



République Algérienne Démocratique et Populaire

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Université HASSIBA BEN BOUALI DE CHLEF

جامعة حسيبة بن بوعلي-الشلف-

Faculté de Technologie

Département de Génie des procédés

Laboratoire Eau - Environnement

Spécialité : Sciences de l'eau et développement durable

Option : Eau et environnement



MEMOIRE DE MAGISTER

Etude comparative sur le vieillissement de membranes
d'osmose inverse exploitées sur sites industriels :
Mainis(Ténès), Céramit (Sidi Akkacha), Chlore
(Mostaganem).

Présenté par :

Melle : BELGAID Dalila

Devant le jury constitué de :

LABBACI Abdallah	Professeur,	Université de Chlef	Président du jury ;
OUAGUED Abdallah	Professeur,	Université de Chlef	Encadreur,
BRADA Moussa	Professeur,	Université Khemis Miliana	Examineur
DJAFER Lahcène	MCA,	Université de Chlef	Examineur
ELMILOUDI Khaled	MCA,	Université de Chlef	Examineur

Année: 2014-2015

Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier l'état du vieillissement de membranes d'osmose inverse (OI) usagées prélevées en Algérie sur trois sites industriels : une unité de dessalement installée à Ténès, une unité de traitement des eaux installée dans l'usine de Céramit à Sidi Akkacha, une unité de traitement des eaux installée dans l'usine de Chlore à Mostaganem.

L'usure de membranes est caractérisée par une dégradation de leurs performances. Dans la plupart des cas, les effets du vieillissement sont peu ou mal connus à l'échelle locale et des mesures globales (flux, pression transmembranaire, débit de perméat, taux de rétention...) ne permettent pas de les caractériser. Donc, il a fallu sélectionner sur chaque site une membrane d'osmose inverse usagée pour réaliser les essais d'autopsie. Ces essais permettent d'analyser et comprendre les liens entre la dégradation de performances observée à l'échelle macroscopique et à l'échelle à laquelle se déroule le vieillissement.

Une observation visuelle externe et interne permet d'apprécier l'état de dégradation des différents composants de modules usagés tels que les enveloppes extérieurs, intérieurs, les joints d'étanchéité...etc. L'analyse microscopique de la surface de membranes usagées laisse apparaître l'importance du colmatage. De plus, des analyses de quantification et d'identification déterminent un taux de colmatage élevé dans les trois membranes usagées dont la nature de colmatants est inorganique et organique. D'autre part, une technique de dénombrement des bactéries confirme que le dépôt colmatant est fortement composé d'un biofilm microbien. L'efficacité du nettoyage chimique de membranes d'osmose inverse usagée a été étudiée. Finalement, une unité d'OI de laboratoire est utilisée pour étudier le vieillissement chimique par la détermination des paramètres de transferts.

Mots-clés : Osmose inverse, membrane, performances, vieillissement, autopsie de membranes, colmatage, vieillissement chimique.

Abstract

The objective of this work is to study state of aging of reverse osmosis membrane used and collected in Algeria on three industrial sites: a desalination unit based in Ténès, a water treatment unit installed at the plant for Ceramics and based in the town of Sidi Akkacha, a water treatment unit installed at a Chlorine Plant and based in the town of Mostaganem.

Decline in Membranes characterized by performance degradation. In most cases, the effects of aging are poorly known locally and global measures (flow, transmembrane pressure, permeate flow rate, retention rates.....) do not allow characterize them. So, it was necessary to choose from each site a used reverse osmosis membrane to perform the autopsy testing. These tests allow to analyze and understand the relationship between performance degradation observed at a macroscopic scale and the scale at which aging occurs.

An external and internal visual observation allows to appreciate the state of degradation in different parts of used modules such as external- internal envelope, sealing rings. Microscopic analysis of membrane area appears the importance of fouling. Furthermore, qualitative and quantitative analysis determines high fouling levels which the nature of deposits is inorganic and organic. The technique for enumeration of bacteria determines the biofouling. Cleaning efficiencies with the various cleaning agents was studied. Finally, reverse osmosis unit used to study the chemical aging.

Keywords: Reverse osmosis, membrane, performance, aging, autopsy of membranes, fouling, and chemical aging.

ملخص:

الهدف من هذا العمل هو دراسة مدى شيخوخة أغشية لتناضح العكسي مستخدمة سابقا ومأخوذة من ثلاثة مواقع صناعية بالجزائر : وحدة تحلية مياه البحر الموجودة بتنس ، وحدة تنقية المياه على مستوى مصنع السيراميك و الموجودة بسيدي عكاشة ، وحدة تنقية المياه على مستوى مصنع الكلور و الموجودة بمستغانم.

إن تدهور أداء الأغشية يعرف بانخفاض مردودها و في أغلب الأحيان لا يمكن معرفة مدى شيخوخة الأغشية أثناء الأداء من خلال قياسات عامة (التدفق،الضغط.....) . لذلك كان لا بد من اختيار من كل موقع صناعي غشاء للتناضح العكسي مستخدم سابقا لإجراء تجارب التشريح. هاته التجارب من شأنها المساعدة على فهم العلاقة بين تدهور الأداء الملحوظ و شيخوخة الاغشية.

إن الملاحظة البصرية الخارجية والداخلية تسمح بتقييم حالة تدهور مختلف مكونات وحدات الأغشية مثل الأغلفة الخارجية،الداخلية.....الخ. كما أن التحليل المجهرى لأسطح الأغشية المستخدمة أظهر أهمية الانسداد. علاوة على ذلك فقد سمحت التحاليل النوعية والكمية بتسجيل معدل مرتفع من الانسداد في كل من الاغشية الثلاثة ذو طبيعة عضوية وغير عضوية. من ناحية أخرى اكدت احدى تقنيات عد البكتريا على أن طبقة الانسداد مكونة بشكل كبير من نسيج بكتيري.اضافة لذلك فان فعالية التنظيف الكيميائي لأغشية التناضح العكسي درست و في الأخير تم استخدام وحدة تناضح عكسي في المخبر لدراسة الشيخوخة الكيميائية من خلال تحديد معايير النقل.

