figure 1.15 : Paramètres influençant le colmatage [27].

1.7.3. Les différents types de colmatage

a) Colmatage par entartrage

L'entartrage sur une membrane est principalement causé par [17]:

- le dépassement de la limite de solubilité des composants inorganiques, c'est-à-dire qu'il y a une sursaturation.
- l'augmentation rapide de la vitesse de déposition. Des sels sursaturés vont précipiter sur la surface de la membrane et construire une couche fine qui bloque le transfert de matière à travers la membrane.
- l'entartrage a toujours lieu à la surface de la membrane car la concentration des sels est augmentée près de la membrane par la polarisation de concentration. Les dépôts de tartre rencontrés le plus fréquemment dans le dessalement comportent du carbonate de calcium (CaCO_3), du sulfate de calcium ($\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$), de l'hydroxyde de magnésium ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) et des dépôts de silice (SiO_2 , CaSiO_3 , MgSiO_3 , etc....).

b) Colmatage par dépôt

Le colmatage par dépôt peut être de deux natures différentes qui peuvent coexister:

- le colmatage particulaire ou colloïdal : des colloïdes peuvent être agglomérés et adhérer à la membrane. Les colloïdes les plus courants sont des argiles de silicate d'aluminium (0,3-1 μ m) et des colloïdes de fer. Les microorganismes déposés font aussi partie de ce colmatage.
- le colmatage par la matière organique : la dégradation de la matière organique produit une matrice de macromolécules appelée acide humique. Les matières organiques dans les eaux de surface sont principalement des substances humiques à des concentrations allant jusqu'à 100 mg/L de COT pour l'eau de mer par exemple.

c) Le bio-colmatage

Toutes les eaux contiennent des microorganismes tels que des bactéries, des algues, des virus, etc. Ces microorganismes excrètent des substances polymériques extracellulaires qui adhèrent à la surface de la membrane et provoquent la formation d'un biofilm. La première étape de la formation du biofilm est probablement l'adsorption des molécules organiques sur la surface de la membrane. Cette couche organique conditionne la surface de la membrane et améliore l'adhésion des microorganismes. L'étape suivante est donc l'adhésion des microorganismes sur la surface de la membrane conditionnée.

Cette étape est suivie par l'adhésion microbienne, la croissance des cellules adhérentes et par la suite la production de polymère extracellulaire sachant que l'eau contient tous les éléments nécessaires pour le développement de micro-organismes [17].

1.7.4. Mécanismes de colmatage en ultrafiltration

Les mécanismes de colmatage des membranes demeurent complexes :

Les solutés et particules peuvent colmater la membrane du fait d'interactions physiques et/ou chimiques spécifiques entre la membrane et les composés présents en solution, ou entre les composés eux-mêmes, entraînant ainsi une résistance additionnelle au transfert. Ces interactions sont généralement attribuées à un ou plusieurs des mécanismes suivants : (a) formation de dépôt ou de gel, (b) blocage des pores, (c) adsorption. La prépondérance relative de chacun de ces phénomènes peut dépendre tant de la membrane (matériau, seuil de coupure) que de la nature des solutés, des caractéristiques du milieu (pH, température, force ionique, etc.) ou encore des conditions opératoires [1].

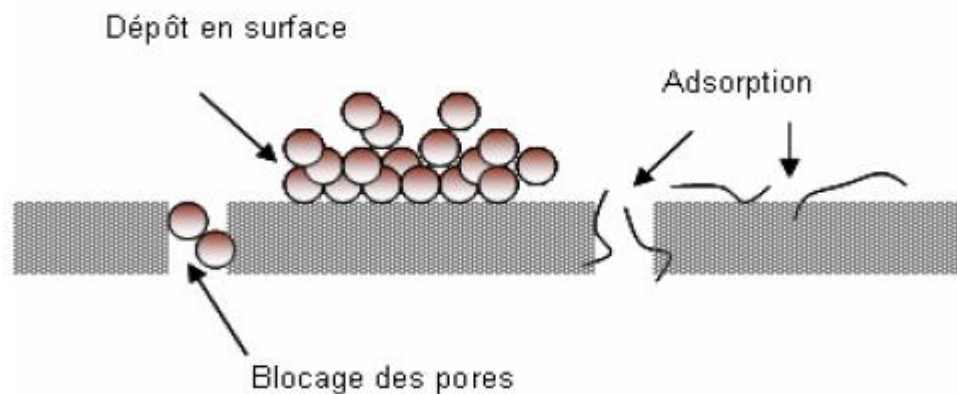


Figure 1.16 : Schématisation des différents mécanismes de colmatage d'une membrane d'UF [17].

Les phénomènes de blocage des pores, d'adsorption d'espèces et de capture de particules à l'intérieur des pores peuvent être regroupés sous l'appellation de colmatage interne du média filtrant. Ces phénomènes ont pour effet de diminuer la perméabilité de la membrane.

Ces types de colmatages ne sont pas directement fonction de la pression mais plutôt des interactions fluide/membrane [11].

(a) Formation de dépôt ou de gel

Au-delà de certaines conditions, et en présence de matières en suspension et/ou colloïdales, le flux de perméation amène une quantité de matière qui se matérialise par l'apparition d'un dépôt [11].

L'augmentation de la concentration au voisinage de la membrane entraîne une agrégation des colloïdes qui mène indubitablement à la formation d'un dépôt. Ces matières constituent alors une couche poreuse appelée gâteau de filtration dans lequel peuvent venir aussi s'accumuler des matières organiques.

D'autre part, l'augmentation de la concentration en macromolécules au voisinage de la membrane jusqu'à atteindre la limite de solubilité conduit à la formation d'un gel [1].

Ce colmatage est généralement réversible par lavage ou rétrolavage à l'eau [11].

A l'apparition du dépôt est associée une résistance au transfert de solvant. La loi de Darcy modifiée peut être écrite de cette façon [11]:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_c)} \dots\dots\dots Eq \ 1.14$$

Où R_c est la résistance de colmatage d'importance variable selon la structure du dépôt.

Les caractéristiques du dépôt en termes de porosité, de densité ou encore de stabilité dépendent des interactions particulières, de la taille et de la forme des particules, de leur mode d'empilement ou encore des conditions opératoires [1].

(b) Blocage des pores

Le blocage des pores découle de propriétés stériques : des particules de diamètre proche ou inférieur à la taille des pores viennent s'inclure dans ces derniers et les bouchent diminuant ainsi la surface disponible pour l'écoulement [1]. Le blocage du pore peut être total ou partiel.

Ce phénomène est important en microfiltration, mais il n'intervient quasiment pas en ultrafiltration [17].

Ce type de colmatage nécessitera lui aussi la réalisation de rétrolavages à une pression sensiblement supérieure à celle de la filtration [1].

(c) Adsorption

L'adsorption résulte d'interactions physico-chimiques entre les solutés présents en solution ayant une affinité pour la membrane et cette dernière.

Elle peut intervenir tant à la surface de la membrane qu'à l'intérieur des pores, la conséquence en étant la formation de couches conduisant à une diminution de la section de passage dans les pores et, par voie de conséquence, à une augmentation de la résistance hydraulique [1].

Les molécules les plus susceptibles de colmater les membranes par adsorption sont les macromolécules [18].

Ce mécanisme de colmatage est dit irréversible hydrauliquement. Des lavages chimiques sont nécessaires afin de casser les liaisons soluté-membrane [17]. C'est généralement à l'adsorption chimique (interaction forte par liaisons covalentes) qu'est attribuée la part irréversible du colmatage [1].

Ces différents mécanismes de colmatage peuvent parfois coexister en filtration d'eau où ils vont intervenir avec un poids différent. Ainsi, de façon à prendre en compte ces divers mécanismes, le modèle des résistances en série qui sera présentée par la suite est généralement utilisé.

Chacune des contributions est généralement estimée en regard de sa réversibilité et des moyens à mettre en œuvre pour y remédier [1] :

Tableau 1.7 : Evaluation des contributions [1].

Résistance	Mécanismes	Moyens à mettre en œuvre
R_{ads}	Adsorption	Nettoyage chimique
R_{rev}	Dépôt/Blocage interne	Rétrolavage

1.7.5. Modèles de colmatage

Il n'existe pas actuellement de modèle de colmatage pour la filtration tangentielle de solution colloïdale qui puisse s'appliquer de manière satisfaisante.

Par contre, plusieurs auteurs ont appliqué des modèles classiques de filtration frontale à la filtration tangentielle [2]. Ces modèles sont présentés ci-dessous.

1.4.5.1. Le modèle des résistances en série

Le modèle des résistances électriques en série a inspiré le modèle des résistances hydrauliques en série. L'hypothèse à la base de ce modèle est que la résistance hydraulique totale est équivalente à une somme de résistances qui sont en série par rapport à l'écoulement de l'eau. Cela s'exprime très simplement par l'équation suivante [2] :

$$R_{totale} = \sum R_i \dots \dots \dots Eq \ 1.15$$

Les différentes résistances en série sont [17] :

- La résistance de la membrane propre R_m , il s'agit de l'inverse de la perméabilité de la membrane propre;
- Une résistance additionnelle due au colmatage; cette résistance peut être décomposée arbitrairement en deux résistances en série :
 - Une résistance qui correspond au colmatage rapide en tout début de filtration; cette résistance peut être assimilée au blocage des pores (R_b). Une résistance additionnelle (R_a) sera incluse lorsque des mécanismes d'adsorption ont lieu lors de la filtration.
 - Une résistance qui correspond au colmatage progressif de la membrane durant la filtration; cette résistance peut être assimilée à la formation d'un gâteau à la surface de la membrane (R_d).

Lors de la filtration d'un solvant pur, la loi de Darcy est utilisée pour traduire le lien de proportionnalité entre le flux de perméat, J , et la pression transmembranaire, P_{tm} :

$$J = \frac{P_m}{\mu R_m} = L_{P_0} P_m$$

Où R_m Résistance de la membrane (m^{-1})

L_{P_0} Perméabilité de la membrane au solvant ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$)

μ Viscosité du solvant à la température de l'expérience (Pa.s)

Lors de la filtration d'eaux réelles, on observe au cours du temps une diminution de la perméabilité de la membrane, due au phénomène de colmatage. Le modèle des résistances en série considère chacun des mécanismes conduisant à une résistance au transfert s'ajoutant à la résistance de la membrane :

$$J = \frac{P_m}{\mu(R_m + R_d + R_b + R_a)} \dots\dots\dots Eq \ 1.16$$

Avec

R_d Résistance due au dépôt en surface (m^{-1})

R_b Résistance due au blocage des pores (m^{-1})

R_a Résistance due à l'adsorption (m^{-1})

1.4.5.2. Modèle de colmatage particulaire en filtration frontale





La forme générale de l'équation décrivant les mécanismes de colmatages en filtration frontale est la suivante (Hermans et Bredee (1936)) [17]:

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k \left(\frac{dt}{dV} \right)^n \dots\dots\dots Eq \ 1.17$$

k et n sont des constantes de filtration. Les valeurs de n de 0 ; 1 ; 1,5 et 2 définissent respectivement les mécanismes de formation de gâteau, de blocage intermédiaire, de blocage standard et de blocage complet [19].

Par la suite, différentes lois de filtration ont été proposées par Hermia (1982) selon les mécanismes de colmatage. Ces lois expliquent le comportement du flux sous une condition de pression transmembranaire constante (Tableau 1.8) [17].

Tableau 1.8 : Différents modèles empiriques de filtration frontale.

Loi	Description	Equation
Filtration sur gâteau	Dépôt de particules plus grandes que la taille des pores sur la surface de la membrane	 $\frac{t}{V} = a_1V + b_1$
Blocage complet (Blocage des pores)	Obstruction des pores par des particules non superposées et bouchage des pores	 $-\ln\left(\frac{J}{J_0}\right) = a_2t + b_2$
Blocage intermédiaire (Adsorption long-terme)	Obstruction des pores par des particules superposées qui vont boucher les pores	 $\frac{1}{J} = a_3t + b_3$
Blocage standard (Obstruction des pores)	Dépôt des particules plus petites que la taille des pores sur les parois des pores et réduction de la taille des pores	 $\frac{t}{V} = a_4t + b_4$

V est le volume cumulé du perméat au temps t, J_0 est le flux initial, J est le flux final, et a et b sont les paramètres du modèle.

Dans le cadre de notre étude, un intérêt particulier sera porté au développement et à l'exploitation du modèle de filtration sur gâteau.

1.4.5.3. Développement du modèle de filtration sur gâteau

Le modèle de filtration sur gâteau est très répandu .Celui-ci découle de la théorie de ‘‘Ruth’’. Les premiers travaux d’analyse de l’opération de filtration à pression constante ont débuté par une constatation expérimentale : le volume de filtrat recueilli et le temps sont liés par une relation parabolique. En effectuant un grand nombre d’essais expérimentaux, Ruth et col. (1933a, b) corrélerent leurs résultats avec la relation :

$$(V + V_f)^2 = \frac{2PS^2}{\mu rC}(t + t_f) \dots\dots\dots Eq \ 1.18$$

Ruth (1935) a montré que cette équation est capable de décrire le comportement en filtration pour divers matériaux, indépendamment de leur degré de compressibilité. Cette équation a servi de base pour de nombreuses études de filtration.

L’approche de Ruth se base sur la loi de Darcy, qui relie le débit du liquide à travers un milieu poreux à la chute de pression qui est la cause principale de l’écoulement :

$$\frac{\mu}{S} \frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P}{R_m + R_c} \dots\dots\dots Eq \ 1.19$$

Avec R_m la résistance du média filtrant, R_c la résistance du gâteau, μ la viscosité du liquide, V le volume de filtrat recueilli, S l’aire de la surface de filtration et ΔP la différence de pression totale aux bornes du système gâteau – media filtrant.

On remarque que, dans ce modèle, Ruth suppose que le « débit spécifique » du liquide (débit de liquide par unité de surface filtrante) est constant dans le gâteau et le media filtrant (Tiller et Cooper, 1960), ce qui suppose que la porosité locale du gâteau ne varie pas au cours du temps.

Si le gâteau est incompressible, la résistance hydraulique du gâteau (R_c) est directement proportionnelle à la masse totale de solide dans le gâteau et inversement proportionnelle à l’aire du filtre S . Elle est généralement exprimée sous la forme :

$$R_c = \alpha \frac{m_s}{S} \dots\dots\dots Eq \ 1.20$$

Cette résistance peut aussi être exprimée sous la forme :

$$R_c = \alpha C \frac{V}{S} \dots \dots \dots Eq 1.21$$

Où α et C représentent respectivement la résistance spécifique du gâteau et la masse du gâteau sec déposé par unité de volume de filtrat.

En combinant (1.19) et (1.21), on obtient :

$$\frac{1}{S} \frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + \frac{V}{S} \alpha C)} \dots \dots \dots Eq 1.22$$

Sachant qu'au début de la filtration ($t=0$), le volume de filtrat est nul ($V=0$) et en considérant les grandeurs α , C et R_m constantes tout au long de l'opération, Ruth (1935) intègre l'équation (1.22) et obtient pour une opération à pression constante l'expression de l'inverse du débit moyen de filtrat (t/V) sous la forme suivante :

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu \alpha C}{2 \Delta P S^2} V + \frac{\mu R_m}{S \Delta P} \dots \dots \dots Eq 1.23$$

L'équation (1.23) est appelée équation de Ruth. Depuis 1935, cette équation est largement utilisée pour l'analyse de l'opération de filtration à pression constante. Elle permet avec des données de filtration d'évaluer la résistance spécifique du gâteau (α) et la résistance du support (R_m) en fonction de la pression imposée [28, 29].

Schippers et Verdouw (1980), ont adapté le modèle de Ruth aux techniques nouvelles de filtration membranaire :

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu l}{2 \Delta P_m S^2} V + \frac{\mu R_m}{\Delta P_m S} \dots \dots \dots Eq 1.24$$

Avec

μ : Viscosité du perméat (Pa.s)

R_m : Résistance hydraulique de la membrane (m^{-1})

ΔP_m : Pression transmembranaire (bar)

S : Surface de la membrane (m^2)

I : Indice de colmatage (m^{-2})

$I = r \cdot C$

C : Concentration massique à la membrane

r : Résistance spécifique du dépôt ($m.kg^{-1}$)

Cette équation est particulièrement importante pour le développement des indicateurs de colmatage comme cela sera décrit en détail par la suite.

1.7.6. Indicateurs de colmatage

Un contrôle efficace du colmatage exige un bon diagnostic des espèces colmatantes présentes [19].

Les eaux naturelles contiennent une grande diversité de composants. La taille, la nature et les caractéristiques physico-chimiques de ces composants déterminent le potentiel colmatant d'une eau ; le rôle d'un indicateur de colmatage est d'intégrer tous ces facteurs en un seul paramètre.

Les indicateurs de colmatage développés jusqu'à maintenant sont basés sur des tests de filtration frontale avec des membranes de MF ou d'UF [2].

Cependant, plusieurs questions se posent concernant l'efficacité de ces indicateurs à prédire le colmatage [2] :

- Est-ce qu'un même indicateur de colmatage peut couvrir une large gamme de qualité d'eau ?

- Est-ce que le pouvoir colmatant d'une eau est une caractéristique intrinsèque de cette eau ou bien ce pouvoir colmatant est-il dépendant de la membrane utilisée ?
- Dans le même ordre d'idée, si le test qui sert à déterminer l'indicateur de colmatage fait appel à une filtration sur membrane, jusqu'à quel point est-il possible de prédire les performances d'une autre membrane ?
- Si le test qui sert à déterminer l'indicateur de colmatage fait appel à une filtration frontale, jusqu'à quel point est-il possible de prédire les performances en filtration tangentielle ?

Bien qu'il ne soit pas facile de répondre de manière exhaustive à ces questions, nous allons essayer à travers ce paragraphe de faire l'inventaire des tests développés et utilisés jusqu'à présent afin d'en voir les avantages mais aussi les limitations [1].

1.4.6.1. Silt Density Index (SDI)

Le Silt Density Index, plus connu sous son abréviation de SDI, est considéré comme l'indicateur le plus classique dans le domaine de la filtration membranaire. Cette méthode est normalisée (norme ASTM D4189) et date de 1995 [2].

Le principe de ce test (Schippers et Verdouw 1980) consiste à déterminer l'encrassement d'un filtre en acétate de cellulose de 47 mm de diamètre et présentant une taille de pores de 0,45 µm après 15 minutes de filtration frontale de la suspension à traiter. La pression est maintenue constante à 2,1 bars (30 psi) [22].

$$SDI_{15} = \frac{1 - \frac{t_1}{t_2}}{15} \times 100 \dots\dots\dots Eq \ 1.25$$

Où t_1 est le temps nécessaire pour filtrer les premiers 500 ml de solution, et t_2 le temps nécessaire pour filtrer 500 ml de solution à compter de 15 min du début de la filtration.

Si le terme $((1 - t_1/t_2) \times 100)$, appelé pouvoir encrassant, est supérieur à 75, la seconde mesure (t_2) doit être réalisée après 10 ou 5 minutes de façon à descendre au-dessous de 75.

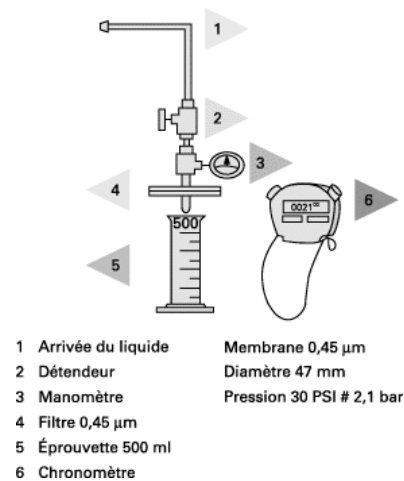


Figure 1.17 : Mesure du Fouling Index FI ou Silt Density Index SDI [7].

L'équation précédente peut être formulée de la façon suivante (Schippers et Verdouw, 1980) :

$$SDI = \frac{1 - \left(\frac{500ml}{t_2} / \frac{500ml}{t_1} \right)}{15} \times 100 \dots \dots \dots Eq 1.26$$

Cette équation montre que le SDI est en effet une mesure du pourcentage de diminution du taux de filtration par unité de temps [2].

Un indice de colmatage supérieur à 5 dénotera le caractère particulièrement colmatant de l'eau à traiter [1] (Tableau 1.9).

Tableau 1.9 : Valeurs repères du SDI.

SDI < 3	Peu ou pas de colmatage
3 < SDI < 5	Colmatage classique
SDI > 5	Colmatage excessif

L'avantage du SDI est que sa détermination est relativement facile, c'est pourquoi il est le plus utilisé en général. Il comporte par contre un désavantage majeur : ce test empirique ne reposant sur aucun fondement théorique ne tient pas compte des différentes phases du colmatage de la membrane. En effet, on considère qu'il y a d'abord blocage des pores puis formation d'un gâteau ; tout dépendant de l'eau qui est testée, les mesures de SDI peuvent être faites en partie ou totalement avant la formation d'un gâteau ce qui complique l'interprétation des résultats [2].

Autre point mis en évidence expérimentalement par Schippers (Schippers et Verdouw 1980), est la non-linéarité entre cet index et la concentration de la suspension. Ceci est principalement dû au fait que seule la filtration sur dépôt est prise en compte dans le SDI. De ce fait cet indicateur ne peut pas être considéré comme outil prédictif pour décrire l'évolution du flux en cours de filtration.