الكلمات المفتاحية : تناضح عكسي ، غشاء ، معايير الاداء ، شيخوخة ، تشريح الاغشية ، الانسداد ، شيخوخة كيميائية.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Génie des Procédés de l'Université HASSIBA BEN BOUALI DE CHLEF au sein du département de Génie des Procédés.

Je tiens tout d'abord à remercier très sincèrement le Professeur OUAGUED Abdallah, directeur du laboratoire Eau- Environnement de l'Université de Chlef pour m'avoir accueilli dans son équipe de recherche et pour m'avoir confié ce projet. Je le remercie également pour m'avoir fait partager ses connaissances, pour ses conseils et surtout pour son soutien.

Je voudrais remercier sincèrement le professeur LABBACI Abdallah pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Merci également à Professeur BRADA Moussa, Docteur DJAFER Lahcène et Docteur ELMILOUDI Khaled pour avoir contribué à l'examen de cette thèse et pour leurs remarques pertinentes lors la séance de questions. Je souhaiterais également exprimer un profond merci à l'ensemble des enseignants et chercheurs que j'ai eu la chance de côtoyer.

J'aimerais également remercier toutes les équipes techniques des usines : Station de dessalement, usine de CERAMIT et usine de Chlore pour avoir fourni les membranes usagées.

Je formulerais un remerciement tout particulier à monsieur BELABES Ahmed, monsieur KAYAM Mohamed et madame FARDJI Karima, ingénieurs de laboratoire au sien des usines pour leur aide technique et leur disponibilité lors de ces deux années.

Je dédierais également une partie de ces remerciements au personnel de notre laboratoire : l'ingénieur HENNI CHEBRA Fatma El Batoul et le technicien Mr BENYAMINA. Merci pour leur disponibilité et leur humour.

A mes très chers parents

A mes chers frères

A mes adorables sœurs

A toute ma famille

A toutes mes amies

Table des matières

Introduction Générale	1
Chapitre I : Généralités sur les membranes de filtration	5
I.1. Les différents types de membranes de filtration	5
I.1.1 Nature chimique du matériau	5
a -Les membranes organiques	6
b-Les membranes inorganiques	6
c -Les membranes mixtes	6
I.1.2 .Structures des membranes	8
I.1.2.1 Membranes poreuses et membranes denses	8
I.1.2.2 Membranes symétriques et membranes asymétriques	9
I.1.3. Géométrie	11
a-Membranes planes	11
b-Membranes tubulaires	11
c-Membranes en fibres creuses	11
I.2 Propriétés des membranes vis-à-vis d'un fluide	16
I.2.1 Flux volumique et perméabilité hydraulique	16
I.2.2 Sélectivité et taux de rejet	16
I.2.3. Charge de surface	17
I.2.4. Hydrophile/hydrophobe des membranes	18
Chapitre II : Osmose inverse	19
II.1. Généralités	20
II.1.1.Principe de l'osmose inverse	20
II.1.2. Mécanisme de transfert.....	22
II.2 Membranes et Modules	24
II.2.1 Membranes d'osmose inverse.....	24
II.2.1.1 Synthèse de la couche active en polyamide aromatique par polymérisation interfaciale	25
II.2.2 Modules d'osmose inverse	28
II.3 Applications de l'osmose inverse	29
II.3.1 Production d'eau	30
II.3.1.1 Dessalement de l'eau de mer	30
II.3.1.2 Dessalement des eaux saumâtres	31
II.3.1.3 La production de l'eau ultrapure	31
II.3.2 Traitement des effluents et des eaux résiduaires	32
II.4 Diversité de molécules à séparer	32
II.5 Influence des paramètres opératoires.....	32
II.5.1 Pression.....	32
II.5.2 Température.....	33
II.5.3 Débit d'alimentation	34
II.5.4 Concentration en soluté	34
II.5.5 Taux de conversion, durée de filtration et FRV	34

Chapitre III : Vieillessement de membranes d'osmose inverse en polyamide	35
III.1 Introduction	36
III.1.1 Définition	36
III.2 Vieillessement physique de membranes d'osmose inverse par le colmatage	37
III.2 .1 Définition du colmatage	38
III.2 .2 La polarisation de concentration	39
III.2 .3 Le colmatage	40
III.2 .3.1 Colmatage par entartrage.....	41
III.2 .3.2 L'adsorption dans la membrane	41
III.2 .3.3 Colmatage par dépôt.....	42
III.2 .3.4. Le bio-colmatage.....	43
III.2 .3.4.1. Etape générale de la formation d'un biofilm.....	44
III.2 .4. Résistance de colmatage.....	47
III.2 .5. Estimation du potentiel de colmatage	47
III.2 .5.1 SDI (Silt Density Index).....	47
III.2 .5.2 MFI (Modified Fouling Index).....	48
III.2 .5.3 MFI-UF (Modified fouling index by using ultrafiltration membrane).....	49
III.2 .6 Notions de colmatage réversible / irréversible vis-à-vis du procédé.....	50
III.2 .7 Notion de flux critique	51
III.2 .7.1 Le flux critique	51
III.2 .7.2 Le flux de transition	52
III.2 .7.3 Le flux soutenable	53
III.3 Vieillessement chimique de membranes d'osmose inverse	54
III.3.1 Espèces actives dans les réactions de chloration.....	55
III.3.2 Mécanisme de chloration du polyamide aromatique.....	57
III.3.3 Chloration d'une membrane OI en polyamide aromatique réticulé.....	57
III.3.4 Transformations des propriétés chimiques et structurales d'un polyamide aromatique.....	58
III.3.4.1 Interactions non covalentes en présence d'halogènes	58
III.3.4.2 Mécanisme de vieillissement chimique par affaiblissement de liaisons hydrogène	59
III.3.4.3 Modification des propriétés de transfert de membranes OI	61
III.4. La lutte contre le colmatage	62
III .4.1 La lutte contre le colmatage non biologique	65
III.4.1.1 Les méthodes physiques et chimiques.....	62
III.4.1.2 Les méthodes hydrodynamiques instationnaires.....	63
III.4.1.2.1 Les procédés préventifs	63
III.4.1.2.2 Les procédés curatifs	63
III .4.2 La lutte contre les colmatages biologiques	65
III .4.2.1 Stratégies de prévention	65
III .4.2.2 Stratégies curatives.....	67
III.5 Procédés de prétraitement de l'osmose inverse.....	69
III.5.1 Prétraitement conventionnel.....	69
III.5.2 Prétraitement par les procédés membranaires	72