C'est pourquoi, pour pallier ce problème, ces mêmes auteurs proposent un indicateur de colmatage, le Modified Fouling Index (MFI) basé sur la considération d'une succession de mécanismes [1].

1.4.6.2. Modified fouling index (MFI)

Schippers et Verdouw (1980) ont proposé un indicateur de colmatage appelé « Modified Fouling Index » (MFI). Cet indicateur de colmatage tient compte des mécanismes qui contrôlent le colmatage. Schippers et Verdouw (1980), et par la suite Boerlage et al. (2003A), considèrent que le colmatage d'une membrane en filtration frontale où le gradient de pression est constant a lieu en 3 étapes [22,25]:

- Blocage des pores;
- Formation d'un gâteau incompressible;
- Formation d'un gâteau compressible.

Quand il y a formation d'un gâteau incompressible, et d'après les hypothèses énoncées à la section (1.4.5.3.), il doit y avoir une relation linéaire entre le rapport t/V et V (voir l'équation 1.24) (Schippers et Verdouw, 1980).

Les trois phases de la filtration frontale, d'après Schippers et Verdouw (1980), sont représentées sur la figure (1.18). La phase qui correspond à la formation d'un gâteau incompressible est la partie linéaire du graphe t/V versus V comme cela apparaît sur cette figure. L'indicateur MFI correspond spécifiquement au colmatage par formation d'un gâteau à la surface de la membrane.

De façon pratique, la détermination du MFI est similaire à celle du SDI. Le même dispositif expérimental est utilisé. Le volume de perméat est mesuré avec un cylindre gradué à chaque intervalle de 30 secondes, pour une durée totale maximale de 20 min, l'origine du temps correspondant au moment où la pression d'opération de 210 kPa (30 psi), est stabilisée. Comme une membrane de 0,45 μm est utilisée dans le MFI original, et pour se différencier d'un autre indicateur qui sera développé ultérieurement, l'indice «0,45» est ajouté. L'indicateur est donc appelé $MFI_{0,45}$ [1].

Ainsi, la méthode utilisant une membrane avec des pores plus petits de 0,05 μm correspond au $MFI_{0,05}$ [19].

Les résultats des tests sont donc une série de mesures de temps et de volumes cumulés de perméat. L'indicateur de colmatage est la pente de la partie linéaire du graphe t/V versus V , c'est-à-dire la tangente de l'angle α (voir Figure 1.18). D'après l'équation (1.24), le MFI s'exprime comme :

$$\frac{\mu l}{2\Delta P S^2} = MFI_{0,45} = \tan \alpha \dots \dots \dots Eq 1.27$$

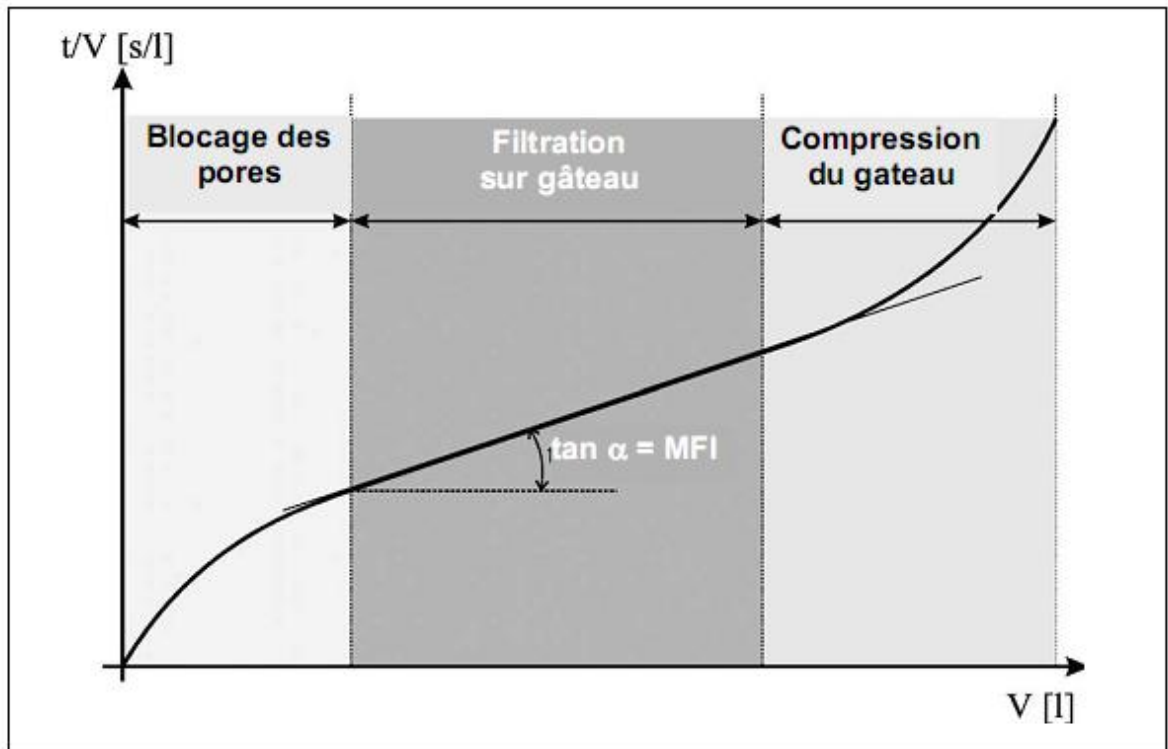


Figure 1.18 : Représentation graphique t/V versus V avec la mise en évidence de la pente de la zone linéaire $\tan \alpha$ (Schippers et Verdouw 1980; Boerlage et al., 2003A).

La valeur de l'indicateur de colmatage déterminée à des conditions de température et de pression différentes peut être ramenée à une température de 20°C et à une pression $\Delta P_0=210$ kPa, considérées comme des conditions standards, avec la relation suivante [1] :

$$MFI_{0,45} = \frac{\mu_{20^{\circ}C}}{\mu_T} \times \frac{\Delta P}{\Delta P_0} \times \tan \alpha \dots \dots \dots \text{Eq 1.28}$$

Bien qu'amenant une amélioration par rapport au SDI, le $MFI_{0,45}$ présente tout de même des limitations pour la prévision du colmatage : la mesure étant faite en microfiltration, quid de son adaptation aux autres procédés impliquant des pressions de filtration et des flux bien différents ? De plus, le test ne prend en compte que le pouvoir colmatant de particules relativement grosses et considère la filtration sur dépôt comme étant le mécanisme prépondérant ; plusieurs questions se posent alors. La filtration sur dépôt sera-t-elle le mécanisme limitant dans les autres procédés ? Et si tel est le cas, la structure et la granulométrie du gâteau étant affectées par la taille des composés retenus qui elle va

La résistance spécifique du gâteau r_A est reliée à la porosité du gâteau ε , au diamètre d_p et à la densité ρ_p des particules qui forment le gâteau, par l'équation de Carman-Kozeny :

$$r_A = \frac{180(1-\varepsilon)}{\rho_p d_p^2 \varepsilon^3} \dots \dots \dots Eq \ 1.30$$

En combinant les équations (1.27), (1.29) et (1.30), Boerlage et collaborateurs (Boerlage et al., 2003) ont obtenu une formulation plus détaillée du MFI_{0,45} ou du MFI-UF :

$$MFI = \frac{\mu_{20^\circ C} 90(1-\varepsilon)C_b}{\rho_p d_p^2 \varepsilon^3 \Delta P S^2} \dots \dots \dots Eq \ 1.31$$

Cette équation montre que le MFI est fonction de la dimension et la nature des particules qui forment le gâteau.

Si le gâteau est compressible, l'indice de colmatage I devient (Boerlage et al., 2003B) :

$$I = c \Delta P^\omega C_b \dots \dots \dots Eq \ 1.32$$

Où ω est le coefficient de compressibilité et c est une constante.

Pour déterminer le MFI-UF, Boerlage et collaborateurs (Boerlage et al., 2002) ont utilisé un montage expérimental en écoulement frontal à pression constante qui est représenté schématiquement à la figure (1.19).

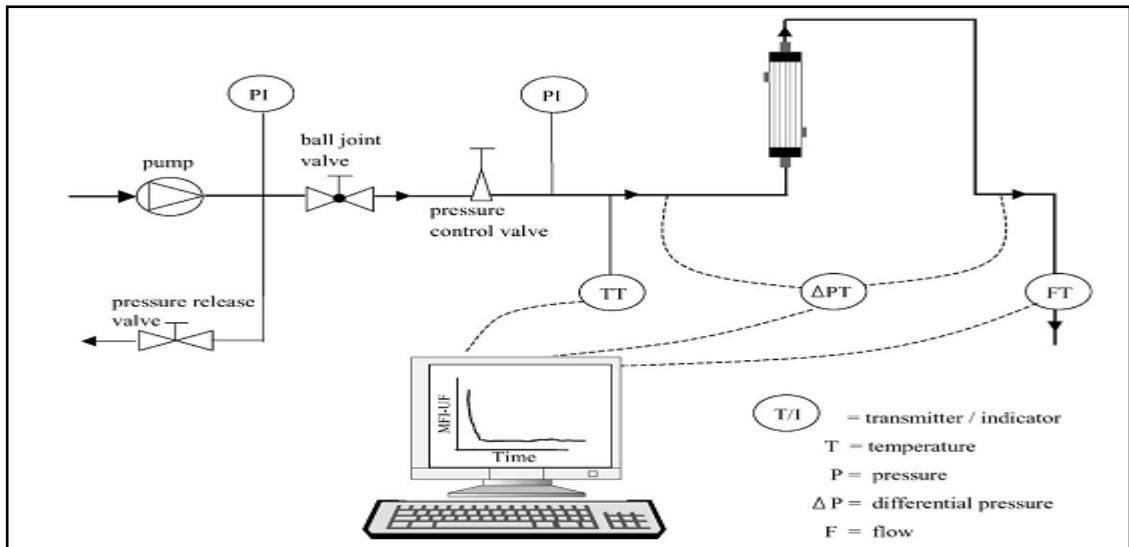


Figure 1.19 : Montage expérimental pour déterminer le MFI-UF (Boerlage et al 2002) [24].

Comme pour la détermination du SDI et du $MFI_{0,45}$, un gradient de pression de 2 bar est appliqué sur la membrane d'UF. Comme pour la détermination du $MFI_{0,45}$, le volume filtré et le temps de filtration sont enregistrés à des intervalles de 5 minutes, à l'aide d'un capteur de débit, d'un système d'acquisition de données et d'un programme de traitement des données. Le MFI-UF corrigé en température, en pression et en surface de membrane est calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$MFI-UF = \frac{\mu_{20^{\circ}C}}{\mu_T} \times \left(\frac{\Delta P}{\Delta P_0} \right)^{1-\omega} \left(\frac{S}{S_0} \right)^2 \frac{d(t/V)}{dV} \dots \dots \dots Eq 1.33$$

1.4.6.4. Développements du MFI-UF

Dans le but de mieux prédire le colmatage, Boerlage S. et al. (2002) a travaillé intensivement sur le développement du MFI-UF, cette méthode utilisant des membranes d'ultrafiltration (en mode frontal) permet de tenir compte du colmatage dû aux particules dont la taille est inférieure à $0,05 \mu m$ [24].

Des membranes dont le seuil de coupure variait entre 1 et 100 kDa de deux matériaux (polysulfone (PS) et polyacrylonitrile (PAN)) ont été testées. La filtration est effectuée à

pression transmembranaire constante (1bar) avec une acquisition du volume filtré toutes les minutes.

Boerlage S. et al. (2002) a insisté sur l'influence de la température de l'essai qui joue sur la viscosité et peut modifier sensiblement les résultats expérimentaux.

Avec le protocole opératoire décrit (à PTM constante) par Boerlage S. et al. (2002), la valeur du MFI-UF a pu être déterminée pour les membranes d'acrylonitrile (PAN) après 20 à 50 heures d'essais alors que pour les membranes de polysulfones (PS), le MFI-UF n'a pu être obtenu dans ces délais.

Les valeurs obtenues par ce protocole varient entre 2000 et 13300 s/l² alors que le MFI_{0,45} varie entre 1 à 5 s/l² pour une eau de robinet utilisée. Ces valeurs beaucoup plus importantes montrent l'inefficacité des membranes traditionnelles de microfiltration pour la détermination du vrai potentiel de colmatage.

La valeur élevée du MFI-UF est expliquée par la rétention de particules de très faible diamètre : la valeur de MFI est inversement proportionnelle au carré du diamètre des particules formant le gâteau.

Le MFI-UF est faiblement dépendant du seuil de coupure des membranes utilisées, Les valeurs de 2000 et 4500 s/l² ont été respectivement obtenues pour les membranes PAN et PS dont le seuil de coupure variait entre 3 et 100kDa. Cette conclusion est valable dans la gamme des seuils de coupure testés et pour le type d'eau qui a été utilisée pour les essais. A la suite de ces essais une membrane PAN de seuil de coupure 13kDa est proposée comme membrane de référence pour la détermination du MFI-UF. Le paramètre limitant est la durée de l'essai (plus de 20 heures).

Une méthode de détermination du MFI-UF à flux de filtration constant a été développée, cette méthode a permis de déterminer le MFI-UF dans un délai plus court (1-5h) (Boerlage S. et al., 2004). Les résultats ont également mis en évidence le fait que la valeur du MFI-UF à flux constant est stable sur une courte durée par rapport au MFI-UF à pression constante [30].

En utilisant les mêmes hypothèses que Boerlage S. et al. (2002), Roorda J.H. et al. (2001) définit le $MFI-UF_n$ (Normalised MFI-UF), qui est calculé avec la même formule expérimentale que celle utilisée par Boerlage S. et al. (2002). La seule différence c'est qu'ils normalisent les MFI par rapport à une surface membranaire de $1m^2$ et une PTM de 1 bar. Au lieu de suivre l'évolution du volume de filtrat à pression constante, on suit l'évolution de la pression transmembranaire à débit constant [31].

Les MFI-UF obtenus à PTM constante sont plus importants que ceux obtenus à flux constant, ceci peut être expliqué par la compressibilité du gâteau.

Boerlage S. et al. (2003) ont constaté que le temps de fonctionnement prédit par le MFI-UF (pour un déclin de flux de 15%) est faible devant celui observé réellement en osmose inverse. Ceci est dû au fait qu'en filtration tangentielle, les particules ne sont pas toutes déposées à la paroi de la membrane. C'est la raison pour laquelle a été introduit un facteur correctif. De même un facteur de correction de pression a été introduit pour tenir compte des différences de PTM appliquée en UF, NF et OI [26].

C'est pourquoi Brauns E. et al. (2002) trouvent qu'il est plus approprié d'utiliser une technique de mesure d'indice de colmatage qui repose sur l'utilisation d'une membrane adaptée aux conditions réelles d'utilisation du module dont on veut caractériser le colmatage [32].

Khirani S. et al. (2005) ont utilisé des membranes de NF à PTM constante dans le but d'améliorer la représentativité du MFI en NF/OI, cette étude a montré que la matière organique dissoute est responsable du colmatage en NF/OI et doit être prise en considération lors de la mesure du potentiel de colmatage. Ainsi, le NF-MFI a permis de mieux rendre compte du colmatage par la matière organique et de l'efficacité d'un prétraitement. La détermination de l'indice de colmatage se fait dans ce cas dans un délai plus court (environ 1h) [33].

June-Seok Choi et al. (2009) ont développé un indice de colmatage appelé CFI (combined fouling index) basé sur la mise en œuvre d'un modèle sous forme d'une relation linéaire regroupant différents MFI correspondant à différents types de membranes (de microfiltration et d'ultrafiltration) permettant des séparations sélectives de différents types de matières colmatantes [34].

Cet indice de colmatage a permis de mesurer l'impact de chaque type de colmatant sur le FDR (flux decline rate) en OI/NF sous forme de facteurs de contribution au colmatage intervenant dans le modèle décrivant le CFI.

Youngbeom Yu et al. (2010) ont développé une nouvelle approche visant à évaluer le potentiel colmatant des eaux d'alimentation en OI et NF ; un système à plusieurs membranes MMAS (multiple membrane array system) dans lequel des membranes de MF, d'UF et de NF sont connectées en série (la sélection des membranes est basée sur la théorie de la filtration sur gâteau) a été conçu dans le but de séparer et de cibler les différents types de colmatants dans les eaux et d'évaluer leurs potentiels de colmatage. Ainsi, les matières particulaires, colloïdales et organiques sont séparées par les membranes de MF, UF et NF respectivement de manière consécutive et le MFI est déterminé pour chaque séparation donnant lieu à trois mesures : particle-MFI, colloid-MFI et organic-MFI. Après optimisation des séries de configurations des membranes de MF, UF et NF ; les résultats montrent que l'évaluation du potentiel colmatant de différents types d'eaux (eau de mer brute, eaux de mer après pré-traitement) par la méthode MMAS est plus précise, cette méthode donne plus d'informations par rapport aux méthodes conventionnelles (SDI, MFI). Les potentiels de colmatage déterminés par la méthode MMAS reflètent avec précision les changements en termes de qualité d'eau par les différents prétraitements (filtration sur sable, microfiltration, et ultrafiltration), alors que les mesures classiques ne sont pas suffisamment sensibles pour détecter ces variations [35].

Il a été montré également que les potentiels de colmatage évalués par MMAS sont en meilleure corrélation avec le taux de diminution du flux déterminé sur des pilotes d'OI, ce qui a permis de dire que le MMAS fournit une meilleure prédiction du colmatage et une meilleure indication pour la sélection du pré-traitement approprié.

Un indice de colmatage appelé Crossflow Sampler Modified Fouling Index Ultrafiltration (CFS-MFI_{UF}), mesuré à flux constant, a été développé par Lee Nuang Sim et al. (2010), cette méthode est capable de capturer les particules tout en simulant les conditions hydrodynamiques de flux tangentiel en OI [36]. Les indices de colmatage traditionnels tel que le MFI sont mesurés lors de filtration frontale et les conditions hydrodynamiques de filtration en OI ne sont pas prises en considération. Les résultats obtenus sur des acides humiques et de la silice ont montré que le CFS-MFI_{UF} n'est pas seulement sensible à la présence de colloïdes en solution mais aussi à la matière organique car une relation linéaire entre cet indicateur et la concentration en acides humiques ajoutée à la silice a été obtenue. D'autre part, la comparaison entre les mesures du CFS-MFI_{UF} et du MFI-UF_{const.flux} (Modified Fouling Index Ultrafiltration constant flux) montre que le MFI-UF_{const.flux} conventionnel tend à prédire un colmatage plus important par rapport au CFS-MFI_{UF}. Le CFS-MFI_{UF} permet une meilleure détection de l'amélioration de la qualité de l'eau après pré-traitement par rapport au MFI.

Le CFS-MFI_{UF} prédit un profil de PTM en accord avec le comportement réel en OI avec seulement 11% de déviation et ce en absence de sels en solution. Ceci permet de dire que le CFS-MFI_{UF} est une approche plus réaliste pour la détermination du potentiel de colmatage en OI. Par contre, en présence de sels en solution, le profil de PTM prédit par le CFS-MFI_{UF} correspondant à la formation d'un gâteau additionné à la pression osmotique générée par la quantité de sels en solution n'est pas en accord avec le comportement réel en OI. Ceci indique l'importance de l'effet de la présence de pression osmotique sur la formation du gâteau dans le colmatage en OI, cette contribution doit être prise en compte dans la mesure du CFS-MFI_{UF}.

Une étude récente (Lee Nuang Sim et al. (2011)) basée sur une comparaison des différents MFI : MFI-UF à pression constante, MFI-UF à flux constant et CFS-MFI_{UF} (Crossflow Sampler-Modified Fouling Index Ultrafiltration) ainsi que sur la détermination des facteurs influençant les performances de ces indicateurs a été effectuées [37].

Cette étude a permis alors de mettre en évidence les conditions à prendre en considération durant la mesure du CFS-MFI_{UF} pour permettre une évaluation plus réaliste du colmatage en OI.

À travers ce paragraphe, nous avons essayé de faire la synthèse des travaux effectués jusqu'à présent dans le but d'améliorer la prédiction du colmatage. Cependant, la représentativité de ces méthodes en conditions réelles reste discutable du fait de :

- Différence du mode de filtration,
- Seuil de coupure des membranes utilisée non représentatif de la distribution des poids moléculaires des différents composés se trouvant dans les eaux.

Il est donc nécessaire d'essayer de développer d'autres méthodes de mesure qui permettrait de mieux prédire le potentiel de colmatage des membranes d'osmose inverse et de nanofiltration d'une part et qui servirait d'autre part à tester l'efficacité des différents procédés de prétraitement en évaluant le potentiel colmatant de l'eau prétraitée.

1.4.7. Comment limiter le colmatage ?

Limiter le colmatage est actuellement un des grands axes de la recherche appliquée en techniques membranaires.

De nombreuses stratégies sont développées face à ce problème, l'une consiste à rechercher le meilleur compromis membrane/fluide (adsorption minimisée, taille des pores adaptée à la taille des solutés retenus), une autre à ajuster les conditions opératoires de manière à réduire le colmatage en régime établi, et une troisième stratégie peut consister à perturber périodiquement le système de manière à éviter le développement du colmatage. Enfin il est nécessaire de procéder périodiquement à des nettoyages chimiques [7].