Chapitre VI :Matériel et méthode	73
IV.1 Description sommaire des trois sites industriels	74
IV.1.1 Station de dessalement Mainis (Ténès).....	74
IV.1.1.1 Composition de l'eau brute	75
IV.1.1.2Prétraitement et système d'osmose inverse.....	76
IV.1.2 Station de traitement de l'eau pour l'usine de CERAMIT (Sidi Akkacha)	78
IV.1.2.1 Composition de l'eau brute	79
IV.1.2.2 Prétraitement, système d'osmose inverse	79
IV.1.3 Station de traitement de l'eau pour l'usine de Chlore (Mostaganem)	80
IV.1.3.1 Prétraitement et système d'osmose inverse	81
IV.2 Les performances des systèmes d'osmose inverse utilisés dans les trois sites industriels	82
IV.3 Autopsie des membranes	85
IV.3.1 La sélection d'échantillons représentatifs	85
IV.3.1.1 Membrane CPA3.....	86
IV.3.1.2 Membrane SWC3	87
IV.3.1.3 Membrane TW30HP	87
IV.3.2 Observation visuelle externe des membranes usagées.....	89
IV.3.3 La dissection des membranes usagées	89
IV.3.4 Observation visuelle interne des membranes usagées	90
IV.3.5 Observation microscopique des feuilles de membranes usagées.....	91
IV.3.6 Quantification et identification des dépôts de colmatage	91
IV.3.7 Analyse du dépôt de colmatage par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode absorbance (FT-IR).....	93
IV.3.8 Analyse du biocolmatage par dénombrement des microorganismes	97
IV.3.9 Lavage des membranes	99
IV.3.10 Détermination des paramètres de transfert des membranes usagées	99
IV.3.10.1Echantillons de membranes d'OI	99
IV.3.10.2 Solutions et protocole d'osmose inverse.....	100
IV.3.10.3 Grandeurs de transfert.....	103
Chapitre V : Résultats et discussion	106
V.1 Résultats d'observation visuelle externe, interne et microscopique de membranes usagées	107
V.1.1 Observation visuelle externe	107
V.1.2 Observation visuelle interne	109
V.1.3 Observation microscopique	113
V.2.Résultats de la quantification de dépôts colmatants	111
V.3.Résultats d'identification des composés colmatants	118
V.3.1 Résultats d'identification par calcination (perte au feu).....	118
V.3.2 Résultats d'identification par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier	120
V.3.3 Résultats des analyses du biocolmatage par dénombrement des bactéries	122
V.4. Résultats d'efficacité de nettoyage de membranes usagées	126
V.5. Perméabilités hydrauliques et pressions osmotiques	130
V.6. Rétenion des sels	135
Conclusion et perspectives	138

Lettres latines

Symboles	Définitions	Unités
C	La concentration molaire du soluté	(mol . m ⁻³)
C_a	Concentration de l'alimentation	(mol . m ⁻³)
C_m	La concentration d'une espèce au voisinage de la membrane	(mol . m ⁻³)
C_p	Concentration du perméat	(mol . m ⁻³)
C_{Re}	Concentration du rétentat-entrée	(mol . m ⁻³)
C_{ref}	Concentration de référence	(mol . m ⁻³)
C_{RS}	Concentration du rétentat-sortie	(mol . m ⁻³)
D	Coefficient de diffusion	(m ² . s ⁻¹)
D_P	Débit volumique de perméat	(L . h ⁻¹)
D_{Re}	Débit volumique de rétentat-entrée	(L . h ⁻¹)
D_{RS}	Débit volumique de rétentat-sortie	(L . h ⁻¹)
i	Nombre d'ions dissociés dans le cas d'un électrolyte	/
J_e	Le flux d'eau à travers la membrane	(L . h ⁻¹ .m ⁻²)
J_P	Densité de flux de perméat	(L . h ⁻¹ .m ⁻²)
J_{P-T}	Densité de flux de perméat à la température de travail T	(L . h ⁻¹ .m ⁻²)
J_{P-X°C}	Densité de flux de perméat ramenée à x °C	(L . h ⁻¹ .m ⁻²)
K_T	Facteur de correction de la température	/
L_P	La perméabilité hydraulique	(L . h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹)
P_P	Pression relative du perméat	(bar)
P_{Re}	Pression relative du rétentat-entrée	(bar)
P_{RS}	Pression relative du rétentat-sortie	(bar)
PTM	Pression transmembranaire	(bar)
PTMRL	Pression transmembranaire de rétrolavage	(bar)
Q_{RL}	Débit de rétrolavage	(m ³ .s ⁻¹)
Q_P	Débit de filtration du solvant pur	(m ³ .s ⁻¹)
R	La constante de gaz parfait	(L.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
TR	Taux de rétention	/
R_C	Résistance due au colmatage	(m ⁻¹)
R_i	Résistance irréversible	(m ⁻¹)
R_{i,int}	Taux de rejet intrinsèque de l'ion (ou du soluté non chargé)	/
R_{i,obs}	Taux de rejet observé de l'ion (ou du soluté non chargé)	/
R_m	Résistance due à la membrane	(m ⁻¹)
R_r	Résistance réversible	(m ⁻¹)

S	Surface filtrante	(m ²)
S_{mb}	Surface membranaire	(m ²)
T	Température	(°C ou K)
\bar{V}	Volume molaire de l'eau	(m ³ .mol ⁻¹)
V_A	Volume d'alimentation	(m ³)
V_m	Volume apparent de la membrane	(m ³)
V_P	Volume de perméat	(m ³)
V_{RS}	Volume de rétentat-sortie	(m ³)
V_{TP}	Volume total des pores de la membrane	(m ³)
X	La température de référence	(°C ou K)
Y	Taux de conversion	/

Lettres grecques

ΔP	Différence de pression de part et d'autre de la membrane	(bar)
H	La viscosité dynamique de l'eau	(Pa. s)
π	Pression osmotique	(bar)
$\Delta \pi$	Différence de pression osmotique de part et d'autre de la membrane	(bar)
μ_T	Viscosité dynamique de l'eau à la température de travail	(Pa. s)
$\mu_{x^\circ C}$	Viscosité dynamique de l'eau à x °C	(Pa. s)
ϵ	Porosité de la membrane	/

Abréviations

COA	Carbone organique admissible
COD	Carbone organique dissous
CODB	Carbone Organique Dissout Biodégradable
COT	Carbone organique total
FRV	Facteur de réduction volumique
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
MF	Microfiltration
MEB	Microscope à balayage électronique
MFI	Modified Fouling Index
NF	Nanofiltration
OI	Osmose inverse
PA	Polyamide aromatique
PI	Polymérisation interfaciale
SDI	Silt Density Index
UF	Ultrafiltration
UP	Ultra pure
UV	Ultraviolet
XPS	Spectroscopie des photoélectrons

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Quelques exemples de membranes couramment utilisées	7
Tableau IV.1: Caractéristiques des membranes CPA3, SWC3, TW30HP et recommandations d'utilisation fournies par les fabricants.	88
Tableau IV.2 : Caractéristiques principales de l'eau ultrapure Milli-Q (valeurs moyennes). 100	
Tableau V.1 : Quantité de dépôt sec dans la membrane1(SWC3)	113
Tableau V.2 : Quantité de dépôt sec dans la membrane2(SWC3)	113
Tableau V.3 : Quantité de dépôt sec dans la membrane3(SWC3)	114
Tableau V.4 : Quantité de dépôt sec dans la membrane1 (CPA3)	114
Tableau V.5 : Quantité de dépôt sec dans la membrane2 (CPA3)	115
Tableau V.6 : Quantité de dépôt sec dans la membrane3 (CPA3)	115
Tableau V.7 : Quantité de dépôt sec dans la membrane1 (TW30HP)	116
Tableau V.8 : Quantité de dépôt sec dans la membrane2 (TW30HP)	116
Tableau V.9 : Quantité de dépôt sec dans la membrane3 (TW30HP)	116
Tableau V.10 : Unités formant colonies dans la membrane1(SWC3)	123
Tableau V.11 : Unités formant colonies dans la membrane2(SWC3)	123
Tableau V.12 : Unités formant colonies dans la membrane3(SWC3)	123
Tableau V.13 : Unités formant colonies (UFC) dans la membrane1(CPA3).....	124
Tableau V.14 : Unités formant colonies (UFC) dans la membrane2(CPA3).....	124
Tableau V.15 : Unités formant colonies (UFC) dans la membrane3(CPA3).....	124
Tableau V.16 : Unités formant colonies (UFC) dans la membrane1(TW30HP)	125
Tableau V.17 : Unités formant colonies (UFC) dans la membrane2(TW30HP).....	125
Tableau V.18 : Unités formant colonies (UFC) dans la membrane3(TW30HP).....	125

Liste des figures

Figure I.1 : Schéma de principe de fonctionnement d'une membrane permselective	5
Figure I.2 : Représentation schématique de membranes symétriques ou isotropes	9
Figure I.3 : Membranes asymétriques ou anisotropes	10
Figure I.4 : Forme des membranes	12
Figure I.5 : Les modules	14
Figure I.6 : Comparaison entre filtration classique (ou frontale) et filtration tangentielle	15
Figure II.1 : Principe des phénomènes d'osmose et d'osmose inverse	20
Figure II.2 : Osmose inverse à travers une membrane dense par application d'une pression motrice ΔP	21
Figure II.3 : Schéma de principe d'une installation d'osmose inverse	23
Figure II.4 : Membranes composites	25
Figure II.5: Schémas du processus de synthèse de la couche active en polyamide aromatique par polymérisation interfaciale	27
Figure II.6 : Réaction de synthèse du polyamide aromatique	27
Figure II.7: Coupe d'un module spiralé comportant des membranes OI composite en PA. Représentation schématique du mode de filtration tangentielle	29
Figure II.8: Schéma de circulation des fluides	29
Figure II.9: Relation entre le taux de conversion, pression osmotique et pression efficace dans une installation à osmose inverse	31
Figure III.1 : Interactions pouvant altérés la membrane	37
Figure III-2 : Evolution du flux de perméat en fonction de la PTM pour un fluide pur et un fluide réel	39
Figure III.3 : Phénomène de polarisation de concentration	40
Figure III.4 : Cylindre d'acier inoxydable avant(a)et après la formation d'un biofilm de 7 jours (b)	44
Figure III.5 : Image d'un biofilm par microscopie électronique à balayage (MEB).Barre d'échelle : $2\mu\text{m}$	44
Figure III.6 : Modèle de développement d'un biofilm bactérien	46
Figure III.7 : Représentation schématique des équilibres entre les différents mécanismes entrant en jeu dans une filtration	51
Figure III.8 : Représentation schématique du décrochage de $J_p = f(\text{PTM})$ pour un fluide réel	53
Figure III.9 : Diagramme prédominance des espèces du chlore actif ($\text{Cl}_{2,s}$, HOCl et ClO^-) en fonction du pH. Composition donnée pour une température de 25°C	55
Figure III.10 : Formes halogénées actives potentielles issues de la réactivité du chlore en eau de mer	56
Figure III.11 : Représentation schématique de la distribution électronique autour d'un halogène(X). $Y = \text{C}, \text{N}, \text{Halogène}$	58
Figure III.12 : Représentation schématique de la structure d'un polyamide aromatique linéaire et des interactions par liaisons hydrogène sur échantillon a) vierge et b) chloré	60
Figure III.13 : Représentation schématique des procédés de filtration et de rétrolavage	63
Figure III.14 : Prétraitement conventionnel typique	69