Pour le colmatage de type adsorption par exemple, les solutions technologiques sont liées à la préparation des solutions à filtrer (i.e. : comme par l'ajustement du pH), mais aussi par l'ajustement des propriétés de la membrane (Shen et al. 2003, propriétés structurales et physicochimiques) [38].

Outre l'augmentation de la vitesse de circulation tangentielle, pour limiter le développement de la couche de polarisation, plusieurs méthodes mécaniques existent : promoteurs de turbulence à la surface de la membrane, vibrations mécaniques (Al Akoum et al. 2002) [39], infrasons (Czekaj et al. 2000) [40], etc.. Par ailleurs, la création de vortex de Dean en faisant faire des torons à la membrane (Ghogomu et al. 2001) [41] augmente de façon importante le transfert de matière. L'agitation par le biais de bulles d'air est aussi une possibilité pour limiter le colmatage (Ghosh et al. 1999) [42]. Le développement de la couche limite et l'amélioration du transfert peuvent aussi être liés à la conception des membranes comme les membranes à gradient de porosité [11].

Donc, pour limiter le colmatage, il est nécessaire de choisir des conditions opératoires adaptées à un couple donné fluide/membrane. L'anticipation du colmatage peut être améliorée en caractérisant expérimentalement (en filtration) un couple fluide-membrane afin de palier les problèmes d'interactions physicochimiques entre ces deux derniers [9].

Le prétraitement joue également un rôle très important dans la prévention du colmatage [23,26].

Le colmatage biologique peut être limité en faisant des désinfections régulières du système. Le choix des solutions désinfectantes est alors limité par la nature du matériau membranaire.

Les différentes stratégies de prévention du colmatage citées ci-dessus peuvent être combinées [6].

1.4.8. Eviter le colmatage

Eviter la formation d'un dépôt cohésif à long terme reste un des objectifs prioritaires dans les procédés membranaires puisque cela est synonyme d'une augmentation significative de la productivité. Depuis le milieu des années 90, les recherches se sont portées sur l'identification des conditions opératoires conduisant à la formation d'un colmatage irréversible. C'est ainsi qu'est apparu le concept de flux critique.

Le flux critique est défini comme étant le flux conduisant à la transition entre limitation au transfert réversible (polarisation de concentration qui disparaît dès que la force motrice de transfert est annulée) et colmatage irréversible (formation de dépôt ou de gel) (Bacchin 1995, Field et al. 1995, Howell 1995) [43, 14, 44].

Ce phénomène au niveau de la filtration colloïdale est généralement la conséquence des interactions répulsives (interparticulaires ou particules-membrane) et de la force de traînée (dus au déplacement du solvant à travers la membrane). Au-delà d'une certaine valeur de flux, lorsque les forces répulsives sont dépassées par les forces de traînées, un dépôt apparaît et crée une résistance. Ce phénomène de formation de dépôt n'est pas instantané et peut prendre de quelques minutes à quelques heures pour s'établir selon les conditions opératoires et le type de particules.

D'après ces développements théoriques relatifs à la stabilité des particules, localement, une fois que le flux critique est dépassé, une diminution de la pression (ou du flux) n'entraînera pas une redispersion des particules.

En filtration tangentielle, il existe un flux critique en dessous duquel un colmatage irréversible peut être évité, le flux reste stable dans cette zone qu'elle que soit la durée de la filtration. Cependant, cette condition critique est directement liée à un autre paramètre opératoire : la vitesse de circulation.

Ainsi, pour une vitesse de circulation donnée, un flux critique peut être déterminé (Espinasse et al. 2002) ou pour un flux de perméation donné, il existe une vitesse critique (Espinasse et al. 2002) [45].

Dans le cas de la filtration tangentielle, la méthode de détermination la plus adaptée pour mettre en évidence cette transition irréversible est basée sur l'application d'échelons de flux (ou de pression) et le suivi de la réponse en terme de pression (ou de flux) à l'état stationnaire. Les déterminations réalisées à partir d'échelons de flux croissant (Wu et al. 1999) identifient le flux critique lorsque la pression augmente de façon continue [46].

Dans la mesure où une filtration menée en mode frontal implique continuellement un état transitoire, une extrapolation directe du concept de flux critique, tel que défini en filtration tangentielle, semble difficile. De plus, il a longtemps été admis que pour des particules, un dépôt se forme dès le début de la filtration (modèle de filtration sur gâteau) [1].

1.4.9. Nettoyage des membranes

Quels que soient les procédés à membranes, les matériaux membranaires et les fluides filtrés, force est de constater qu'un colmatage plus ou moins important se met en place de façon systématique au cours de la filtration (tangentielle comme frontale). Outre la limitation du flux et la modification de la sélectivité des transferts à travers la membrane, le colmatage, lorsqu'il est d'origine organique, constitue un apport nutritif aux micro-organismes qui, s'ils ne sont pas éradiqués, sont alors libres de se développer dans les équipements, provoquant potentiellement des problèmes de sécurité sanitaire des productions suite à l'installation quasi irréversible d'un biofilm. Ce constat général peut cependant être nuancé selon les applications [47].

Une interruption de production périodique pour nettoyage est une solution qui génère des pertes en temps, coûte en lessives et en retraitement des effluents. On cherche donc à espacer ces séquences de nettoyage chimique autant que possible par le choix de conditions opératoires (voir Section 1.4.7), mais également en appliquant des moyens en ligne permettant de décolmater partiellement les membranes sans arrêter la production. Ces moyens peuvent être purement hydrodynamiques (utilisation de jets intermittents, de vortex de Dean dans des modules spécialement conçus) ou bien mécaniques.

Actuellement, deux méthodes sont couramment employées sur des installations industrielles : les rétrolavages et les écoulements diphasiques [48].

- Nettoyage physique : rinçage et rétrolavage

Des techniques physiques de nettoyage peuvent être utilisées séquentiellement pour limiter le colmatage. Elles sont généralement mises en œuvre quand la perméabilité (flux de perméat) descend au-dessous d'une valeur limite [7] :

Une première technique consiste à effectuer un rinçage de la boucle de filtration en arrêtant la filtration. L'arrêt de la filtration peut en effet entraîner une relaxation des couches concentrées à la surface de la membrane qui sont ensuite éliminées par un rinçage du module membranaire. Ce moyen est peu coûteux sur un plan énergétique et consomme une quantité limitée de fluide mais présente une efficacité très limitée pour les dépôts adhérent à la membrane ;

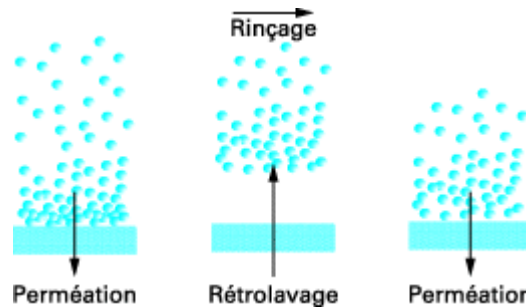


Figure 1.20 : Mise en œuvre d'un fonctionnement séquentiel perméation-rétrolavage pour réduire l'impact du colmatage.

Une deuxième solution est d'effectuer un rétrolavage (backflush ou backwash) c'est-à-dire de faire passer le liquide dans le sens inverse du sens de filtration (Figure 1.20) : ceci consiste à inverser le sens de la différence de pression périodiquement (typiquement de toutes les dix minutes à toutes les heures), pendant une durée très courte (quelques dizaines de secondes).

Après un rinçage, ce nettoyage peut permettre d'éliminer de la surface une bonne partie de la matière déposée et/ou du colmatage interne par blocage des pores. Il est en revanche relativement coûteux sur un plan énergétique et consomme une partie du produit filtré. Les rétrolavages doivent ainsi rester relativement peu fréquents pour ne pas grever la rentabilité du procédé. Par ailleurs, toutes les membranes ne supportent pas les rétrolavages qui peuvent entraîner un décollement à terme de la peau superficielle.

Ces techniques de rinçage et de rétrolavage peuvent être améliorées significativement en générant un écoulement diphasique au-dessus des fibres lors du nettoyage par injection d'air à l'aide d'un compresseur. La présence de ce type d'écoulement augmente les contraintes pariétales et améliore le décollement des couches concentrées.

Quoi qu'il en soit, les rétrolavages, quel que soit leur mode de mise en œuvre, ne permettent généralement pas d'assurer la restauration intégrale à long terme de la perméabilité des membranes ; ainsi, il est d'usage de pratiquer des nettoyages chimiques qui font l'objet du paragraphe suivant.

- Nettoyage chimique

Le nettoyage chimique des membranes demeure la solution de recours lorsque le colmatage irréversible, c'est-à-dire réfractaire aux moyens hydrodynamiques et aux perturbations de flux, domine, et que le rendement d'une installation est devenu insuffisant [48]. Ce colmatage est généralement attribué à des phénomènes d'adsorption et/ou de précipitations [1].

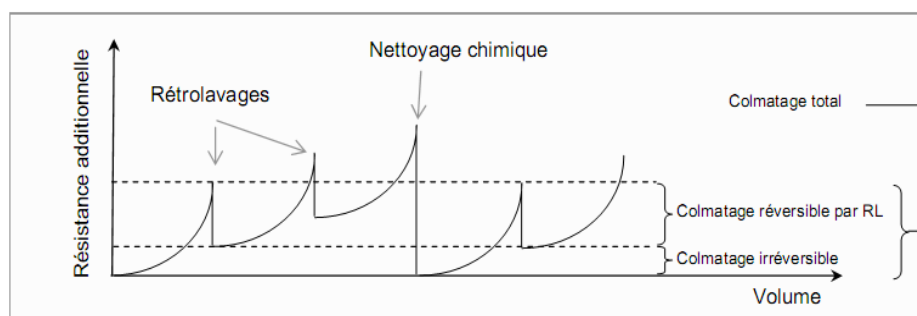


Figure 1.21 : Efficacités comparées des rétrolavages et nettoyages chimiques [1].

Les nettoyages chimiques peuvent être à base d'acide (particulièrement efficace pour la dissolution de précipités minéraux), de base (pour éliminer graisses et protéines) et de détergent (pour augmenter la mouillabilité des surfaces et la solubilisation des produits colmatants). L'efficacité du nettoyage peut être améliorée à chaud. Il faut cependant vérifier l'innocuité de ces agents par rapport aux membranes et aux autres éléments du procédé. Pour des matériaux peu tolérants aux réactifs chimiques comme l'acétate de cellulose, un nettoyage enzymatique peut être envisagé.

Généralement, les étapes principales d'un nettoyage comportent [48] :

- un rinçage de l'installation pour éliminer tous les constituants solubles et non irréversiblement attachés aux membranes. Au cours de ce rinçage, il faut éviter de faire précipiter des sels ou des solutés, et donc ajuster le pH ou la force ionique de manière à ne pas provoquer d'insolubilisation (en d'autres termes, un rinçage à l'eau déminéralisée ou à l'eau du réseau un peu dure ne sont pas forcément les plus adaptés) ;
- une phase de nettoyage acide dynamique (avec circulation des fluides et mise sous pression) ;
- un rinçage jusqu'à neutralisation ;
- une phase de nettoyage alcalin dynamique (avec circulation des fluides et mise sous pression).

Les séquences de nettoyage acide et alcalin peuvent durer de 20 à 60 min après optimisation. Dans les cas où des séquences dynamiques de 60 min ne sont pas suffisamment efficaces, il est préférable de ne pas prolonger cette séquence et d'opter pour un nettoyage en statique (sans circulation des fluides ni mise sous pression, mais sur une durée plus longue (plusieurs heures)). Dans ce cas, on laisse le temps à la diffusion des agents nettoyants dans les couches déposées ou à l'intérieur des milieux poreux et à la mise en œuvre de réactions hétérogènes lentes permettant d'atteindre le résultat escompté.

L'utilisation de nettoyages chimiques est indispensable, cependant elle doit être limitée pour de nombreuses raisons, notamment environnementales. En effet, si l'utilisation de membranes permet souvent de réduire les volumes de solvants ainsi que la masse d'additifs ou d'intermédiaires de réaction, il faut considérer les solutions de nettoyage comme des sous-produits, dont le devenir doit être pris en compte, techniquement et économiquement.

Le volume d'effluent produit varie avec le type d'application mais on peut donner une fourchette de base allant de 1 à 10 L d'effluent par mètre carré de membrane en fonctionnement. Ces effluents sont en général chargés en matières organiques, contiennent parfois des molécules à haute valeur ajoutée que certains envisagent de récupérer et, enfin, les autres composantes des lessives de nettoyage. Sur les installations de taille importante, on peut envisager de recycler une partie de ces solutions, en particulier par le biais de systèmes à membranes auxiliaires [48].

- **Chloration, fouling et biofouling**

Sur des systèmes d'ultrafiltration par exemple, on profite des périodes de rétrolavage pour introduire du chlore dans les modules, (sous forme d'hypochlorite) à des concentrations d'environ 5 à 20 g/m³, plusieurs fois par jour.

- **Vieillessement des matériaux**

Le lavage périodique d'installations membranaires les soumet à des conditions chimiques difficiles, qui peuvent entraîner un vieillissement des matériaux. Les conséquences en sont d'une part un risque accru de rupture des membranes (rupture de fibres dans un module, perforation d'une membrane dans un module spiralé) et, d'autre part, un changement de leurs propriétés de sélectivité et de perméabilité.

Les travaux les plus récents suggèrent que des matériaux tels que les polysulfones supportent très bien des lavages alcalins pendant de longues périodes sans dommage ni structurels ni fonctionnels. Ces travaux montrent également qu'en présence d'hypochlorite, souvent utilisé pour désinfecter les installations (en rétrolavages ou en nettoyages chimiques), les risques de dégradation des membranes sont surtout développés lorsque les ions hypochlorites et l'acide hypochloreux sont présents simultanément, c'est-à-dire pour des pH compris entre 8 et 11 environ. Dans ce cas, une dégradation plus rapide des propriétés mécaniques et structurales des membranes est mise en évidence, cependant qu'elles conservent leurs propriétés fonctionnelles de manière remarquable [48].

Le tableau (1.10) présente, outre le chlore souvent utilisé en première intention, les différents produits de nettoyage que l'on peut rencontrer. Il est à préciser que des formules commerciales complexes sont proposées pour combiner trois actions : hydrolyse alcaline et/ou enzymatique, effet complexant sur les éléments minéraux (fer et aluminium) et effet dispersant des matières organiques par l'action de tensioactifs anioniques, cationiques ou non ioniques.

Tableau 1.10 : Produits utilisés lors de nettoyages chimiques [1].

<i>origine</i>	<i>produits</i>	<i>action</i>	<i>Inconvénient</i>
Alcalins	Hydroxyde (sodium et potassium)	Saponification des graisses et solubilisation des protéines	pH > 11 dans le cas d'alcalins chlorés pour éviter la corrosion
	Polyphosphates	Dispersant, émulsifiant des graisses, agent d'hydrolyse des protéines, solubilisant des carbonates	Élément nutritif des micro-organismes
acides	Acide nitrique, phosphorique, hydroxyacétique, gluconique, citrique, lactique, sulfamique,...	Dissolution de précipités de sels minéraux	Efficacité limitée sur les dépôts de nature organique
tensioactifs	Cationiques	Peu d'action	Inopérants à pH acides
	Anioniques et non ioniques	Améliorent l'efficacité du nettoyage et réduisent le temps de rinçage	Adsorption sur certains matériaux membranaires
complexant	Orthophosphate, polysulfate, acide éthylènediaminotétraacétique (EDTA), sels de sodium	Réaction avec les ions multivalents (calcium, magnésium,...) qui conduit au déplacement des équilibres de précipitation	N'ont pas de conséquence sur la dureté de l'eau

CHAPITRE 2

MATERIEL ET METHODES

L'objectif de ce chapitre est de présenter le matériel et les méthodes utilisées au cours de notre étude.

Ainsi, dans un premier temps, le choix des solutions modèles ainsi que les protocoles de préparation de ces dernières seront présentés.

Ensuite, le dispositif d'ultrafiltration, sa mise en œuvre, les membranes qui lui sont associées ainsi que les méthodes de caractérisation du colmatage seront décrites.

Pour finir, les méthodes de caractérisation analytique des fluides seront détaillées : il s'agira de décrire les appareils utilisés pour la détermination de paramètres globaux susceptibles d'amener des éléments d'interprétation pour le comportement des diverses solutions étudiées en filtration.

3.1. Solutions colmatantes modèles

La difficulté amenée par la variabilité de qualité des eaux naturelles rend délicate l'étude comparative de filtrations ; c'est pourquoi des solutions dites « modèles » ou dérivées d'eaux réelles sont dans un premier temps étudiées puisqu'elles permettent d'assurer des expériences reproductibles.

Il s'agit de solutions colloïdales minérales (argiles) ou organiques (acides humiques) ; rappelons que les colloïdes sont, de façon générale, des particules de taille comprise entre 1 nm et 1 μm , qui contribuent à la coloration et la turbidité des eaux et dont les interactions sont régies par leurs propriétés de surface. Ils proviennent de la dissolution de substances minérales, de l'érosion, de la décomposition des matières organiques, des déchets agricoles entre autres.

Les colloïdes sont une classe importante de composés présents dans l'eau qui, par leur taille du même ordre de grandeur que les pores d'une membrane d'ultrafiltration, se prêtent bien à l'étude du procédé.

Le colmatage par la matière colloïdale en UF est incontournable, il est attribué à l'accumulation de ces particules à la surface de la membrane et à l'adsorption de matières organiques sur les parois internes des pores de la membrane dans certains cas.

Deux types de solutions sont utilisés au cours de cette étude du fait de leurs avantages respectifs : des suspensions de particules de bentonite et des solutions organiques d'acides humiques.

2.1.1. Préparation des suspensions modèles de bentonite

La bentonite brute utilisée est extraite du gisement de Roussel de Maghnia.

Les suspensions en question sont des suspensions de montmorillonite-sodique ; obtenue par la purification de la bentonite brute de Roussel ; à des concentrations de 1g/L, 2g/L et 3g/L. Elles sont préparées la veille de leur utilisation et sont mises en agitation pendant 2h avant de les laisser reposer pour que la bentonite gonfle.

Les suspensions sont à nouveau mises en agitation pendant 1h avant le début des essais d'UF.

2.1.2. Préparation des solutions modèles d'acides humiques

Les acides humiques utilisés sont des produits commerciaux, fournis par la société "ACROS-Sodium Salt. New Jersey USA". Ces composés se présentent sous forme de poudre brune.

Une solution concentrée de 1 g/L est préparée en dissolvant 1g d'acide humique dans 62,5 ml de NaOH (2N) et en complétant jusqu'au trait de jauge dans une fiole de 1L avec de l'eau distillée.

Le mélange est mis sous agitation pendant 48 heures, à l'abri de la lumière (la fiole est recouverte de papier aluminium), afin d'éviter aux acides humiques toute sorte de dégradation. La conservation de la solution se fait dans un endroit sombre et à une température de 4°C.

A partir de cette solution, des dilutions avec de l'eau distillée ont permis de préparer des solutions filles d'acides humiques à des concentrations de 5 mg/L, 10 mg/L, 20 mg/L, 40 mg/L.

Puisque le pH est un facteur important influençant le comportement des AH, il sera maintenu à une valeur de 6 (pH=6) pour les différentes solutions filles et ceci par ajustement en utilisant des solutions de HCl (0,1 et 0,01 N) et de NaOH (2N).

2.2. Filtration

Le dispositif expérimental d'ultrafiltration utilisé dans notre étude fonctionne en mode frontal à pression transmembranaire constante. Une description du matériel utilisé, sa mise en œuvre ainsi que les membranes associées sont présentées dans ce qui suit.

2.2.1. Description du dispositif expérimental d'UF et principe de fonctionnement

Le montage de filtration frontale est schématisé à la figure suivante :

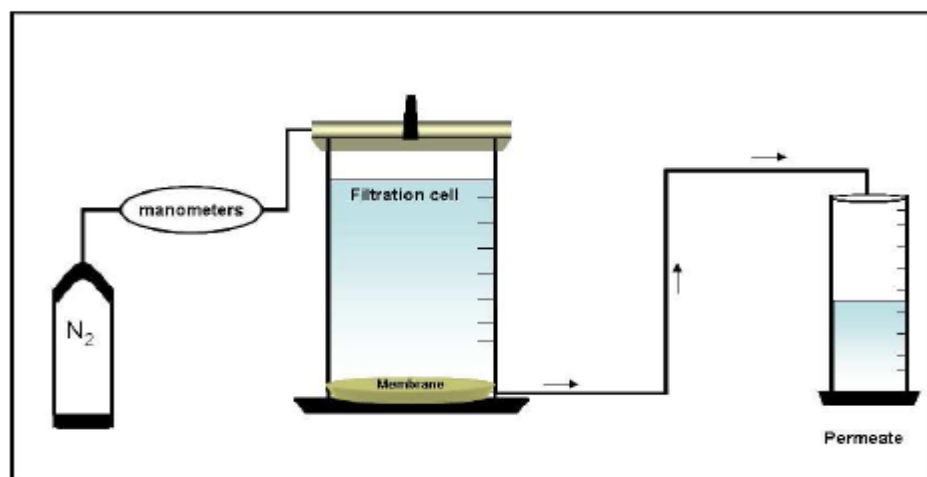


Figure 2.1 : Schéma du montage de filtration.

Le système de filtration à pression constante est composé d'une cellule de filtration de 200 ml, d'une bouteille d'azote assurant la pression d'opération réglée par l'intermédiaire d'un manomètre détenteur situé sur la bouteille et d'un bécher gradué pour contenir le perméat recueilli.

Le principe de fonctionnement est le suivant : La cellule de filtration frontale contenant la membrane circulaire, est remplie de la solution à filtrer et l'air est complètement évacué du système, par une soupape située sur le couvercle de la cellule de filtration. La bonbonne d'azote assure la pression d'opération maintenue constante à une valeur de 2 bars, elle est réglée par l'intermédiaire d'une valve de détente située sur la bonbonne et lue sur le manomètre. Le perméat sort de la cellule par un tuyau fin, il est récupéré dans le bécher tandis que la solution à filtrer se concentre dans la cellule. Cette unité de filtration propose une faible surface filtrante ce qui permet d'étudier la filtration de quantités relativement faibles.

2.2.2. Cellule de filtration frontale

La cellule de filtration est de type Amicon-Millipore Model 8200. Cette cellule est un cylindre en polyéthylène, pouvant contenir 200 ml de solution (voir Figure 2.2). Son couvercle est muni d'une valve pour relâcher la pression, et est connecté au tuyau de mise sous pression. La pression maximale d'opération est de 4,7 atm. La cellule permet d'accueillir des membranes planes de 63,5 mm de diamètre, reposant sur une fine grille plastique, offrant ainsi une surface utile de 28,7 cm².



Figure 2.2: Cellule Amicon de filtration frontale (Amicon-Millipore).

2.2.3. Les membranes

Pour cette étude, des membranes d'ultrafiltration adaptées à la cellule Amicon de type Biomax PB en polyéthersulfone (PES), fournies par le fabricant "Millipore", ont été choisies avec un seuil de coupure de 5 kDa. Les membranes sont sous forme de disques, de 63,5 mm de diamètre, à l'état sec.

La microstructure ouverte de ces membranes permet des séparations rapides. Le tableau (2.1) regroupe les caractéristiques de ces membranes.

Tableau 2.1 : caractéristiques des membranes.

Caractéristiques	Membrane
Fournisseur	Millipore
No	PBCC 062 10
Matériau	High-flow PES
NMWL	5000 Da
CWF (à 2 bars)	≈ 50 L/h.m ²
Diamètre de la membrane	63,5 mm (nominal 62)
Surface effective	28,7 cm ²

Avant toute utilisation, les membranes doivent passer par une étape de déconditionnement. Cette étape permet l'élimination des produits dits de conditionnement utilisés par les fabricants pour éviter toute contamination des membranes lors du transport et/ou du stockage mais aussi l'humidification et le mouillage total des pores de la membrane.

Parmi les produits de conditionnement, on retrouve le bisulfite de sodium, qui est un antioxydant, et la glycérine.

Suivant le protocole de déconditionnement donné par le fournisseur, on procède au compactage et au mouillage de la membrane, humidifiée préalablement par un rinçage abondant à l'eau bidistillée, afin de stabiliser sa perméabilité.

Cette étape consiste en une filtration d'un volume d'eau bidistillée à la pression indiquée par le fournisseur ($P=2\text{bar}$) jusqu'à ce que les mesures de perméabilité hydraulique deviennent stables.

2.2.4. Nettoyage et conservation des membranes

Après la filtration, la membrane est nettoyée par un lavage alcalin qui consiste en une immersion de la membrane pendant 30 min dans 50 ml d'une solution de NaOH (0,1 M). Par la suite, la membrane est rincée abondamment à l'eau bidistillée et réutilisée pour un nouvel essai de filtration après contrôle de sa perméabilité et l'obtention d'une perméabilité variant de moins de 20 % ; autrement, un autre lavage serait nécessaire.

La membrane nettoyée est conservée dans une solution d'éthanol à 10 % à une température de 4°C.

2.2.5. Essais de filtration et de caractérisation du colmatage

La procédure appliquée à cette unité d'ultrafiltration de façon à évaluer le colmatage engendré en cours d'opération par les différentes solutions est décrite dans ce qui suit.

2.2.5.1. Mesure de la perméabilité

Chaque essai de filtration doit être précédé par la mesure de la perméabilité de la membrane à l'eau propre. Selon la loi de Darcy, la perméabilité (L_{P0}) reliant le flux de perméat à la pression transmembranaire est définie par l'équation (2.1).

$$J_T = L_{P_0} \Delta P = \frac{\Delta P}{\mu_T \cdot R_m} \dots \dots \dots Eq \ 2.1$$

Avec

- L_{P_0} Perméabilité de la membrane ($L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$)
- J_T Flux de perméat à la température de l'expérience ($L.h^{-1}.m^{-2}$)
- ΔP Pression transmembranaire (bar)
- μ Viscosité de l'eau à la température de l'expérience (Pa.s)
- R_m Résistance de la membrane (m^{-1})

Ainsi, un test à l'eau bidistillée à température ambiante est effectué afin de déterminer les performances initiales de la membrane installée dans la cellule avec une eau de référence.

La cellule Amicon est donc totalement remplie d'eau bidistillée. La mesure est réalisée par paliers de pression : 1 – 1,5 – 2 – 2,5 – 3 bars.

Pour les différentes valeurs de pression appliquée, le flux instantané à l'eau bidistillée a été déterminé en mesurant le temps (Δt) nécessaire pour la filtration d'un volume $V=2$ ml. Connaissant la surface utile de la membrane ($S=28,7cm^2$), les flux J correspondants peuvent être calculés par la relation suivante (Appendice A) :

$$J = \frac{V}{S. \Delta t} \dots \dots \dots Eq \ 2.2$$

La perméabilité de la membrane est déterminée par la pente de J versus ΔP .

2.2.5.2. Evaluation du colmatage en cours d'opération

Dans ce contexte, et avant le recours à la mesure des indices de colmatage, on suivra dans un premier temps la chute de flux due au colmatage au cours de la filtration.

Lors de la filtration d'une solution, le flux de perméat varie au cours de la filtration en raison de la résistance due au colmatage ($R_{\text{colmatage}}$). La loi de Darcy devient donc :

$$J_T = \frac{\Delta P}{\mu_T (R_m + R_{\text{colmatage}})} \dots \dots \dots \text{Eq 2.3}$$

Avec

R_m Résistance de la membrane (m^{-1})

$R_{\text{colmatage}}$ Résistance due au colmatage au cours de la filtration (m^{-1})

La cellule est alors remplie de la solution à filtrer. L'installation étant bien étanchée, la pression est ensuite ajustée et les mesures commencent dès que la pression se stabilise à une valeur de 2 bars, celle-ci est maintenue constante tout au long de l'opération. La filtration est arrêtée par relâchement de la pression lorsque toute la solution (500ml) a été filtrée.

L'exploitation des résultats obtenus en cours de filtration par les mesure de temps cumulatifs (t) correspondant à chaque 5 ml de perméat recueilli (Appendice B) a permis d'évaluer le potentiel de colmatage par le suivi de l'évolution du flux de perméation dans le temps pendant la filtration.

Par la suite, ces mêmes résultats nous permettent d'évaluer le potentiel de colmatage donné en termes de MFI-UF (modified fouling index). Le MFI est défini par la pente de t/V versus V :

$$\frac{t}{V} = MFI \times V + b \dots \dots \dots \text{Eq 2.4}$$

Avec

V le volume cumulé du perméat au temps t (L)

2.3. Méthodes d'analyse

Plusieurs analyses ont été effectuées durant la filtration des différentes solutions. Les paramètres suivis et la justification du choix pour chacun de ces paramètres sont présentés dans ce paragraphe.

En effet, durant ces essais d'UF frontale, l'alimentation a été échantillonnée avant la filtration et les échantillons de perméat ont été collectés (perméat cumulé), pour être analysés par la suite. Toutes ces analyses visent à nous renseigner sur la qualité des eaux à filtrer et sur les performances de séparation des membranes lors des essais de filtration. Les analyses qualitatives qui ont été réalisées, les appareils qui ont permis de faire ces analyses et les méthodes standards qui ont été appliquées sont également décrites ci dessous.

➤ pH

Il est important de connaître la valeur du pH car les matériaux utilisés dans la fabrication des membranes sont généralement sensibles aux valeurs extrêmes ; de plus, le comportement des solutés en milieu concentré peut en être modifié. Le pH est ici mesuré à l'aide d'un pH-mètre type (CRISON MM 40), muni d'une électrode en verre, étalonné avant chaque utilisation.

➤ Spectrophotométrie d'absorbance UV

Les acides humiques seront quantifiés par spectrophotométrie UV qui est l'une des méthodes les plus classiquement utilisées dans le traitement de l'eau pour l'analyse de la MON.

L'absorption UV est déterminée à 254 nm dans une cuve en quartz de 1cm à l'aide d'un spectrophotomètre 'SCHIMADZU 1700'. De l'eau distillée est utilisée comme référence.

L'efficacité du procédé d'ultrafiltration pour les différentes solutions d'acides humiques est déterminée en calculant les taux de réduction de l'acide humique par la relation suivante :

$$\%R = \left(\frac{Abs_i - Abs_f}{Abs_i} \right) X 100 \dots\dots\dots Eq 2.5$$

Abs_i : absorbance initiale (avant UF) de la solution d'acide humique

Abs_f : absorbance finale (après ultrafiltration) de la solution d'acide humique

Une courbe d'étalonnage à pH=6 a été tracée pour correspondre au pH choisi pour les essais d'UF.

A partir d'une solution mère d'une concentration de 1g/L d'acides humiques, nous préparons par dilution, une série de solutions de concentrations croissantes avec un pH de 6. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV.

La courbe d'étalonnage linéaire ainsi établie, représentant l'absorbance (Abs) en fonction de la concentration C obéit à la loi de Beer Lambert (Appendice D).

➤ Turbidité

La turbidité donne une première indication sur la teneur en matières en suspension d'origine organique ou minérale.

La mesure est effectuée à l'aide d'un turbidimètre HACH Model 2100A (en NTU) et les résultats obtenus avant et après l'ultrafiltration des suspensions de bentonite sont un outil important pour évaluer la performance du procédé membranaire.

Les taux de réduction de la bentonite sont calculés par la relation suivante :

$$\%R = \left(\frac{Turb_i - Turb_f}{Turb_i} \right) X 100 \dots\dots\dots Eq 2.6$$

Turb_i : turbidité initiale (avant UF) de la suspension de bentonite.

Turb_f : turbidité finale (après UF).

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Objectifs, problématique et approche de l'étude - Mise en contexte du développement d'un nouvel indicateur de colmatage adimensionnel (MFI-UF_{ad})

Le MFI-UF original a fait l'objet de nombreuses critiques concernant son efficacité à prédire le colmatage dans les installations de filtration membranaire.

C'est dans cette direction que de nombreux travaux de recherche ont été menés dans le but de corriger les faiblesses du MFI en introduisant des facteurs de correction (facteur de déposition, facteur de compressibilité, etc..) afin d'améliorer son extrapolation et sa représentativité en conditions réelles [26].

Dans ce même ordre d'idées, des indicateurs de colmatage issus du MFI original ont aussi été mis en œuvre tels que le MFI-UF à flux constant, le CFS-MFI_{UF}, le NF-MFI, etc....dans le but d'améliorer le pouvoir prédictif de cet indice [30, 33, 36].

Dans la littérature, on rencontre une large gamme de valeurs expérimentales de MFI-UF qui dépendent des conditions opératoires, des membranes utilisées et de la qualité de l'eau filtrée. L'interprétation de ces résultats et de leur répercussion sur le colmatage en OI ou en NF est difficile car les mécanismes de colmatage dépendent de la technique de filtration utilisée. C'est pour cette raison qu'on ne rencontre pas de valeurs guide du MFI-UF qui permettent de déterminer un seuil acceptable en terme de colmatage avant l'opération OI/NF.

Notre approche consiste à proposer un indicateur de colmatage découlant d'une adimensionnalisation de l'équation de Schippers et Verdouw. Les arguments de cette démarche sont relatifs aux avantages des équations adimensionnelles.

L'adimensionnalisation de l'équation de Schippers et al. (Modèle de colmatage type gâteau) aboutit à l'obtention d'une équation indépendante du système d'unités.

La description du système par une équation (modèle de Schippers et al.) regroupant plusieurs variables et paramètres dimensionnels est réduite à travers l'adimensionnalisation de l'équation à un seul nombre non dimensionnel. Une équation adimensionnelle décrit tous les systèmes physiques similaires en permettant de passer d'une échelle à une autre (scale up-down).

Un nombre adimensionnel permet en général de donner de précieuses estimations d'ordre de grandeur, la valeur de ces estimations est relative au choix de l'échelle. En général, un nombre adimensionnel possède une interprétation physique qui contribue à la compréhension physique du phénomène étudié [49].

Ainsi, dans notre cas, le recours à l'indice de colmatage adimensionnel est justifié par la difficulté, lors de l'interprétation et de l'exploitation des valeurs du MFI-UF original.

Notre but est donc de réduire le nombre de paramètres nécessaires à l'interprétation des valeurs du MFI-UF original en obtenant des estimations relatives à certains paramètres indépendamment des autres.

Nous avons donc pensé à considérer uniquement deux paramètres : la membrane et la charge de l'eau à filtrer.

L'analyse des résultats, obtenus par l'expérimentation et de leur conformité aux objectifs fixés nous permettra de tirer des conclusions concernant la validation de cette démarche.

Ainsi, des essais d'ultrafiltration seront préalablement réalisés pour la détermination des indices de colmatage et une comparaison entre les mesures de MFI-UF et de MFI-UF_{ad} sera effectuée, permettant par la suite d'établir une relation entre ces deux grandeurs.

3.2. Mise en œuvre d'un nouvel indice de colmatage adimensionnel

En se basant sur les équations fondamentales de la filtration (Section 1.4.5.3) ; le modèle de filtration sur gâteau est sous forme d'une équation dimensionnelle regroupant des variables (t,V) et des paramètres ($\mu, r, C, \Delta P, S, R_m$) dimensionnels :

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu r C}{2\Delta P S^2} V + \frac{\mu R_m}{S\Delta P} \dots\dots\dots Eq 3.1$$

Avec

$$\frac{\mu r C}{2\Delta P S^2} = MFI \dots\dots\dots Eq 3.2$$

L'expression du MFI original est sous forme d'un groupe de paramètres dimensionnels, la dimension totale du MFI correspond à l'unité utilisée (s/L^2).

Les paramètres de référence (les échelles) sont des valeurs caractéristiques des variables (V,t) de l'équation de Schippers et Verdouw. Pour ce faire, le meilleur choix des paramètres de référence est décrit par les valeurs suivantes :

- Paramètre de référence volume (V_f)

$$V_f = \frac{R_m S}{r C} \dots\dots\dots Eq 3.3$$

Ce volume a été imaginé par Ruth, il a servi à intégrer la contribution de la résistance membranaire en l'assimilant à une couche fictive du gâteau ayant une résistance équivalente et qui se serait formée avant le début réel de la filtration correspondant au passage de ce volume fictif (V_f) de filtrat [28, 29].

- Paramètre de référence temps (t_{ref})

$$t_{ref} = \frac{1}{R_m J_0} \dots\dots\dots Eq \ 3.4$$

Avec

$$J_0 = \frac{\Delta P}{\mu \times R_m} \dots\dots\dots Eq \ 3.5$$

J_0 flux à l'eau propre de la membrane neuve à la pression de l'expérience (CWF)

Ce temps de référence dépend uniquement des caractéristiques initiales de la membrane.

Le choix de ces paramètres n'est pas arbitraire, leurs valeurs dépendent des caractéristiques initiales de la membrane et de l'eau à filtrer.

En tenant compte de toutes ces considérations, les nouvelles variables adimensionnelles sont sous la forme suivante :

$$V^* = \frac{V}{V_f} \dots\dots\dots Eq \ 3.6 \Rightarrow V = V^* \times V_f$$

$$t^* = \frac{t}{t_{ref}} \dots\dots\dots Eq \ 3.7 \Rightarrow t = t^* \times t_{ref}$$

A partir de l'équation (3.1) :

$$Eq \ 3.1 \Leftrightarrow \frac{\mu r C}{2 \Delta P S^2} V^2 + \frac{\mu R_m}{S \Delta P} V = t \Leftrightarrow V^2 + \frac{2 R_m S}{r c} V = \frac{2 \Delta P S^2}{\mu r C} t \dots\dots\dots Eq \ 3.8$$

En combinant l'équation (3.8) avec l'équation (3.3) on obtient :

$$V^2 + 2 V_f V = \frac{2 \Delta P S^2}{\mu r C} t \Leftrightarrow V + 2 V_f = \frac{2 \Delta P S^2}{\mu r C} \times \frac{t}{V} \dots\dots\dots Eq \ 3.9$$

En combinant les paramètres de référence avec les variables de la première linéarisation de Ruth, le développement des différentes étapes de l'adimensionnalisation de l'équation est comme suit :

$$Eq\ 3.9 \Rightarrow V^*V_f + 2V_f = \frac{2\Delta PS^2}{\mu r C} \times \frac{t}{V^*V_f}$$

En divisant par V_f :

$$V^*+2 = \frac{2\Delta PS^2}{\mu r C} \times \frac{t}{V^*V_f^2} \Rightarrow V^*+2 = \frac{2\Delta PS^2}{\mu r CV_f^2} \times \frac{t}{V^*} \dots\dots Eq\ 3.10$$

On passe ensuite à la variable temps :

$$Eq\ 3.10 \Rightarrow V^*+2 = \frac{2\Delta PS^2}{\mu r CV_f^2} \times \frac{t^*t_{ref}}{V^*} \Rightarrow V^*+2 = \frac{2\Delta PS^2 t_{ref}}{\mu r CV_f^2} \times \frac{t^*}{V^*} \dots\dots Eq\ 3.11$$

En remplaçant V_f et t_{ref} par leurs expressions (Eq (3.3) et Eq (3.4)) dans l'équation

(3.11), on obtient :

$$Eq\ 3.11 \Rightarrow V^*+2 = \frac{2rC\Delta P}{\mu R_m^3 J_0} \times \frac{t^*}{V^*} \dots\dots Eq\ 3.12$$

Et

$$J_0 = \frac{\Delta P}{\mu R_m} \dots\dots Eq\ 3.5$$

En combinant les équations (3.12) et (3.5), nous obtenons :

$$V^*+2 = \frac{2rC}{R_m^2} \times \frac{t^*}{V^*}$$

La forme analogue au modèle de Schippers de l'équation adimensionnelle est la suivante :

$$\frac{t^*}{V^*} = \frac{R_m^2}{2rC} V^* + \frac{R_m^2}{rC} \dots\dots\dots Eq \ 3.13$$

Où le terme $\frac{R_m^2}{2rC}$ est un nombre adimensionnel qu'on qualifiera par analogie à l'équation de Schippers d'indice de colmatage adimensionnel MFI_{ad} (dimensionless modified fouling index).

$$MFI_{ad} = \frac{R_m^2}{2rC} \dots\dots\dots Eq \ 3.14$$

$$\frac{t^*}{V^*} = MFI_{ad} V^* + 2MFI_{ad} \dots\dots\dots Eq \ 3.15$$

En faisant une comparaison entre les deux formes dimensionnelle et adimensionnelle de l'équation de Schippers et du MFI, il apparait une simplicité de l'équation sous une forme linéaire adimensionnelle dépendant d'un nombre réduit de paramètres.

L'indicateur de colmatage adimensionnel est également un groupe de paramètres dimensionnels, dont la dimension totale est égale à l'unité ; on remarque également que contrairement au MFI établi par Schippers et al. , le MFI_{ad} est inversement proportionnel à la concentration et intègre dans son expression les caractéristiques de la membrane en plus des paramètres relatifs au gâteau.

Il apparait intéressant d'établir une relation entre le MFI et le MFI_{ad} . En effet ;

$$Eq \ 3.2 \Rightarrow MFI = \frac{\mu rC}{2\Delta PS^2} \Rightarrow rC = \frac{2MFI\Delta PS^2}{\mu} \dots\dots\dots Eq \ 3.16$$

En remplaçant l'équation (3.16) dans l'équation (3.14), on obtient :

$$MFI_{ad} = \frac{R_m^2}{2 \left(\frac{2MFI\Delta PS^2}{\mu} \right)} \Rightarrow MFI_{ad} = \frac{\mu R_m^2}{4MFI\Delta PS^2}$$

Et sachant que :

$$\Delta P = \mu J_0 R_m$$

La relation devient alors :

$$MFI_{ad} = \frac{R_m}{4J_0 S^2} \times \frac{1}{MFI} \dots\dots Eq \ 3.17$$

3.3. Caractérisation du colmatage en ultrafiltration

Les paramètres étudiés durant l'UF sont essentiellement la perméabilité de la membrane, le flux de perméation et l'indice de colmatage.

3.3.1. Perméabilité hydraulique

La mesure de la perméabilité hydraulique est un paramètre de suivi des performances hydrauliques des membranes.

Des tests de performance ont été réalisés pour la membrane d'UF afin de vérifier son intégrité et sa performance hydraulique.