Figure IV.1 : Photo de la station de dessalement de Ténès.....	74
Figure IV.2 : La situation de la station de dessalement de l'eau de mer Chlef /Ténès / Mainis	75
Figure IV.3 : Tuyau de captage de l'eau de mer	76
Figure IV.4 : Prétraitement et système d'osmose inverse (station de dessalement Ténès)	77
Figure IV.5 : schéma d'assemblage d'élément spiralé au sein d'un module	77
Figure IV.6 : Situation de l'usine de CERAMIT de Sidi Akkacha	78
Figure IV.7 : Installation d'osmose inverse à deux étages / l'usine de CERAMIT.....	80
Figure IV.8 : La situation de l'usine de chlore /Mostaganem	80
Figure IV.9 : Installation d'osmose inverse / l'usine de chlore	81
Figure IV.10 : La chute des performances des membranes d'osmose inverse utilisées dans les trois sites industriels	83
Figure IV.11 : Taux de remplacement des membranes d'osmose inverse dans les trois sites	84
Figure VI.12: Photos des modules complet.....	86
Figure IV.13 : Dimensions du module CPA3-SWC3	87
Figure IV.14 : Dimensions du module TW30HP	87
Figure IV.15 : Photos de la dissection des membranes usagées.	90
Figure IV.16: Quantification des dépôts colmatant (exemple de la membrane SWC3)	92
Figure IV.17 : Schéma général du principe de fonctionnement d'un spectromètre IR-TF.....	93
Figure IV.18 : Photo représentant un spectromètre IR-TF Tensor-27	95
Figure IV.19 : Photos des pastilles réalisées	96
Figure IV.20 : Dénombrement par dilutions et incorporation en gélose.....	98
Figure IV.21 : Protocole expérimental des essais de lavages	99
Figure IV.22: Schéma fonctionnel du montage d'osmose inverse	101
Figure IV. 23: Montage des membranes usagées dans la cellule osmoseur	102
Figure IV.24 : Pression osmotique de NaCl déterminée à partir de la relation de Van't Hoff en fonction de la concentration.	104
Figure IV.25 : Courbes d'étalonnage conductimétrique réalisée pour une solution aqueuse de NaCl de concentrations de 0 à 2 g.L ⁻¹	105
Figure V.1: Photos d'observations visuelles externes des membranes usagées	108
Figure V.2 : Taux de modules usagés subis une coupure dans les enveloppes extérieurs	109
Figure V.3 : Photos d'observation visuelle interne des membranes usagées.....	111
Figure V.4 : Photos d'observation microscopique de membranes usagées	112
Figure V.5 : Quantification des colmatants déposés sur la membrane usagée SWC3.....	114
Figure V.6 : Quantification des colmatants déposés sur la membrane usagée CPA3	115
Figure V.7 : Quantification des colmatants déposés sur la membrane usagée TW30HP	116
Figure V.8 : Teneur en matière organique et inorganiques des colmatants déposés sur la membrane SWC3.....	118
Figure V.9 : Teneur en matière organique et inorganiques des colmatants déposés sur la membrane TW30HP	119
Figure V.10 : Teneur en matière organique et inorganiques des colmatants déposés sur la membrane CPA3	119
Figure V.11 : Teneur en matière organique et inorganiques des colmatants déposés sur les côtés alimentation / rétentat la membrane CPA3.....	120
Figure V.12 : Spectres infrarouge des colmatants déposées sur les membranes usagées	122

Figure V.13 : Résultats de dénombrement bactérien dans les trois membranes usagées.....	125
Figure V.14 : Résultats d'efficacité de nettoyage de membranes usagées.....	129
Figure V.15 : Perméabilités hydrauliques de la membrane SWC3 (membrane 1, membrane 2, membrane 3) de Ténès à l'eau saumâtre synthétique (1.8 gL^{-1})	131
Figure V.16 : Perméabilités hydrauliques de la membrane CPA3 (membrane 1, membrane 2, membrane 3) de Mostaganem à l'eau saumâtre synthétique (1.8 gL^{-1})	133
Figure V.17 : Perméabilités hydrauliques de la membrane TW30HP (membrane 1, membrane 2, membrane 3) de Sidi Akkacha à l'eau saumâtre synthétique (1.8 gL^{-1})	134
Figure V.18 : Évolution du taux de rétention des sels de la membrane SWC3 (membrane 1, membrane 2, membrane 3) en fonction de la pression transmembranaire.....	135
Figure V.19 : Évolution du taux de rétention des sels de la membrane CPA3 (membrane 1, membrane 2, membrane 3) en fonction de la pression transmembranaire.....	136
Figure V.20 : Évolution du taux de rétention des sels de la membrane TW30HP (membrane 1, membrane 2, membrane 3) en fonction de la pression transmembranaire.....	136

Introduction générale

Introduction Générale

Au XX^{ème} siècle, la population mondiale a triplé et la consommation d'eau a sextuplé. Selon l'organisation mondiale de la santé, 3,4 millions de personnes, principalement des enfants, meurent chaque année de maladies dues à la mauvaise qualité de l'eau et 2.4 milliards de personnes manquent d'eau pour leurs besoins d'hygiène élémentaire. En outre, l'accès à l'eau est inégal : un enfant né dans un pays développé consomme 30 à 50 fois plus d'eau qu'un enfant né dans un pays en voie de développement. Les ressources en eau douce sont limitées et l'accroissement prévu de la population ainsi que le développement industriel (l'industrie consomme 20% de l'eau produite) font craindre une rupture des ressources en eau.