Les résultats du test initial de la perméabilité à l'eau bidistillée à température ambiante pour la membrane vierge d'UF (5kDa) utilisée (Appendice A) sont représentés dans la figure (3.1).

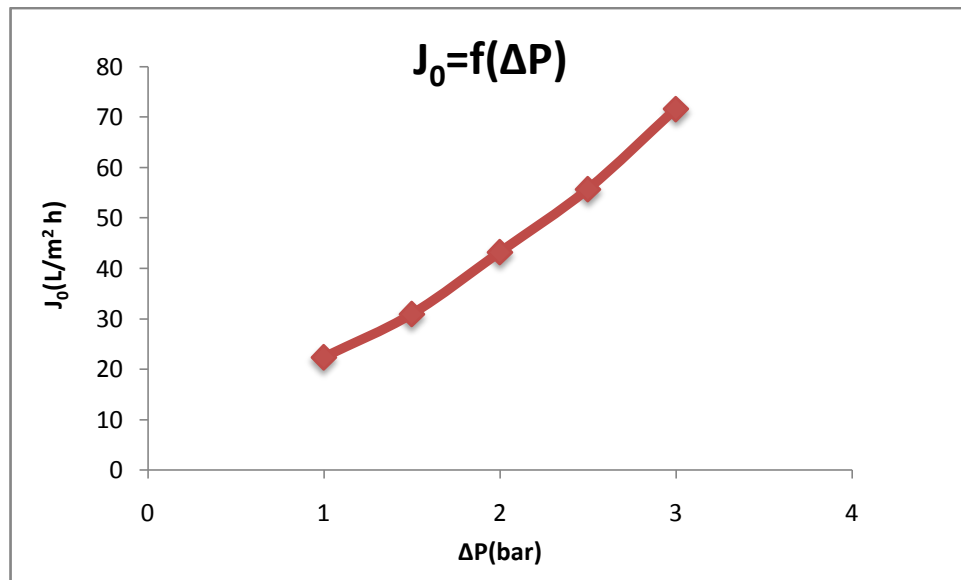


Figure 3.1 : Evolution du flux en fonction de la pression transmembranaire.

Il apparaît d'après la figure (3.1) que le flux augmente linéairement en fonction de la pression appliquée, ce qui rend bien compte de la loi de Darcy, qui traduit la proportionnalité entre flux de perméation et pression transmembranaire.

3.3.2. Évolution du flux de perméat dans le temps

Les essais d'UF ont été effectués sur des membranes organiques en polyéthersulfone avec un seuil de coupure de 5 kDa (dans la limite inférieure de l'UF). Des suspensions de bentonite et des solutions d'acides humiques à différentes concentrations ont été utilisées. La pression transmembranaire a été fixée à 2 bars (figure 3.2 et 3.3).

Lorsqu'une pression transmembranaire constante est appliquée sur une membrane, il y a perméation d'eau à travers cette membrane. Au fur et à mesure que la membrane se colmate, le débit de perméation diminue. Cette diminution dépend de la membrane, de l'eau filtrée et des conditions opératoires.

Les résultats qui vont suivre vont nous permettre de visualiser l'effet du type d'espèce colmatante et de sa concentration sur la diminution du flux au cours de la filtration.

3.3.2.1. Filtration des suspensions modèles de bentonite

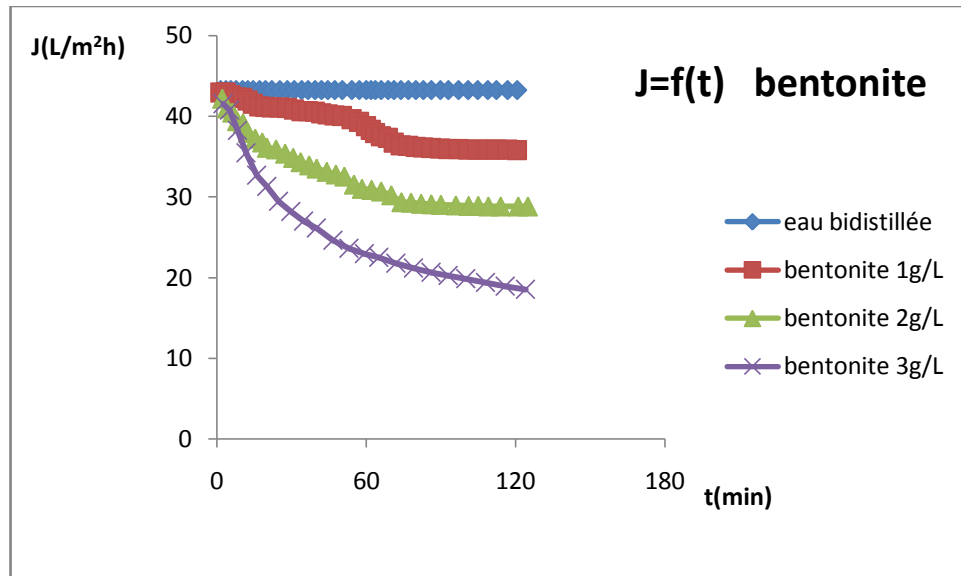


Figure 3.2 : Evolution du flux de perméat en fonction du temps au cours de l'ultrafiltration de suspensions de bentonite à différentes concentrations.

Le flux de perméation d'une eau bidistillée reste constant tout au long de l'opération (figure 3.2). Ce flux correspond au flux de perméation de la membrane de 5 kDa pour une pression de 2 bars (figure 3.1).

Par ailleurs, la perméation des suspensions bentonite, révèle un fort pouvoir colmatant de celles-ci, en particulier pour une concentration de 3g/L, ce colmatage progressif est décrit par une chute graduelle et importante du flux de perméation (d'environ 40 %) pendant les premières 60 min de filtration, pour atteindre par la suite un état quasi stationnaire correspondant à un flux limite autour de 20 $L/m^2.h$ (Figure 3.2).

Les particules de bentonite se déposent et s'accumulent à la surface de la membrane, proportionnellement au volume filtré. Plus la concentration de la suspension augmente et plus importante est la quantité déposée. Par conséquent, il y a formation d'un gâteau dont l'épaisseur augmente en fonction de la concentration de la suspension à filtrer, la résistance

au transfert du gâteau et donc la limitation du flux de perméation est dans ce cas proportionnelle à la concentration.

Un simple rinçage à l'eau bidistillée des membranes colmatées a permis d'éliminer les dépôts apparus. Les performances initiales de la membrane sont retrouvées après un seul nettoyage ce qui met en évidence le caractère réversible de ce type de colmatage minéral.

Le colmatage réduit donc la productivité des membranes et concourt à accroître la fréquence des lavages et à réduire éventuellement la durée de vie des membranes.

Les mesures en termes de turbidité avant et après ultrafiltrations des différentes suspensions nous renseignent sur la sélectivité de la membrane utilisée vis-à-vis des particules de bentonite.

Le tableau (3.1) regroupe les rendements d'élimination de la bentonite pour les différentes concentrations par la membrane d'ultrafiltration utilisée.

Tableau 3.1 : Pourcentages de réduction (%R) de la bentonite par la membrane d'UF.

Concentration g/L	Turbidité NTU (avant UF)	Turbidité NTU (après UF)	%R
1	145	0,4	99,72
2	353	0,6	99,83
3	545	0,8	99,85

On remarque une sélectivité quasi parfaite de la membrane (autour de 100%) pour la bentonite quelque soit la concentration.

Le choix de la bentonite avec une granulométrie serrée (2 μ m), nous a permis d'avoir des particules de tailles équivalentes. En effet, la séparation en UF est basée sur l'exclusion dimensionnelle c'est-à-dire qu'elle est relative à la taille des particules. Ceci se traduit par la formation d'un gâteau à la surface de la membrane qui est en fonction de la concentration de la suspension.

Le tracé des courbes t/V versus V nous permettra de conforter ces hypothèses, ceci fera l'objet de la section (3.3.3).

3.3.2.2. Filtration des solutions d'acides humiques

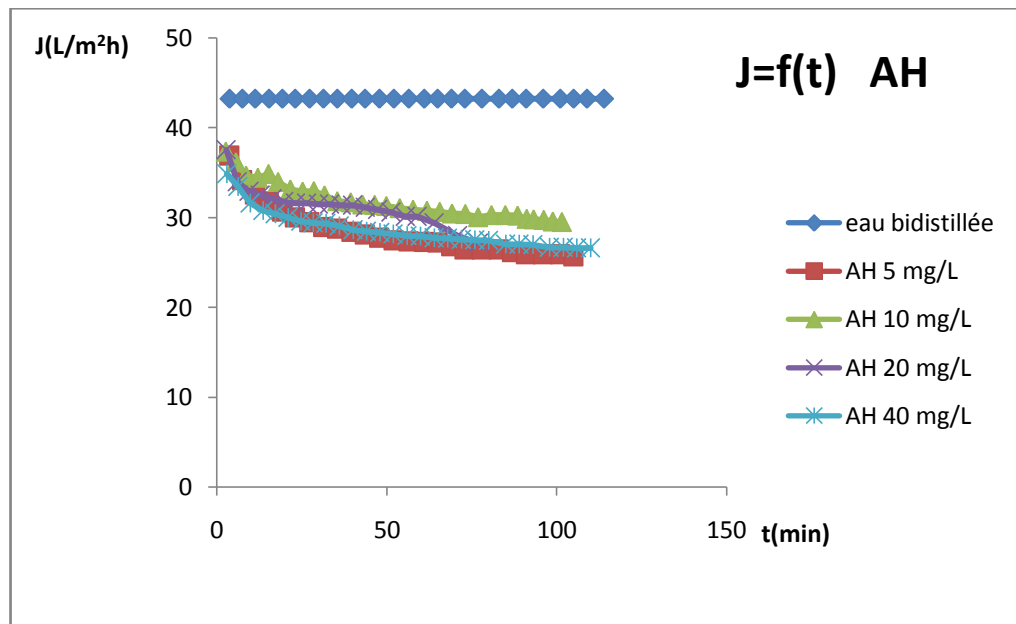


Figure 3.3 : Evolution du flux de perméat en fonction du temps au cours de l'ultrafiltration de solutions d'acides humiques à différentes concentrations.

Dans le cas de la filtration de solutions d'acides humiques, on remarque une diminution drastique du flux de perméation dès les premiers instants de l'opération et ce quelque soit la concentration de la solution (figure 3.3). On atteint ensuite une phase quasi stationnaire où la diminution du flux est graduelle et presque constante.

Ce colmatage instantané pourrait être expliqué par la tendance des macromolécules organiques en l'occurrence les acides humiques à s'adsorber à la surface et à l'intérieur des pores de la membrane PES [50].

Ce phénomène conduit souvent à une diminution de la section de passage dans les pores de la membrane et, par voie de conséquence, à une augmentation de la résistance hydraulique.

On pourrait dire dans ce cas de figure que le mécanisme prédominant (en termes de résistance au transfert) dans la limitation du flux n'est pas la formation du dépôt.

Ceci s'explique par le fait que le transfert de masse à travers la membrane est contrôlé par la nouvelle perméabilité de la membrane et non pas par celle du dépôt. Autrement dit le dépôt offre une résistance très négligeable par rapport à celle de la membrane après les phénomènes d'adsorption.

Le dépôt est sous forme d'un gel adhérent qui ne s'élimine pas par un simple rinçage. Il a été nécessaire d'effectuer le nettoyage de la membrane colmatée deux à trois fois pour retrouver ses performances initiales, ceci donne une indication sur le caractère irréversible de ce type de colmatage.

Quant à la rétention des acides humiques par la membrane en question, le calcul des %R se fera par le biais de mesures d'absorbance UV à 254 nm avant et après ultrafiltration.

Le tableau (3.2) regroupe les rendements d'élimination des différentes solutions d'acides humiques.

Tableau 3.2 : Pourcentages de réduction (%R) des acides humiques par la membrane d'UF.

Concentration mg/L	UV 254 nm (avant UF)	UV 254 nm (après UF)	%R
10	0,214	0,083	61,21
20	0,437	0,124	71,62
40	0,872	0,22	74,77

D'après les résultats du tableau (3.2), il apparaît que l'UF est une technique qui se prête bien à l'étude du colmatage par la matière organique car elle permet des rétentions autour de 70%. Néanmoins, les mécanismes mis en jeu sont complexes car ce type d'espèces représente des distributions en termes de masse moléculaire et des configurations (formes)

différentes en fonction de certains facteurs, notamment le pH [50], qui a été fixé dans notre cas à pH=6. Ceci conforte également les hypothèses concernant la contribution de mécanismes d'adsorption.

3.3.3. Détermination des indicateurs de colmatage

Afin de mieux se rendre compte du colmatage des membranes, la notion de MFI-UF est introduite.

Cet indicateur est issu de l'exploitation du modèle de la filtration de type gâteau et sa détermination est basée sur la représentation de l'évolution du rapport t/V en fonction de V .

Le MFI correspond à la pente de la zone linéaire du tracé $t/V = f(V)$ (Appendice B) :

$$\frac{t}{V} = (MFI - UF) \times V + b$$

Les MFI-UF sont exprimés en (s/L^2) , ils sont calculés pour les différentes suspensions de bentonite et solutions d'acides humiques.

3.3.3.1. Pouvoir colmatant des suspensions de bentonite

Les données de filtrations des différentes suspensions de bentonite ont permis de représenter l'évolution du rapport t/V en fonction de V et par la suite de déduire la valeur du MFI-UF correspondant.

Il apparaît d'après l'allure des courbes $t/V = f(V)$ pour les différentes suspensions de bentonite (Appendice B) la prédominance d'une phase représentée par une partie linéaire prononcée (R^2 autour de 0,99) traduisant ainsi la filtration sur gâteau. La pente de cette partie linéaire correspond à la valeur du MFI-UF (figure 3.4) [25].

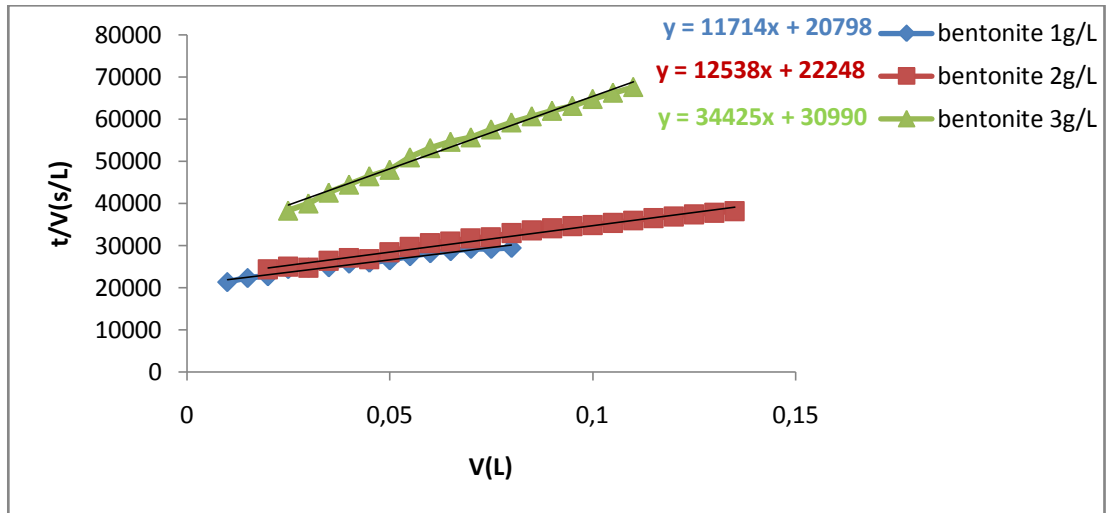


Figure 3.4 : Représentation de t/V en fonction de V ($P=2$ bars) pour des suspensions de bentonite (1, 2, 3 g/L).

Les valeurs du MFI-UF obtenues confortent les observations précédentes, vis-à-vis de la variation du flux de perméat en fonction du temps. En effet, l'accroissement de la concentration occasionne une augmentation du MFI, ce qui est en bon accord avec la théorie de la filtration sur gâteau. Autrement dit, le MFI-UF est proportionnel à la concentration, comme le montre la figure (3.5) [25].

La valeur expérimentale du MFI-UF obtenue pour la concentration de 2g/L ne répond pas au critère de linéarité.

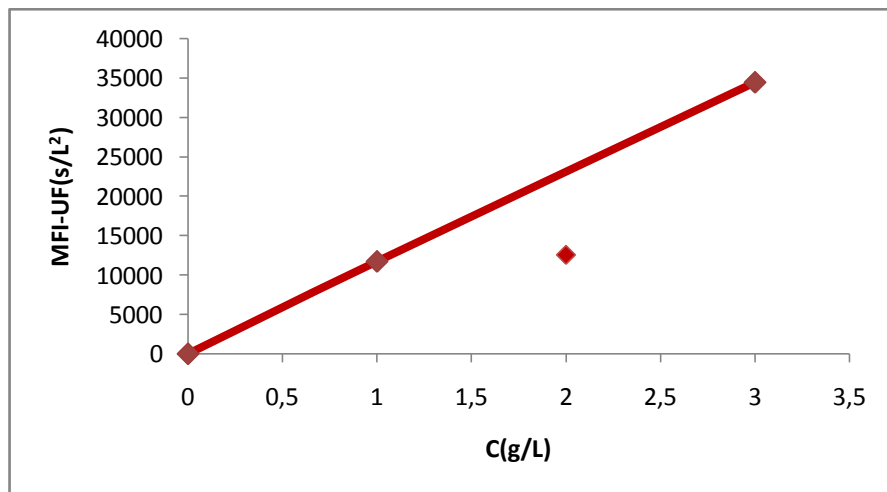


Figure 3.5 : Variation du MFI-UF en fonction de la concentration pour des suspensions de bentonite.

La transformation des données expérimentales de filtration en variables adimensionnelles (t^*/V^*) et V^* (Appendice C) nous permet d'apprécier les valeurs du $MFI-UF_{ad}$ pour chaque concentration (figures (3.6), (3.7) et (3.8)).

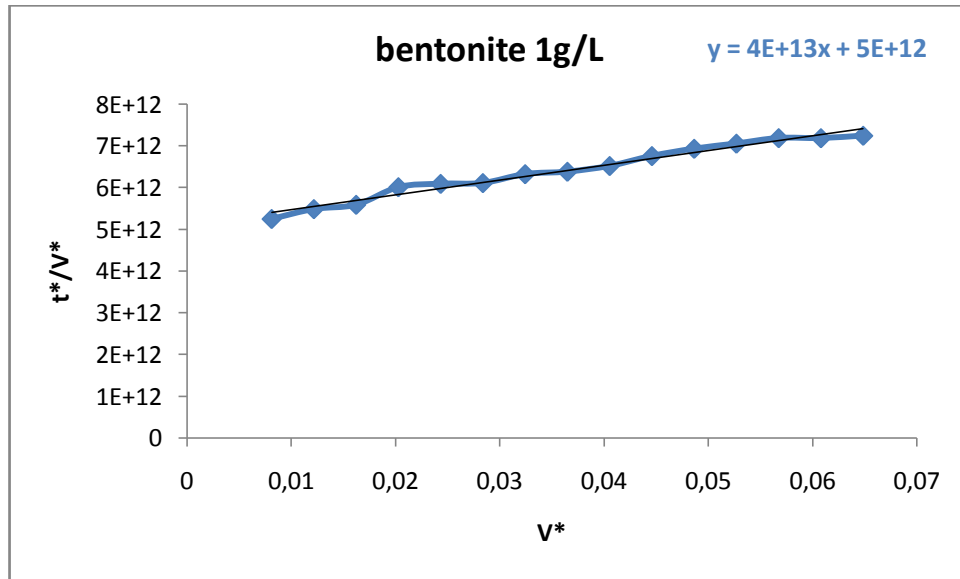


Figure 3.6 : Représentation de t^*/V^* en fonction de V^* ($P=2$ bars) pour une suspension de bentonite 1g/L.

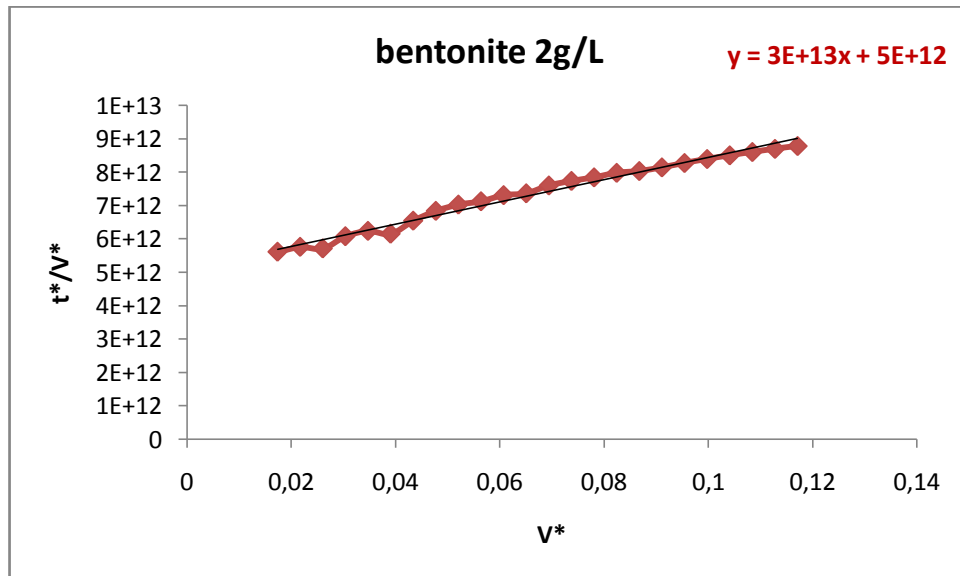


Figure 3.7 : Représentation de t^*/V^* en fonction de V^* ($P=2$ bars) pour une suspension de bentonite 2g/L.