Dans ce contexte ,les procédés membranaires n'ont cessé de se développer depuis une vingtaine d'années car ils permettent de produire une eau de qualité pour la consommation humaine et pour l'industrie avec une grande fiabilité. La figure suivante représente le marché global des membranes en 2008. Le traitement de l'eau représente 40% du marché global des membranes. Parmi ce marché ,15,4% concerne la potabilisation des eaux de surface ou des eaux souterraines,4,3% pour le traitement des eaux usées et 20,4 % pour le dessalement.

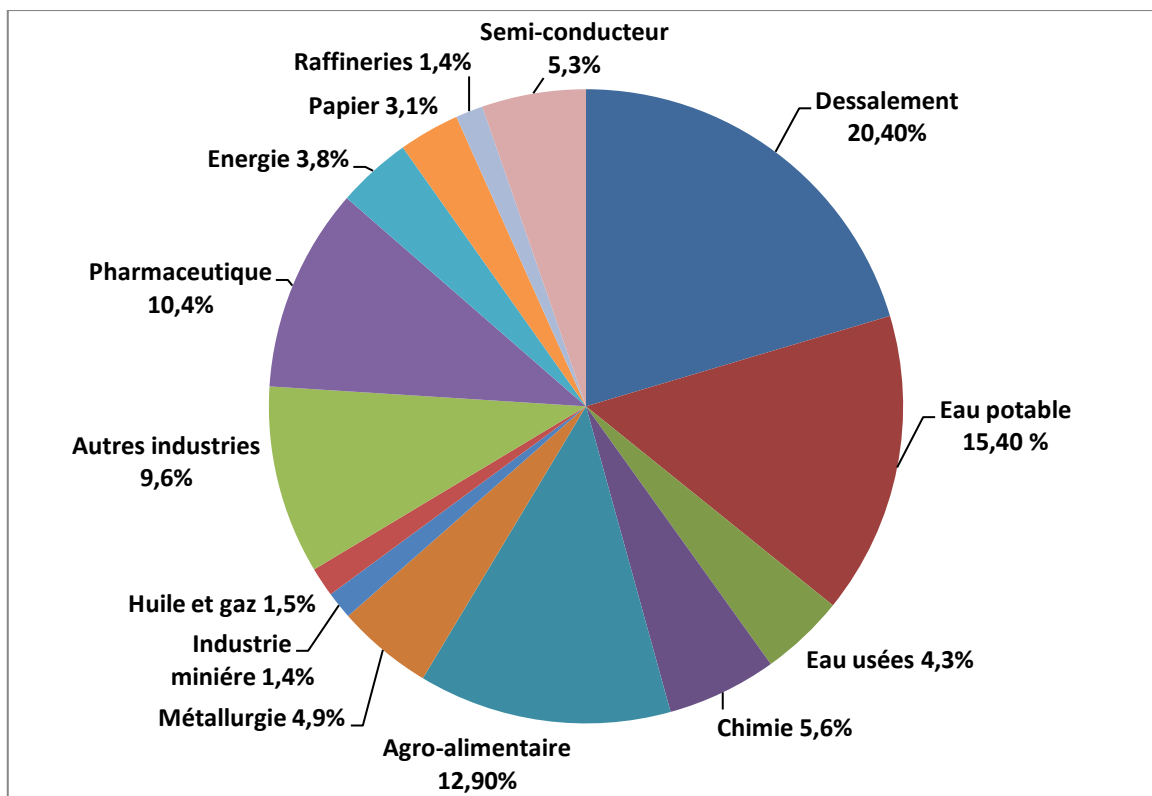


Figure : Marché global des membranes en 2008[41].

Le besoin en eau potable de qualité irréprochable est le moteur du développement de l'ultrafiltration et de la microfiltration dans le domaine de potabilisation. Actuellement la capacité mondiale est supérieure à 3 millions de m³/jour d'eau potable. La croissance du marché est donc très forte et les normes concernant les micro-organismes résistants aux oxydants rendent indispensable l'utilisation de membranes en eau potable.

Dans le domaine du traitement des eaux usées, les techniques membranaires permettent un recyclage et/ou une possible réutilisation de l'eau régénérée ainsi, en partie, le problème de la quantité disponible. Les opérations membranaires pour le traitement direct d'effluents ont pour objectif d'améliorer l'acceptabilité de l'effluent avant rejet dans l'environnement ou de récupérer des produits valorisables. Elles peuvent être utilisées seules ou couplées avec une réaction biologique.

Enfin, le dessalement d'eau de mer par osmose inverse, mis au point dans les années 60, représente plus de la moitié de la capacité de production mondiale d'eau potable, ayant dépassé les procédés thermiques en 2009. La raison à cela est une consommation énergétique par mètre cube d'eau dessalée environ 7 fois inférieure en osmose inverse qu'en évaporation multiple effets.