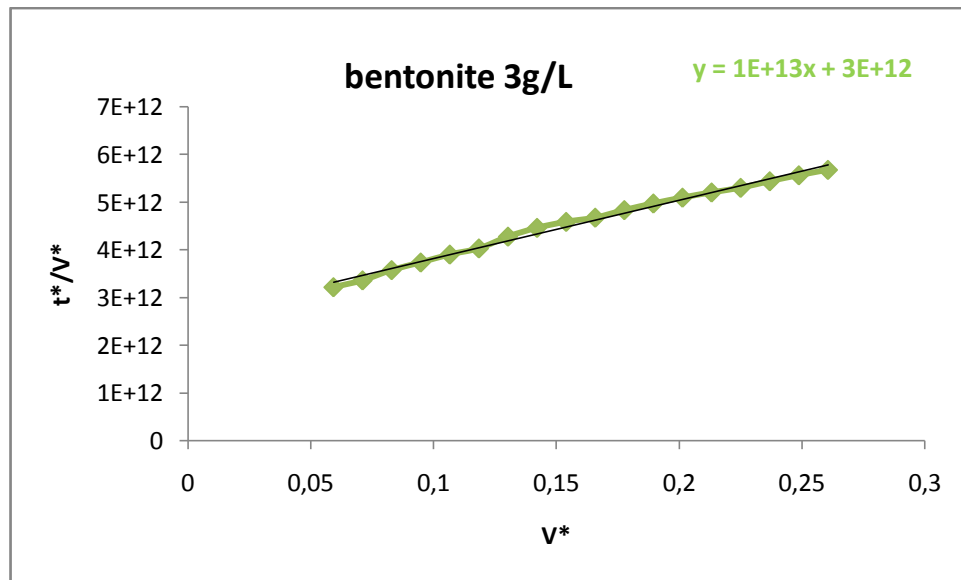


Figure 3.8 : Représentation de t^*/V^* en fonction de V^* ($P=2$ bars) pour une suspension de bentonite 3g/L.

On retrouve la même allure en représentant l'évolution en termes de variables adimensionnelles (t^*/V^* en fonction de V^*) qu'en termes de variables dimensionnelles (t/V en fonction de V).

3.3.3.2. Pouvoir colmatant des solutions d'acides humiques

Dans le cas des acides humiques, l'hypothèse de la filtration sur gâteau traduite par la linéarité de la relation t/V en fonction de V est difficilement appréciable (Appendice B).

Cependant, la meilleure corrélation a été obtenue pour la concentration de 40 mg/L.

Vraisemblablement, les valeurs du MFI-UF obtenues traduisent une surestimation de la part du colmatage correspondant à la formation d'un dépôt [51].

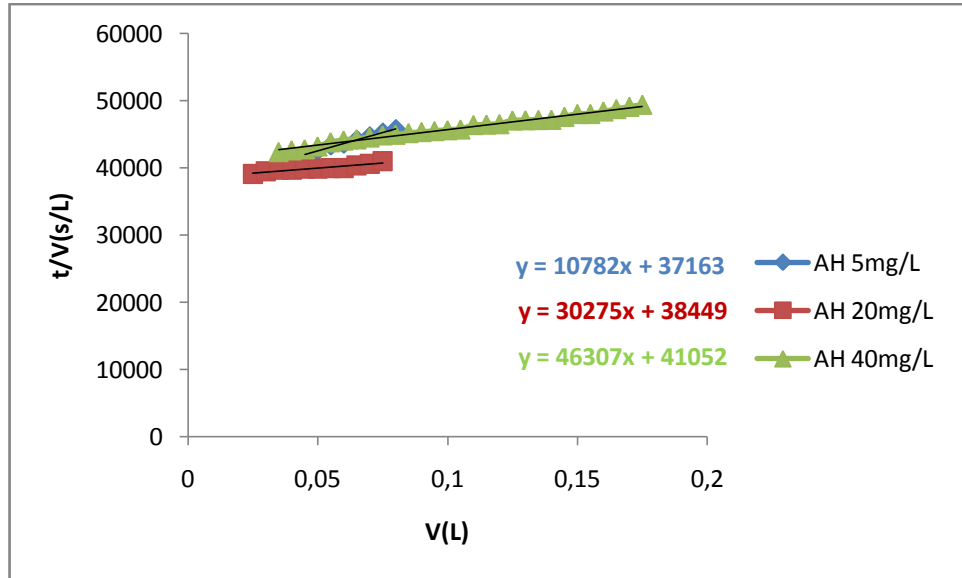


Figure 3.9 : Représentation de t/V en fonction de V ($P=2$ bars) pour des solutions d'acides humiques (5, 20, 40 mg/L).

La linéarité imparfaite de la relation MFI-UF versus C (figure 3.10) est un autre élément qui permet de consolider nos hypothèses concernant la filtration des acides humiques.

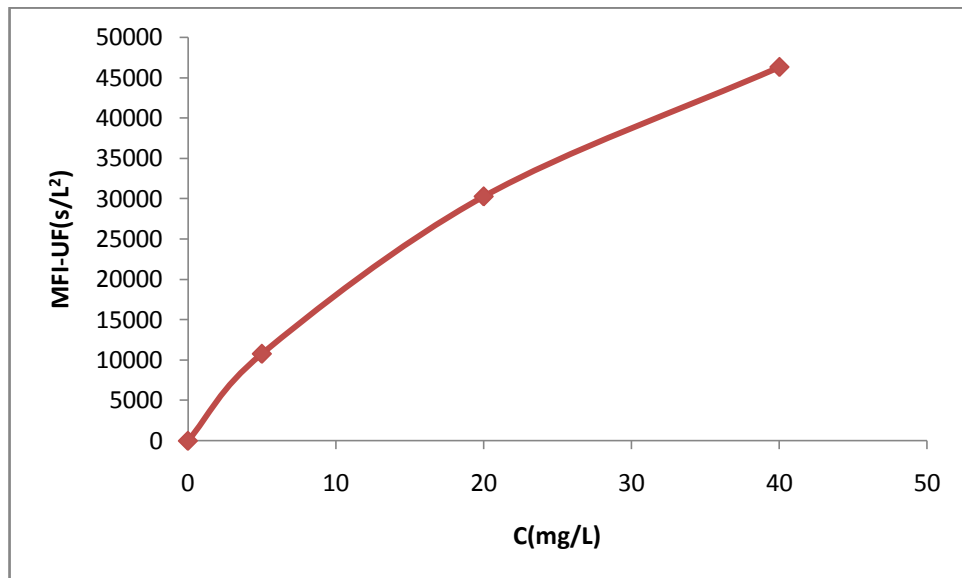


Figure 3.10 : Variation du MFI-UF en fonction de la concentration pour des solutions d'acides humiques.

La transformation des données expérimentales de filtration en variables adimensionnelles (t^*/V^*) et V^* (Appendice C) nous permet d'accéder aux valeurs du $MFI-UF_{ad}$ pour chaque cas (figures (3.11), (3.12) et (3.13)).

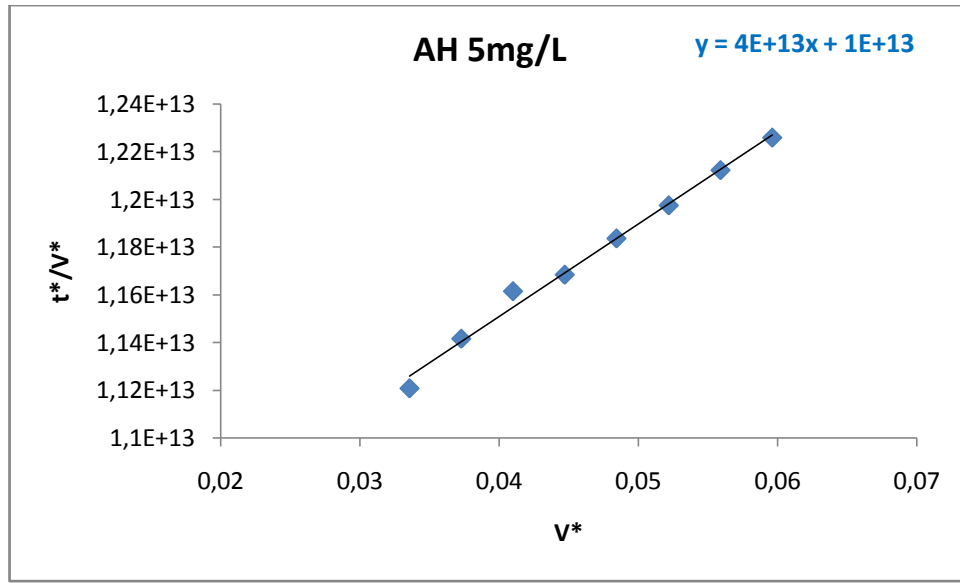


Figure 3.11 : Représentation de t^*/V^* en fonction de V^* (P=2 bars) pour une solution d'AH à 5 mg/L.

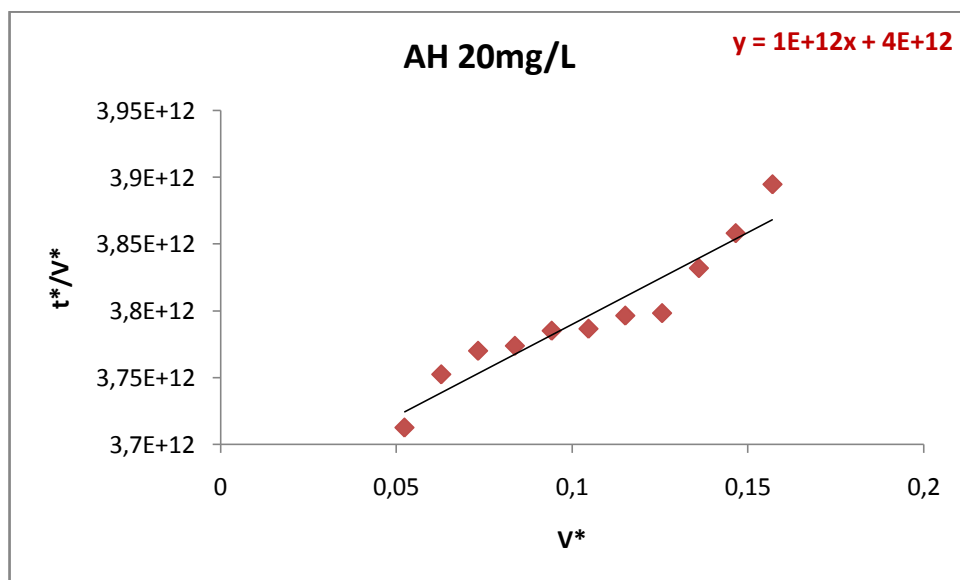


Figure 3.12 : Représentation de t^*/V^* en fonction de V^* (P=2 bars) pour une solution d'AH à 20 mg/L.

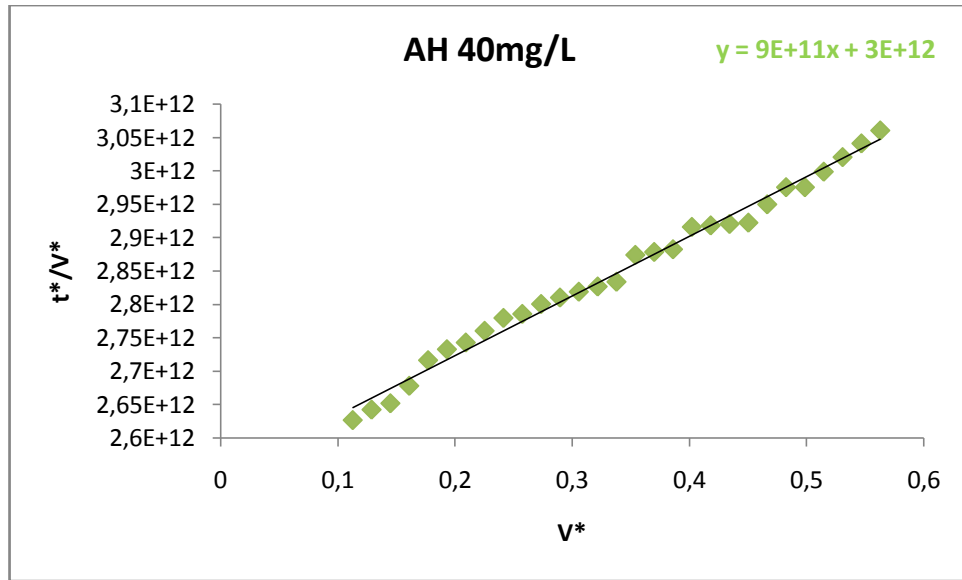


Figure 3.13 : Représentation de t^*/V^* en fonction de V^* (P=2 bars) pour une solution d’AH à 40 mg/L.

Le tableau (3.3) est un tableau récapitulatif regroupant les résultats obtenus lors de la détermination des indicateurs de colmatage.

Tableau 3.3 : Indicateurs de colmatage.

	Bentonite			Acides humiques		
	1g/L	2g/L	3g/L	5mg/L	20mg/L	40mg/L
MFI-UF	11714	12538	34425	10782	30275	46307
MFI-UF_{ad(exp)}	4x10¹³	3x10¹³	10¹³	4x10¹³	10¹²	9x10¹¹
MFI-UF_{ad(cal)}*	3,58x10¹²	3,34x10¹²	1,22x10¹²	3,89x10¹²	1,38x10¹²	9,06x10¹¹

* $MFI-UF_{ad(cal)} = R_m^2 / 2rC$
 $b_{ad(cal)} = 2 \times MFI-UF_{ad(cal)}$
 $b_{cal} = \mu R_m / S \Delta P = 28919 \text{ s/L}$

L’analyse comparative de ces résultats nous permet de faire les constatations suivantes :

Il est à noter que nous sommes également appuyés sur la comparaison des valeurs expérimentales et calculées des ordonnées à l’origine des différentes équations.

- Il apparaît que l'application du modèle de colmatage du type gâteau est plus représentative dans le cas du colmatage minéral (bentonite) de par la linéarité des relations et la conformité des valeurs expérimentales obtenues.
- En revanche, le passage à l'application du modèle adimensionnel a inversé cette représentativité ; les résultats expérimentaux et les valeurs des paramètres adimensionnels obtenus dans le cas des solutions humiques rendent mieux compte de l'application de l'équation adimensionnelle.

La complexité de l'indice de colmatage adimensionnel, du fait qu'il intègre dans son expression la résistance membranaire contrairement au MFI classique, laisse penser qu'il faudrait suivre l'évolution du rapport $R_m^2/2rC$ et ce en ayant le maximum de data en faisant varier ses paramètres, c'est-à-dire en mesurant les indices de colmatage de différents types d'eau sur différentes membranes (différentes échelles). Les résultats obtenus jusqu'à maintenant ($MFI_{ad}=f(rC)$) n'ont pas permis d'avoir une idée claire sur la fiabilité de la démarche. Ainsi, il serait important d'étudier l'évolution du rapport pour différentes membranes (R_m) car on remarque que ce dernier paramètre aurait une importante influence ($MFI_{ad}=f(R_m^2)$).

CONCLUSION

La filtration sur membrane est promise à un bel avenir dans le domaine du traitement des eaux. Mais comme nous avons pu le voir, le frein principal au développement de ces techniques est le colmatage des membranes qui réduit considérablement leur productivité. Il s'agit donc d'un enjeu majeur. Même si de nombreuses études ont été consacrées à ce problème, le colmatage demeure un phénomène complexe et encore partiellement compris.

Des indicateurs de colmatage ont été développés dans le but de prédire le colmatage dans les différentes filières de filtration membranaire. Parmi ces indicateurs, on retrouve le MFI dont l'approche la plus intéressante repose sur l'utilisation de membranes d'UF (MFI-UF). La représentativité de cet indice et sa fiabilité à prédire le colmatage restent discutables, toutefois les professionnels du traitement d'eau sont toujours à la recherche d'outils mieux adaptés à leur problématique.

La présente étude a eu pour objectif le développement d'une nouvelle approche du colmatage et la mise en œuvre d'un indice de colmatage adimensionnel. Le recours à l'indice de colmatage adimensionnel est justifié par la difficulté lors de l'interprétation et de l'exploitation des valeurs du MFI-UF original.

Le travail développé dans ce mémoire est alors basé sur des essais d'ultrafiltration de différentes solutions modèles de bentonite et d'AH sur une membrane en PES en déterminant expérimentalement leurs potentiels de colmatage respectifs en introduisant l'approche adimensionnelle.

Les résultats obtenus pour les différentes suspensions de bentonite sont en bon accord avec la théorie de la filtration sur gâteau. Dans le cas des acides humiques, interviennent également dans le colmatage des membranes des phénomènes d'adsorption et de blocage des pores.

L'analyse comparative des résultats obtenus lors de la détermination des indices de colmatage a permis de faire les constatations suivantes :

- Concernant l'application du modèle de colmatage du type gâteau sous sa forme originale, elle apparaît plus représentative dans le cas du colmatage minéral (bentonite) de par la linéarité des relations et la conformité des valeurs expérimentales obtenues.
- Le passage au modèle adimensionnel a inversé cette tendance ; les résultats expérimentaux obtenus dans le cas des solutions humiques sont plus conformes à l'application de l'équation adimensionnelle.

Les résultats obtenus jusqu'à maintenant n'ont pas permis d'avoir une idée claire sur la fiabilité de la démarche. Ainsi, il serait important d'étudier l'évolution du rapport pour différentes membranes (R_m), car on remarque que ce dernier paramètre aurait une influence considérable sur l'évolution du rapport ($MFI_{ad}=f(R_m^2)$).

Une fois qu'on aura obtenu un maximum de données pour le MFI_{ad} , on pourra y voir plus clair ; l'objectif étant de trouver des intervalles de valeurs du MFI_{ad} correspondant à des types de membranes et de charges.

NOMENCLATURE

A	Perméabilité de la membrane		m
C	Concentration massique à la membrane	g.L^{-1}	kg/m^3
C_b	Concentration en particules de la solution à filtrer	g.L^{-1}	kg/m^3
C_s	Concentration du soluté	g.L^{-1}	kg/m^3
I	Indice de colmatage		m^{-2}
J	Flux volumique	$\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$	m.s^{-1}
L_{P0}	Perméabilité hydraulique au solvant pur	$\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$	$\text{m.s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$
M	Masse molaire d'un soluté		kg/mol
P_{tm}	Pression transmembranaire	bar	Pa
P	Pression appliquée	bar	Pa
ΔP	Perte de charge	bar	Pa
ΔP_0	Pression de référence	bar	Pa
Q	Débit volumétrique	L.h^{-1}	$\text{m}^3.\text{s}^{-1}$
R	Constante universelle du gaz $R=8,314$		$\text{kg m}^2/\text{s}^2.\text{mol K}$
R_m	Résistance hydraulique de la membrane		m^{-1}
R_c	Résistance du gâteau		m^{-1}
R_d	Résistance du dépôt		m^{-1}
R_a	Résistance due à l'adsorption		m^{-1}
R_b	Résistance due au blocage		m^{-1}
R_{totale}	Résistance totale		m^{-1}
S	Aire membranaire		m^2
S_0	Aire de la membrane de référence		m^2
T	Température	$^{\circ}\text{C}$	K
V	Volume	L	m^3
V_f	Volume fictif de Ruth	L	m^3

d_p	Diamètre des particules qui forment le gâteau	m
m_s	Masse totale de solide dans le gâteau	kg
n_p	Nombre de pores par unité de surface	$1/m^2$
r_p	Rayon des pores	m
r_A	Résistance spécifique du gâteau	$m.kg^{-1}$
t	Temps	s
t_{ref}	Temps de référence	s

Indices

p	Perméat
m	Membrane
A	Alimentation

Caractères grecs

Π	Pression osmotique	Pa
$\Delta\Pi$	Gradient de pression osmotique	Pa
μ	Viscosité dynamique du perméat	Pa.s
μ_s	Viscosité du solvant	Pa.s
δ	Epaisseur de la couche active de la membrane	m
α	Résistance spécifique du gâteau	$m.kg^{-1}$
ρ_p	Densité des particules qui forment le gâteau	kg/m^3
ν	Nombre d'ions résultant de la dissociation d'une molécule de sels (pour des solutés non-dissociables $\nu = 1$)	
ε	Porosité du gâteau	
ω	Coefficient de compressibilité	

Abréviations

AH	Acide humique	
CWF	Clean water flux	$L.m^{-2}.h^{-1}$
COT	Carbone organique total	$mg.L^{-1}$
COD	Carbone organique dissous	$mg.L^{-1}$
CFS-MFI _{UF}	Crossflow sampler-modified fouling index ultrafiltration	$s.L^{-2}$
DEF	Dead End Flow	
ED	Electrodialyse	
FDR	Flux decline rate	
FI	Fouling index	
MF	Microfiltration	
MM	Masse moléculaire	Da
MWCO	Molecular weight cut-off	
MON	Matière organique naturelle	
MFI	Modified fouling index	$s.L^{-2}$
MFI-UF	Modified fouling index-Ultrafiltration	$s.L^{-2}$
MFI-UF _{const.flux}	Modified fouling index-Ultrafiltration à flux constant	$s.L^{-2}$
NF	Nanofiltration	
NF-MFI	Nanofiltration- Modified fouling index	$s.L^{-2}$
NMWL	Nominal molecular weight limit	
OI	Osmose inverse	
PS	Polysulfone	
PES	Polyethersulfone	
PAN	Polyacrylonitrile	
PTM	Pression transmembranaire	Pa
RL	Rétrolavages	
SDI	Silt density index	
SC	Seuil de coupure	
TR	Taux de rétention	

THM	Trihalométhanes
T.F.F/C.F.F	Tangential Flow Filtration/Cross Flow Filtration
UF	Ultrafiltration
UV	Absorption Ultra violet

APPENDICE A
ETUDE DE PERMEABILITE

t : temps d'UF (s)

V : Volume de perméat prélevé (ml)

J : flux de perméat ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$)

P : Pression appliquée (bar)

S = 28,7 cm^2

Tableau A.1 : Flux à l'eau bidistillée pour différentes valeurs de pression appliquée

P	V	t	J
1	2	112	22,40
1,5	2	81	30,97
2	2	58	43,25
2,5	2	45	55,75
3	2	35	71,68

APPENDICE B
GRAPHIQUES t/V VERSUS V ET TABLEAUX

- Bentonite 1g/L

Tableau B.1 : Données d'UF (P=2bar)-Bentonite 1g/L.