De très nombreuses usines de potabilisation d'eau douce et de stations de prétraitement par osmose inverse sont envisagées au niveau mondial et le traitement des eaux résiduaires industrielles et urbaines par bioréacteur à membranes est en pleine expansion. Ainsi, les applications des techniques membranaires dans le domaine de l'eau vont continuer à croître à un rythme soutenu dans tous ces secteurs.

Une demande de plus en plus grande d'eau se fait toutefois sentir surtout de la part des pays en semi arides, comme l'Algérie qui, étant située dans une zone peu pluvieuse est un pays qui à court terme sera fortement déficitaire en eau de boisson (rapport 2008 de l'International Desalination Association DIA). Pour cela, les procédés membranaires mobilisent en Algérie de très nombreux secteurs. En 2011, on recensait en Algérie environ 12 stations de dessalement et de centaines d'usines dont le principe de fonctionnement est assuré par l'osmose inverse.

Toutefois, dans les conditions d'utilisation en Algérie, la durée de vie de la majorité de membranes d'osmose inverse n'excède pas trois ans, ainsi le vieillissement de membranes est caractérisé par une dégradation de leurs performances. Dans la plupart des cas, les effets du vieillissement sont peu ou mal connus à l'échelle locale et des mesures globales (flux, pression transmembranaire, débit de perméat, taux de rétention...) ne permettent pas de les caractériser. Il est nécessaire d'étudier le phénomène du vieillissement de membranes d'osmose inverse afin de prolonger leur durée de vie et donc réduire les coûts de production d'eau. Donc, il a fallu sélectionner sur des sites industriels des membranes d'osmose inverse usagées pour réaliser les essais d'autopsie. Ces essais permettent d'analyser et comprendre les liens entre la dégradation de performances observée à l'échelle macroscopique et à l'échelle à laquelle se déroule le vieillissement.

Notre travail a porté sur l'étude du vieillissement de membranes d'osmose inverse (OI) usagées prélevées en Algérie sur trois sites industriels : une unité de dessalement installée à Ténès, une unité de traitement des eaux installée à l'usine de Céramit à Sidi Akkacha, une unité de traitement des eaux installée dans l'usine de Chlore à Mostaganem.

Il comporte cinq chapitres :

Le premier chapitre regroupe un certain nombre de généralités relatives aux procédés de séparation membranaire, les différents types de membranes, leur utilisation ainsi que les principales propriétés de membranes vis-à-vis d'un fluide à traiter sont présentées.

Le deuxième chapitre présente le procédé d'osmose inverse. Il permet de poser les bases du fonctionnement de ce procédé et de cerner son domaine d'application. Le troisième chapitre est une étude bibliographique qui présente le vieillissement de membranes d'osmose inverse.

Le quatrième chapitre décrit les méthodes développées pour réaliser cette étude.

Enfin, le cinquième chapitre est consacré à évaluer les principaux résultats obtenus au cours de ce travail.

CHAPITRE I

Généralités sur les membranes de filtration

La filtration membranaire est un procédé de séparation des composants d'un fluide. Le rôle de la membrane permselective est d'agir comme une barrière sélective qui permet certains transferts de matière entre deux milieux qu'elle sépare et qui en interdit d'autres ou, de façon moins restrictive, qui en favorise certains par rapport à d'autres sous l'action d'une force de transfert (figure I.1). La phase retenue constitue alors le rétentat (ou concentrat) alors que la phase ayant traversé la membrane s'appelle le perméat (ou filtrat) [1].

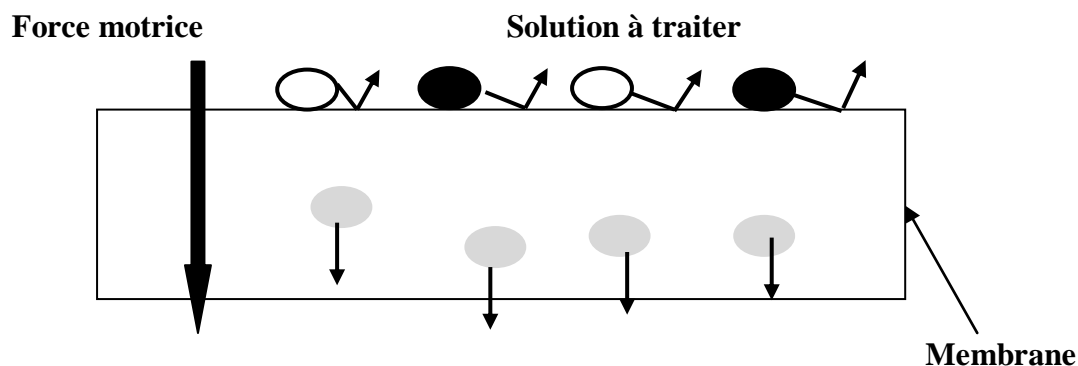


Figure I.1 : Schéma de principe de fonctionnement d'une membrane permselective.

I.1 Les différents types de membranes de filtration :

Il existe une grande diversité de membranes qui se différencient les unes des autres par leur nature, leur structure et leur géométrie. Les caractéristiques chimiques et structurales de ces matériaux leur confèrent des performances de séparation clairement identifiées les rendant ainsi aptes à réaliser des séparations spécifiques dans divers secteurs de l'industrie (pharmaceutique, agroalimentaire...) [2].

I.1.1 Nature chimique du matériau :

Les matériaux membranaires doivent avoir une résistance chimique, thermique et mécanique en accord avec le procédé et le fluide utilisé [3].

- ✓ **La résistance chimique** est liée à la nature du fluide traité (pH, oxydant / réducteur...) ainsi qu'aux nettoyages mis en œuvre lors de la lutte contre le colmatage et/ou la désinfection des installations.
- ✓ **La résistance thermique** des matériaux impose une plage de température d'utilisation en continu ou de manière momentanée.
- ✓ **La résistance mécanique** dépend du matériau mais aussi de la structure de la membrane et de sa géométrie.