V(L)	t(sec)	t/V(s/L)	J (L/m ² h)
0,005	91	18240	42,91
0,01	213	21360	42,90
0,015	334	22320	42,57
0,02	454	22740	42,30
0,025	611	24456	42,29
0,03	743	24780	41,93
0,035	870	24857,1429	41,55
0,04	1029	25725	41,20
0,045	1168	25960	41,16
0,05	1326	26520	41,09
0,055	1512	27490,9091	41,04
0,06	1692	28200	41,03
0,065	1865	28698,4615	40,79
0,07	2046	29237,1429	40,60
0,075	2192	29232	40,59
0,08	2357	29467,5	40,57
0,085	2520	29654,1176	40,33
0,09	2669	29660	40,23
0,095	2842	29917,8947	40,07
0,1	3018	30186	40,04
0,105	3244	30897,1429	39,62
0,11	3429	31178,1818	39,32
0,115	3600	31304,3478	38,76
0,12	3708	30900	38,30
0,125	3816	30528	37,89
0,13	3958	30447,6923	37,50
0,135	4127	30573,3333	37,28
0,14	4266	30475,7143	36,74
0,145	4431	30562,7586	36,38
0,15	4612	30752	36,28
0,155	4792	30921,2903	36,19
0,16	4976	31102,5	36,11
0,165	5168	31323,6364	36,04
0,17	5382	31662,3529	35,98
0,175	5583	31902,8571	35,93
0,18	5825	32363,3333	35,89
0,185	6058	32750,2703	35,86
0,19	6289	33104,2105	35,84
0,195	6523	33452,3077	35,83
0,2	6729	33648	35,82
0,205	6999	34144,3902	35,82
0,21	7240	34480	35,80

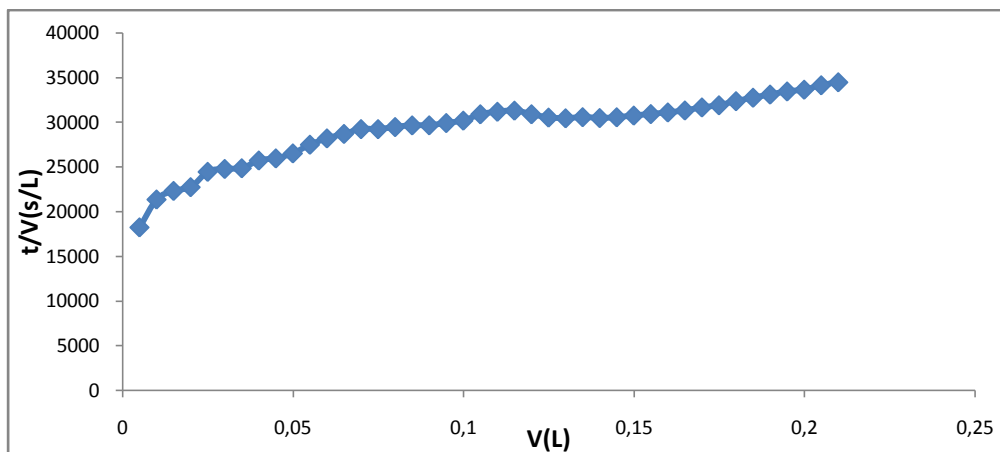


Figure B.1 : Représentation de t/V en fonction de V ($P=2$ bars)-Bentonite 1g/L.

- Bentonite 2 g/L

Tableau B.2 : Données d'UF ($P=2$ bar)-Bentonite 2g/L.

V(L)	t(sec)	t/V(s/L)	J (L/m ² h)
0,005	121	24200	42,17
0,01	243	24300	41,04
0,015	368	24533,3333	40,46
0,02	488	24400	39,44
0,025	626	25040	39,15
0,03	745	24833,3333	37,94
0,035	925	26428,5714	37,27
0,04	1085	27125	36,76
0,045	1204	26755,5556	36,13
0,05	1423	28460	35,89
0,055	1636	29745,4545	35,40
0,06	1834	30566,6667	34,84
0,065	2015	31000	34,34
0,07	2226	31800	33,90
0,075	2403	32040	33,50
0,08	2645	33062,5	33,14
0,085	2861	33658,8235	32,82
0,09	3071	34122,2222	32,52
0,095	3298	34715,7895	31,58
0,1	3495	34950	31,05
0,105	3720	35428,5714	30,86
0,11	3960	36000	30,69
0,115	4200	36521,7391	30,26
0,12	4440	37000	29,37
0,125	4680	37440	29,27
0,13	4920	37846,1538	29,18
0,135	5160	38222,2222	29,10
0,14	5400	38571,4286	29,03
0,145	5760	39724,1379	28,97
0,15	6060	40400	28,92
0,155	6300	40645,1613	28,88
0,16	6540	40875	28,85
0,165	6840	41454,5455	28,83

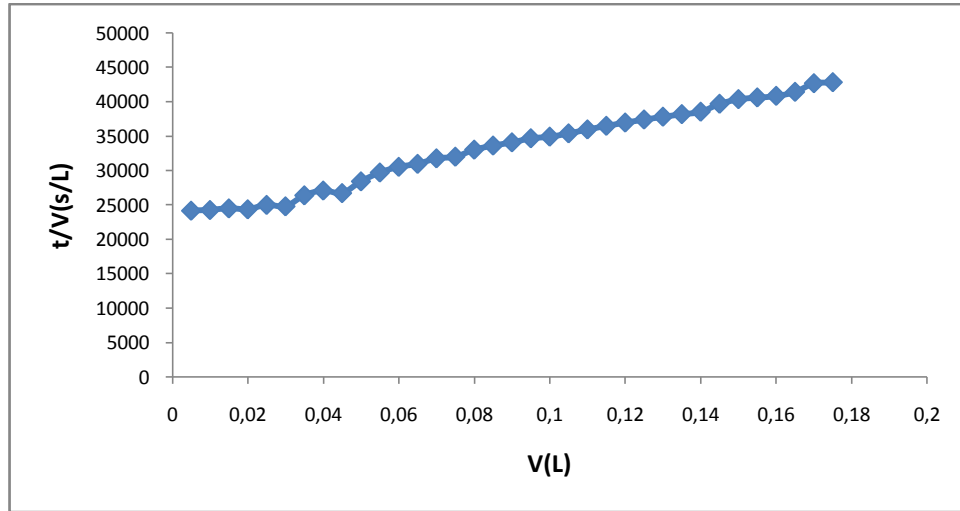


Figure B.2 : Représentation de t/V en fonction de V ($P=2$ bars)-Bentonite 2 g/L.

- Bentonite 3 g/L

Tableau B.3 : Données d'UF ($P=2$ bar)-Bentonite 3g/L.

V(L)	t(sec)	t/V(s/L)	J (L/m ² h)
0,005	151	30200	41,53
0,01	308	30800	40,73
0,015	492	32800	38,24
0,02	708	35400	35,43
0,025	959	38360	32,70
0,03	1202	40066,6667	31,31
0,035	1492	42628,5714	29,42
0,04	1781	44525	28,17
0,045	2093	46511,1111	26,97
0,05	2402	48040	26,11
0,055	2804	50981,8182	24,60
0,06	3190	53166,6667	23,59
0,065	3553	54661,5385	22,95
0,07	3900	55714,2857	22,51
0,075	4320	57600	21,78
0,08	4740	59250	21,17
0,085	5160	60705,8824	20,66
0,09	5580	62000	20,23
0,095	6000	63157,8947	19,86
0,1	6480	64800	19,36
0,105	6960	66285,7143	18,92
0,11	7440	67636,3636	18,54

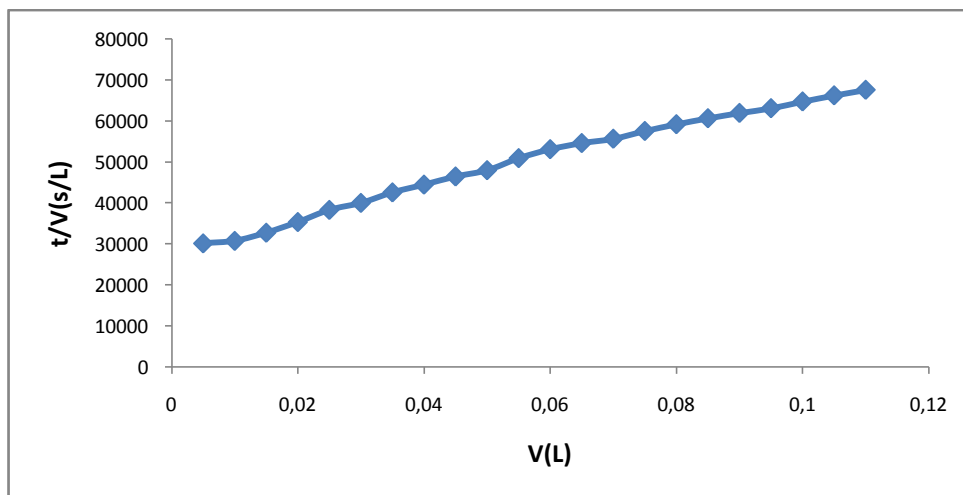


Figure B.3 : Représentation de t/V en fonction de V ($P=2$ bars)-Bentonite 3 g/L.

- AH 5 mg/L

Tableau B.4 : Données d'UF ($P=2$ bar)-AH 5mg/L.

V(L)	t(sec)	t/V(s/L)	J (L/m ² h)
0,01	220	22000	36,89
0,015	445	29666,6667	34,12
0,02	680	34000	32,55
0,025	919	36760	31,78
0,03	1156	38533,3333	30,65
0,035	1382	39485,7143	29,99
0,04	1637	40925	29,44
0,045	1882	41822,2222	28,94
0,05	2130	42600	28,77
0,055	2384	43345,4545	28,40
0,06	2616	43600	28,07
0,065	2871	44169,2308	27,73
0,07	3128	44685,7143	27,42
0,075	3393	45240	27,34
0,08	3660	45750	27,27
0,085	3900	45882,3529	27,21
0,09	4140	46000	26,80
0,095	4380	46105,2632	26,45
0,1	4680	46800	26,43
0,105	4980	47428,5714	26,42
0,11	5220	47454,5455	26,13
0,115	5460	47478,2609	25,87
0,12	5760	48000	25,88
0,125	6060	48480	25,89
0,13	6300	48461,5385	25,67
0,135	6540	48444,4444	
0,14	6840	48857,1429	

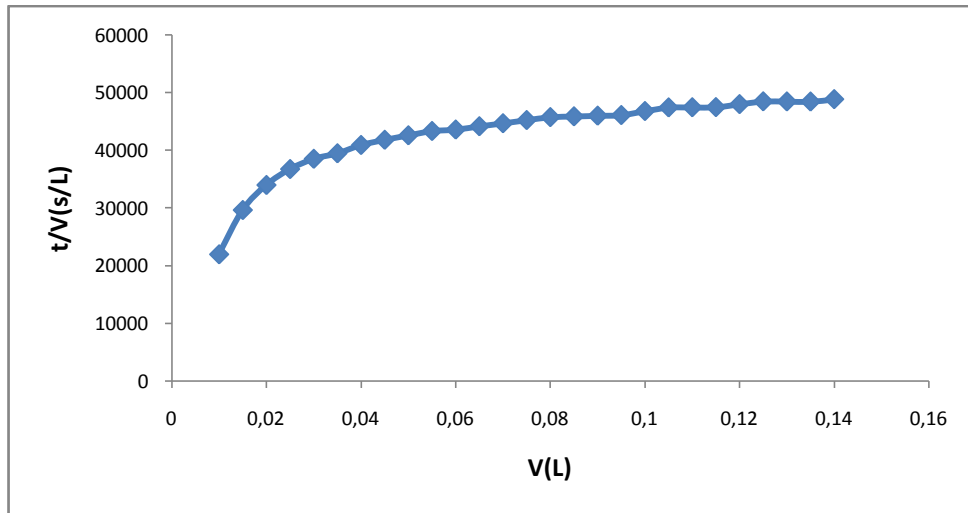


Figure B.4 : Représentation de t/V en fonction de V ($P=2$ bars)-AH 5 mg/L.

- AH 20 mg/L

Tableau B.5 : Données d'UF ($P=2$ bar)-AH 20mg/L.

V(L)	t(sec)	t/V(s/L)	J (L/m ² h)
0,005	167	33400	37,55
0,01	369	36900	33,99
0,015	572	38133,3333	32,89
0,02	772	38600	32,50
0,025	977	39080	32,10
0,03	1185	39500	31,76
0,035	1389	39685,7143	31,61
0,04	1589	39725	31,58
0,045	1793	39844,4444	31,48
0,05	1993	39860	31,47
0,055	2198	39963,6364	31,39
0,06	2399	39983,3333	31,37
0,065	2622	40338,4615	31,09
0,07	2843	40614,2857	30,88
0,075	3075	41000	30,59
0,08	3334	41675	30,10
0,085	3538	41623,5294	30,13
0,09	3840	42666,6667	29,40
0,095	4260	44842,1053	27,97
0,1	4620	46200	27,15

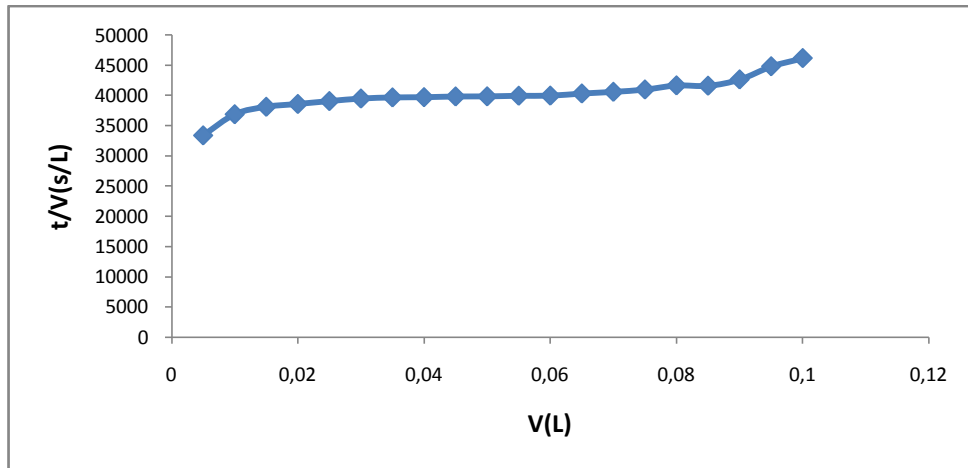


Figure B.5 : Représentation de t/V en fonction de V (P=2 bars)-AH 20 mg/L.

- AH 40 mg/L

Tableau B.6 : Données d'UF (P=2bar)-AH 40mg/L.

V(L)	t(sec)	t/V(s/L)	J (L/m ² h)
0,005	180	36000	34,84
0,01	375	37500	33,45
0,015	595	39666,6667	31,62
0,02	815	40750	30,78
0,025	1032	41280	30,39
0,03	1255	41833,3333	29,98
0,035	1483	42371,4286	29,60
0,04	1705	42625	29,43
0,045	1925	42777,7778	29,32
0,05	2160	43200	29,04
0,055	2410	43818,1818	28,63
0,06	2645	44083,3333	28,45
0,065	2876	44246,1538	28,35
0,07	3117	44528,5714	28,17
0,075	3363	44840	27,97
0,08	3595	44937,5	27,91
0,085	3840	45176,4706	27,76
0,09	4080	45333,3333	27,67
0,095	4320	45473,6842	27,58
0,1	4560	45600	27,51
0,105	4800	45714,2857	27,44
0,11	5100	46363,6364	27,05
0,115	5340	46434,7826	27,01
0,12	5580	46500	26,97
0,125	5880	47040	26,66
0,13	6120	47076,9231	26,64
0,135	6360	47111,1111	26,62
0,14	6600	47142,8571	26,61
0,145	6900	47586,2069	26,36
0,15	7200	48000	26,13
0,155	7440	48000	26,13
0,16	7740	48375	25,93
0,165	8040	48727,2727	25,74

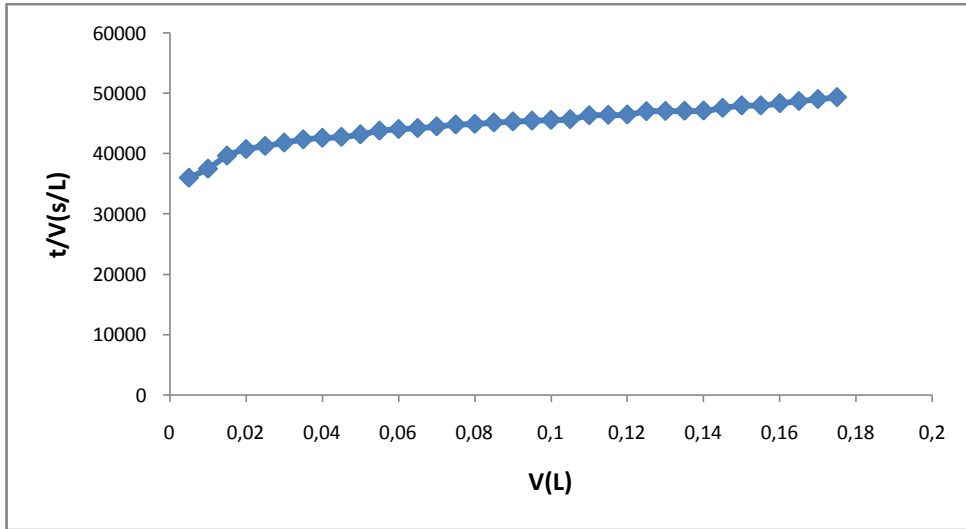


Figure B.6 : Représentation de t/V en fonction de V ($P=2$ bars)-AH 40 mg/L.

APPENDICE C
VARIABLES ADIMENSIONNELLES

$$S=28,7 \text{ cm}^2$$

$$\mu=10^{-3} \text{ Pa.s}$$

$$P=2 \text{ bar}$$

$$J_0=43,25 \text{ L/m}^2\text{h}$$

$$R_m=1,66 * 10^{13} \text{ m}^{-1}$$

- Bentonite 1g/L

$$\text{MFI}=11714 \text{ s/L}^2$$

$$b= 20798 \text{ s/L}$$

$$I=3,86*10^{13} \text{ m}^{-2}$$

$$V_f=1,234 \text{ L}$$

$$t_{\text{ref}}=5,01*10^{-9} \text{ s}$$

$$V_f/t_{\text{ref}}=0,246*10^9 \text{ L/s}$$

Tableau C.1 : Variables adimensionnelles-Bentonite 1g/L.

V	t/V	V*	t*/V*
0,01	21360	0,00810373	5,25456E+12
0,015	22320	0,01215559	5,49072E+12
0,02	22740	0,01620746	5,59404E+12
0,025	24456	0,02025932	6,01618E+12
0,03	24780	0,02431118	6,09588E+12
0,035	24857,1429	0,02836305	6,11486E+12
0,04	25725	0,03241491	6,32835E+12
0,045	25960	0,03646677	6,38616E+12
0,05	26520	0,04051864	6,52392E+12
0,055	27490,9091	0,0445705	6,76276E+12
0,06	28200	0,04862237	6,9372E+12
0,065	28698,4615	0,05267423	7,05982E+12
0,07	29237,1429	0,05672609	7,19234E+12
0,075	29232	0,06077796	7,19107E+12
0,08	29467,5	0,06482982	7,24901E+12

- Bentonite 2g/L

$$\text{MFI}=12538 \text{ s/L}^2$$

$$b=22248 \text{ s/L}$$

$$I=4,13 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$$

$$V_f=1,153 \text{ L}$$

$$t_{\text{ref}}=5,01 \cdot 10^{-9} \text{ s}$$

$$V_f/t_{\text{ref}}=0,230 \cdot 10^9 \text{ L/s}$$

Tableau C.2 : Variables adimensionnelles-Bentonite 2 g/L.

V	t/V	V*	t*/V*
0,02	24400	0,01734605	5,612E+12
0,025	25040	0,02168257	5,7592E+12
0,03	24833,3333	0,02601908	5,7117E+12
0,035	26428,5714	0,03035559	6,0786E+12
0,04	27125	0,03469211	6,2388E+12
0,045	26755,5556	0,03902862	6,1538E+12
0,05	28460	0,04336513	6,5458E+12
0,055	29745,4545	0,04770165	6,8415E+12
0,06	30566,6667	0,05203816	7,0303E+12
0,065	31000	0,05637467	7,13E+12
0,07	31800	0,06071119	7,314E+12
0,075	32040	0,0650477	7,3692E+12
0,08	33062,5	0,06938422	7,6044E+12
0,085	33658,8235	0,07372073	7,7415E+12
0,09	34122,2222	0,07805724	7,8481E+12
0,095	34715,7895	0,08239376	7,9846E+12
0,1	34950	0,08673027	8,0385E+12
0,105	35428,5714	0,09106678	8,1486E+12
0,11	36000	0,0954033	8,28E+12
0,115	36521,7391	0,09973981	8,4E+12
0,12	37000	0,10407632	8,51E+12
0,125	37440	0,10841284	8,6112E+12
0,13	37846,1538	0,11274935	8,7046E+12
0,135	38222,2222	0,11708586	8,7911E+12

- Bentonite 3g/L

$$\text{MFI}=34425 \text{ s/L}^2$$

$$b=30990 \text{ s/L}$$

$$I=1,13 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$$

$$V_f=0,422 \text{ L}$$

$$t_{\text{ref}}=5,01 \cdot 10^{-9} \text{ s}$$

$$V_f/t_{\text{ref}}=0,084 \cdot 10^9 \text{ L/s}$$

Tableau C.3 : Variables adimensionnelles-Bentonite 3 g/L.

V	t/V	V*	t*/V*
0,025	38360	0,05924171	3,22224E+12
0,03	40066,6667	0,07109005	3,3656E+12
0,035	42628,5714	0,08293839	3,5808E+12
0,04	44525	0,09478673	3,7401E+12
0,045	46511,1111	0,10663507	3,90693E+12
0,05	48040	0,11848341	4,03536E+12
0,055	50981,8182	0,13033175	4,28247E+12
0,06	53166,6667	0,14218009	4,466E+12
0,065	54661,5385	0,15402844	4,59157E+12
0,07	55714,2857	0,16587678	4,68E+12
0,075	57600	0,17772512	4,8384E+12
0,08	59250	0,18957346	4,977E+12
0,085	60705,8824	0,2014218	5,09929E+12
0,09	62000	0,21327014	5,208E+12
0,095	63157,8947	0,22511848	5,30526E+12
0,1	64800	0,23696682	5,4432E+12
0,105	66285,7143	0,24881517	5,568E+12
0,11	67636,3636	0,26066351	5,68145E+12

- AH 5mg/L

$$\text{MFI}=10782 \text{ s/L}^2$$

$$b=37163 \text{ s/L}$$

$$I=3,55 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$$

$$V_f=1,342 \text{ L}$$

$$t_{\text{ref}}=5,01 \cdot 10^{-9} \text{ s}$$

$$V_f/t_{\text{ref}}=0,268 \cdot 10^9 \text{ L/s}$$

Tableau C.4 : Variables adimensionnelles-AH 5 mg/L.

V	t/V	V*	t*/V*
0,045	41822,2222	0,03353204	1,12084E+13
0,05	42600	0,03725782	1,14168E+13
0,055	43345,4545	0,04098361	1,16166E+13
0,06	43600	0,04470939	1,16848E+13
0,065	44169,2308	0,04843517	1,18374E+13
0,07	44685,7143	0,05216095	1,19758E+13
0,075	45240	0,05588674	1,21243E+13
0,08	45750	0,05961252	1,2261E+13

- AH 20 mg/L

$$MFI=30275 \text{ s/L}^2$$

$$b=38449 \text{ s/L}$$

$$I=9,97*10^{13} \text{ m}^{-2}$$

$$V_f=0,478 \text{ L}$$

$$t_{ref}=5,01*10^{-9} \text{ s}$$

$$V_f/t_{ref}=0,095*10^9 \text{ L/s}$$

Tableau C.5 : Variables adimensionnelles-AH 20 mg/L.

V	t/V	V*	t*/V*
0,025	39080	0,05230126	3,7126E+12
0,03	39500	0,06276151	3,7525E+12
0,035	39685,7143	0,07322176	3,77014E+12
0,04	39725	0,08368201	3,77388E+12
0,045	39844,4444	0,09414226	3,78522E+12
0,05	39860	0,10460251	3,7867E+12
0,055	39963,6364	0,11506276	3,79655E+12
0,06	39983,3333	0,12552301	3,79842E+12
0,065	40338,4615	0,13598326	3,83215E+12
0,07	40614,2857	0,14644351	3,85836E+12
0,075	41000	0,15690377	3,895E+12

- AH 40 mg/L

$$MFI=46307 \text{ s/L}^2$$

$$b=41052 \text{ s/L}$$

$$I=1,53*10^{14} \text{ m}^{-2}$$

$$V_f=0,311 \text{ L}$$

$$t_{ref}=5,01*10^{-9} \text{ s}$$

$$V_f/t_{ref}=0,062*10^9 \text{ L/s}$$

Tableau C.6 : Variables adimensionnelles-AH 40 mg/L.

V	t/V	V*	t*/V*
0,035	42371,4286	0,11254019	2,62703E+12
0,04	42625	0,12861736	2,64275E+12
0,045	42777,7778	0,14469453	2,65222E+12
0,05	43200	0,1607717	2,6784E+12
0,055	43818,1818	0,17684887	2,71673E+12
0,06	44083,3333	0,19292605	2,73317E+12
0,065	44246,1538	0,20900322	2,74326E+12
0,07	44528,5714	0,22508039	2,76077E+12
0,075	44840	0,24115756	2,78008E+12
0,08	44937,5	0,25723473	2,78613E+12
0,085	45176,4706	0,2733119	2,80094E+12
0,09	45333,3333	0,28938907	2,81067E+12
0,095	45473,6842	0,30546624	2,81937E+12
0,1	45600	0,32154341	2,8272E+12
0,105	45714,2857	0,33762058	2,83429E+12
0,11	46363,6364	0,35369775	2,87455E+12
0,115	46434,7826	0,36977492	2,87896E+12
0,12	46500	0,38585209	2,883E+12
0,125	47040	0,40192926	2,91648E+12
0,13	47076,9231	0,41800643	2,91877E+12
0,135	47111,1111	0,4340836	2,92089E+12
0,14	47142,8571	0,45016077	2,92286E+12
0,145	47586,2069	0,46623794	2,95034E+12
0,15	48000	0,48231511	2,976E+12
0,155	48000	0,49839228	2,976E+12
0,16	48375	0,51446945	2,99925E+12
0,165	48727,2727	0,53054662	3,02109E+12
0,17	49058,8235	0,54662379	3,04165E+12
0,175	49371,4286	0,56270096	3,06103E+12

APPENDICE D
COURBE D'ETALONNAGE DES ACIDES HUMIQUES

$\lambda = 254 \text{ nm}$

pH=6

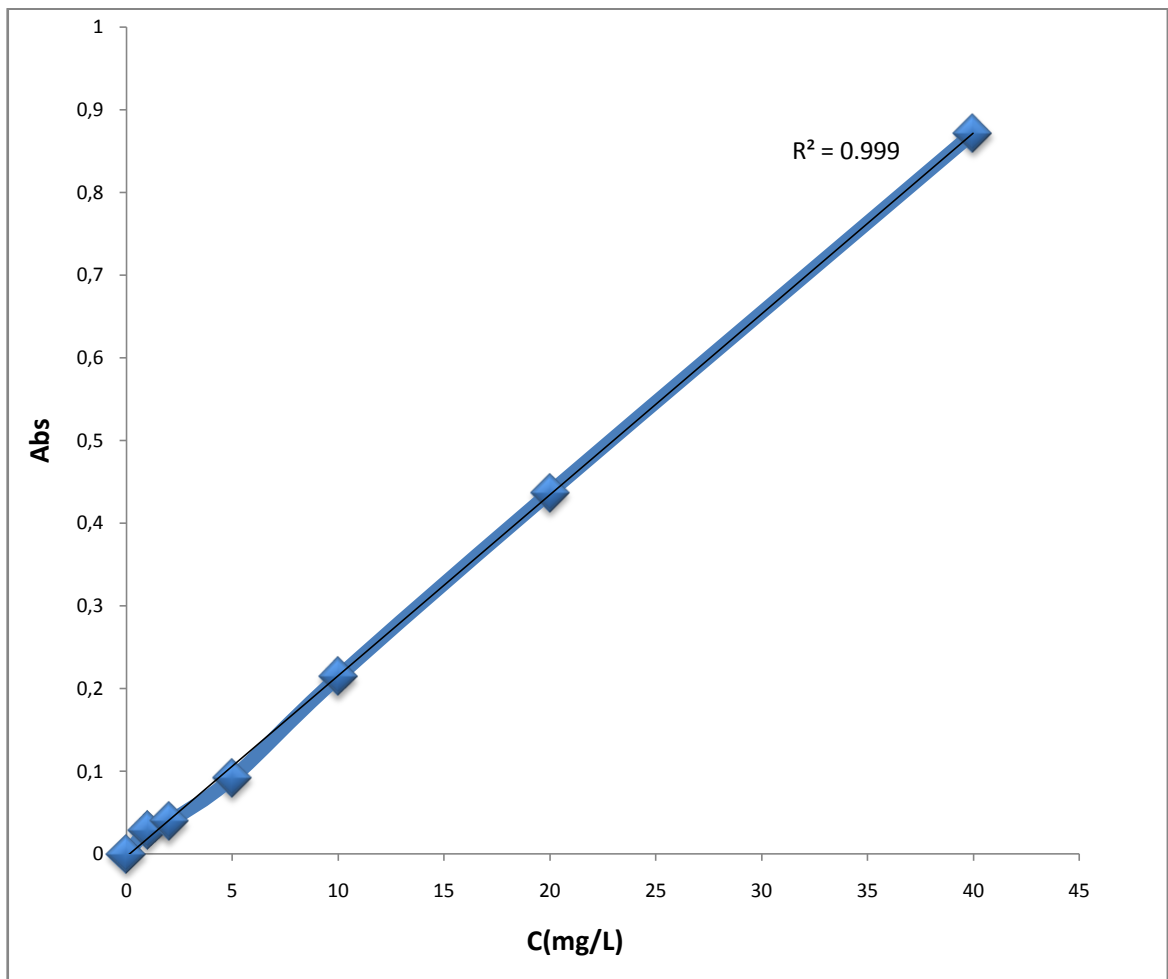


Figure D.1 : Courbe d'étalonnage des acides humiques- pH=6.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Bessiere, Y., Filtration frontale sur membrane : mise en évidence du volume filtré critique pour l'anticipation et le contrôle du colmatage, thèse de l'Université Paul Sabatier-Toulouse III, (2005).
- [2] Tamas, A.P., Etude comparée du colmatage en nanofiltration et en ultrafiltration d'eau de surface, Mémoire de l'Université Laval du Québec, (Octobre 2004).
- [3] Causserand, C., Filtration membranaire (OI, NF, UF) - Caractérisation des membranes, Techniques de l'ingénieur, Référence J2792, (Juin 2006).
- [4] Mesli, C., Prétraitement de l'eau de mer par ultrafiltration, Mémoire de magister USDB, (2010).
- [5] Desclaux, S., Remigy, J.C., Filtration membranaire (OI, NF, UF) - Présentation des membranes et modules, Techniques de l'ingénieur, Référence J2791, (Mars 2007).
- [6] Berland, J.M., Juery, C., Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau, Document technique FNDAE (fonds national pour le développement des adductions d'eau), n°14, (Décembre 2002).
- [7] Aimar, P., Bacchin, P., Maurel A., Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT) - Aspects théoriques : perméabilité et sélectivité, Techniques de l'ingénieur, Référence J2790, (Août 2010).
- [8] Hong, S., Elimelech, M., Chemical and physical aspects of natural organic matter (MON) fouling of nanofiltration membranes, Journal of membrane science, 132 (1997) 159-181.
- [9] Zaamouche, R., Modélisation basée sur le concept hydrodynamique de la couche formée sur la surface d'une membrane d'ultrafiltration, thèse de l'Université de Batna.
- [10] Belfort, G., Davis, R. H., Zydney, A. L., The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration, Journal of Membrane Science, 96 (1994) 1-58.
- [11] Espinasse, B., approche théorique et expérimentale de la filtration tangentielle de colloïdes : flux critique et colmatage, Thèse de doctorat de l'Université Paul Sabatier-Toulouse III, (2003).
- [12] Chellam, S., Jacangelo, J.G., Existence of Critical Recovery and Impacts of Operational Mode on Potable Water Microfiltration, Journal of Environmental Engineering, 124 (12) (1998) 1211-1219.
- [13] Defrance, L., Jaffrin, M.Y., Comparison between filtrations at fixed transmembrane pressure and fixed permeate flux: application to a membrane bioreactor used for wastewater treatment, Journal of Membrane Science, 152 (1999) 203-210.
- [14] Field, R.W., WU, D., Howell, J.A, Gupta, B.B., Critical flux concept for microfiltration fouling, Journal of Membrane Science, 100 (1995) 259-272.

- [15] Metsämuuronen, S., Howell, J., Nyströma, M., Critical flux in ultrafiltration of myoglobin and baker's yeast, *Journal of Membrane Science*, 196 (2002) 13–25.
- [16] Wetterau, G. E., Clark, M. M., Anselme, C., A dynamic model for predicting fouling effects during the ultrafiltration of a groundwater, *Journal of Membrane Science*, 109 (1996) 185-204.
- [17] Tansakul, C., Procédés hybrides à membranes pour le prétraitement d'eau de mer avant dessalement par osmose inverse, Thèse INSA Toulouse, (Novembre 2009).
- [18] Alfa Arzate, Revue de littérature-Procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire, ACER, (Mai 2008).
- [19] Khirani, S., Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation, Thèse de doctorat INSA Toulouse, (Mai 2007).
- [20] Childress Amy E., Deshmukh Shivaji S., Effect of humic substances and anionic surfactants on the surface charge and performance of reverse osmosis membranes, *Desalination*, 118 (1998) 167-174.
- [21] Jaffrin, M.Y., Ding, L.H., Couvreur, Ch., Khari, P., Effect of ethanol on ultrafiltration of bovine albumin solutions with organic membranes, *Journal of Membrane Science*, 124 (1997) 233-241.
- [22] Schippers, **J.C.**, Verdouw, **J.**, The modified fouling index, a method of determining the fouling characteristics of water, *Desalination*, 32 (1980) 137-148.
- [23] Boerlage, S.F.E., Kennedy, M.D., Aniye, M.P., Abogrean, E.M., El-Hodali, D.E.Y., Tarawneh, Z.S., Schippers, J.C., Modified Fouling Index_{ultrafiltration} to compare pretreatment processes of reverse osmosis feedwater, *Desalination*, 131 (2000) 201-214.
- [24] Boerlage, **S.F.E.**, Kennedy, **M.D.**, Dickson, **M.R.**, El-Hodali, **D.E.Y.**, Schippers, **J.C.**, The modified fouling index using ultrafiltration membranes (MFI-UF): characterisation, filtration mechanisms and proposed reference membrane, *Journal of Membrane Science*, 197(2002)1-21.
- [25] Boerlage, S.F.E., Kennedy, M.D., Aniye, M.P., Abogrean, E.M., Tarawneh, Z.S., Schippers, J.C., The MFI-UF as a water quality test and monitor, *Journal of Membrane Science*, 211 (2003) 271-289.
- [26] Boerlage, S.F.E., Kennedy, M.D., Aniye, M.P., Schippers, J.C., Applications of the MFI-UF to measure and predict particulate fouling in RO systems, *Journal of Membrane Science*, 220(2003)97-116.
- [27] Tang, C.Y., Chong, T.H., Fane, A.G., Colloidal interactions and fouling of NF and RO membranes: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 164 (2011) 126–143.
- [28] Mihoubi, D., Déshydratation d'argiles par compression et séchage-Aspects de modélisation et de simulation, Thèse de l'Université de Pau et des pays de l'Adour, (Octobre 2004).
- [29] Couturier, S., Etude de la déshydratation mécanique assistée thermiquement, Thèse de l'Université Bordeaux I, (Septembre 2002).

- [30] Boerlage, S.F.E., Kennedy, M., Tarawneh, Z., De Faber, R., Schippers, J.C., Development of the MFI-UF in constant flux filtration, *Desalination*, 161 (2004) 103-113.
- [31] Roorda, J.H., van der Graaf, J.H.J.M., SUR test used for optimisation of membrane filtration plants treating waste water effluents, *Desalination*, 179 (2005) 131-150.
- [32] Brauns, E., Van Hoof, E., Molenberghs, B., Dotremont, C., Doyen, W., Leysen, R., A new method of measuring and presenting the membrane fouling potential, *Desalination*, 150 (2002) 31-43.
- [33] Khirani, S., Ben Aim, R., Manero, M.H., Improving the measurement of the Modified Fouling Index using nanofiltration membranes (NF-MFI), *Desalination*, 191 (2006) 1-7.
- [34] Choi, J.S., Hwanga, T.M., Leea, S., Hong, S., A systematic approach to determine the fouling index for a RO/NF membrane process, *Desalination*, 238 (2009) 117-127.
- [35] Yu, Y., Lee, S., Hong, K., Hong, S., Evaluation of membrane fouling potential by multiple membrane array system (MMAS): Measurements and applications, *Journal of Membrane Science*, 362 (2010) 279-288.
- [36] Lee Nuang Sim, Yun Ye, Chen, V., Fane, A.G., Crossflow Sampler-Modified Fouling Index Ultrafiltration (CFS-MFI_{UF})-An alternative fouling index, *Journal of Membrane Science*, 360 (2010) 174-184.
- [37] Lee Nuang Sim, Yun Ye, Chen, V., Fane, A.G., Comparison of MFI-UF constant pressure, MFI-UF constant flux and Crossflow Sampler-Modified Fouling Index Ultrafiltration (CFS-MFI_{UF}), *Water research*, 45 (2011) 1639-1650.
- [38] Shen, L.Q., Xu, Z.K., Liu, Z.M. & Xu, Y.Y., Ultrafiltration hollow fiber membranes of sulfonated polyetherimide/polyetherimide blends: preparation, morphologies and anti-fouling properties, *Journal of Membrane Science*, 218 (2003) 279-293.
- [39] Al Akoum, O., Jaffrin, M.Y., Ding, L., Paullier, P., Vanhoutte, C., An hydrodynamic investigation of microfiltration and ultrafiltration in a vibrating membrane module, *Journal of Membrane Science*, 197 (2002) 37-52.
- [40] Czekaj, P., Mores, W., Davis, R.H., Güell, C., Infrasonic pulsing for foulant removal in crossflow microfiltration, *Journal of Membrane Science*, 180 (2000) 157-169.
- [41] Ghogomu, J.N., Guigui, C., Rouch, J.C., Clifton, M.J., Aptel, P., Hollow-fibre membrane module design: comparison of different curved geometries with Dean Vortices, *Journal of Membrane Science*, 181 (2001) 71-80.
- [42] Ghosh, R., Cui, Z.F., Mass transfer in gas-sparged ultrafiltration: upward slug flow in tubular membranes, *Journal of Membrane Science*, 162 (1999) 91-102.
- [43] Bacchin, P., Aimar, P., Field, R.W., Critical and sustainable fluxes: Review-Theory, experiments and applications, *Journal of Membrane Science*, 281 (2006) 42-69.
- [44] Howell, John A., Sub-critical flux operation of microfiltration, *Journal of Membrane Science* 107 (1995) 165-171.

- [45] Espinasse, B., Bacchin, P., Aïmar, P., On an experimental method to measure critical flux in ultrafiltration, *Desalination*, 146 (2002) 91-96.
- [46] Wu, D., Howell, J.A., Field, R.W., Critical flux measurement for model colloids, *Journal of Membrane Science*, 152 (1999) 89-98.
- [47] Rabiller-Baudry, M., Nettoyage et décolmatage des membranes de filtration, *Techniques de l'ingénieur*, Référence J2797, (Mars 2009).
- [48] Aïmar, P., Filtration membranaire (OI, NF, UF) - Mise en œuvre et performances, *Techniques de l'ingénieur*, Référence J2793, (Juin 2006).
- [49] Ruzicka, M.C., Review-On dimensionless numbers, *Chemical engineering research and design*, 86 (2008) 835–868.
- [50] Sutzkover-Gutman, I., Hasson, D., Semiat, R., Humic substances fouling in ultrafiltration processes, *Desalination*, 261 (2010) 218–231.
- [51] Park, C., Kim, H., Hong, S., Choi, S.I., Variation and prediction of membrane fouling index under various feed water characteristics, *Journal of Membrane Science*, 284 (2006) 248–254.