Les matériaux membranaires doivent pouvoir être mis en forme facilement et permettre la fabrication d'une membrane fine, résistante, sélective et perméable. Trois grandes catégories existent : les membranes organiques ou polymères, les membranes minérales et les membranes mixtes.

- a- Les membranes organiques** sont les premières à avoir fait leur apparition sur le marché. On distingue généralement [4]:
- les membranes à base d'acétate de cellulose ; Ce sont des matériaux possédant de bonnes propriétés de perméabilité mais qui souffrent de conditions limites d'utilisation relativement contraignantes en raison de leur sensibilité à l'hydrolyse chimique et aux températures élevées ;
 - les membranes qui sont constituées de polymères de synthèse (polysulfone, polyamides aromatiques, polycarbonates, polymères fluorés,.....) ; Ces membranes, possèdent des résistances chimique et thermique supérieures aux membranes cellulosiques et ont permis d'augmenter significativement le nombre d'applications des procédés membranaires ;
- b- Les membranes inorganiques** : Constituées à base de matériaux céramiques (alumine, dioxyde de titane, dioxyde de zirconium), sont plus résistantes mécaniquement, chimiquement et thermiquement que leurs concurrentes organiques, ce qui justifie leur utilisation dans des applications mettant en jeu des milieux agressifs et/ou non aqueux ; De plus, elles peuvent subir des stérilisations à la vapeur sans altération de leur structure [4].
- c- Les membranes mixtes** faites de polymères organiques et de matériaux inorganiques qui offrent des avantages spécifiques pour la préparation de membranes exigeant une sélectivité importante et des débits élevés, ou une résistance chimique et thermique considérable [5] .

Tableau I.1 : Quelques exemples de membranes couramment utilisées [4].

Matériau	Température de travail (°C)	Gamme de pH	Avantage(s)	Inconvénient(s)
Acétate de cellulose	30-40	3-8	Les 1 ^{ère} sur le marché Bonne perméabilité Nettoyage facile	Sensibilité (pH, température, oxydant).
Polyamides aromatiques	60-80	2-11	Bon marché Bonne résistance	Fragile au contact avec les agents chloré. Problème aux fortes pressions.
Polysulfone	60-100	1-13		
Polyacrylonitrile	60	1-10		
Polyfluorure de vinylidène	130-150	1-13		
Al₂O₃α	>900	1-14	Meilleure résistance chimique, thermique et mécanique	Prix élevé
TiO₂	350			
ZrO₂	400			

I.1.2 Structures des membranes :

I.1.2.1 Membranes poreuses et membranes denses :

Une membrane poreuse présente une structure semblable à une éponge avec des pores continus pouvant être interconnectés entre eux. Un pore est défini comme un interstice entre les constituants solides de la membrane. Dans le cas des membranes organiques, la structure poreuse résulte des espaces entre les chaînes de polymère tandis que dans le cas des membranes inorganiques les pores sont constitués par les espaces inter-granulaires. Même s'il existe quelques types de membranes ayant des pores droits et de géométrie bien définie, la plupart des matériaux commercialisés sont caractérisés par un réseau de pores tortueux et interconnectés.

La porosité d'une membrane est définie comme le rapport du volume des espaces vides sur le volume total de la matrice. Cette grandeur dépend de la taille des constituants élémentaires de la matrice mais également du procédé d'élaboration de la membrane.

$$\varepsilon = \frac{V_{TP}}{V_m} \quad (I - 1)$$

Avec :

ε : Porosité de la membrane.

V_{TP} : Volume total des pores de la membrane (m^3).

V_m : Volume apparent de la membrane (m^3).

Lorsque les interstices entre les constituants de la matrice membranaire ont une taille voisine de celle d'un ion solvaté, on ne parle plus de pores et on qualifie la membrane de dense [6].

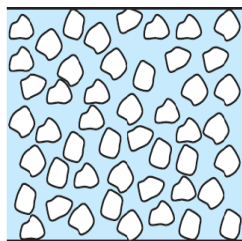
I.1.2.2 Membranes symétriques et membranes asymétriques :

Les membranes peuvent également être classées en fonction de la structure des différents matériaux qui la composent .On distingue :

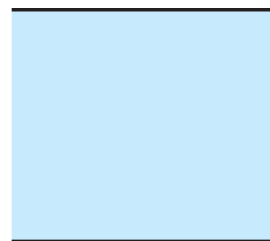
- Les membranes symétriques (ou isotropes) composées d'un même matériau ayant une porosité sensiblement uniforme sur toute l'épaisseur (figure I.2). Elles peuvent être denses ou poreuses. Dans ce cas la membrane, dans toute son épaisseur, forme la couche sélective [3].
- Les membranes asymétriques (ou anisotropes) dont la structure varie d'une couche à l'autre (figure I.3). Celles-ci présentent une structure hétérogène .Il peut s'agir de membranes constituées d'un même matériau mais de porosité variant de façon graduelle suivant leur épaisseur ou de membranes composées de plusieurs couches de différents matériaux (on parle alors de membranes composites) [3] .

La peau est la partie sélective de la membrane. Elle possède la porosité la plus faible et les pores les plus petits. Son épaisseur est très faible devant celle de la membrane : de l'ordre de 1 μm ou moins. Cette faible épaisseur permet d'associer une haute sélectivité à une haute perméabilité. Les performances en filtration de la membrane ne dépendent donc que des performances de la peau.

La sous-couche poreuse forme la plus grande partie de la membrane. Elle possède une porosité souvent très importante (60 à 80 %), associée à des pores de grandes dimensions (à l'échelle du micromètre). Elle n'offre pas de sélectivité et n'influe pas sur la perméabilité. Son rôle est d'assurer la résistance mécanique de la membrane [3].



a - membrane isotrope poreuse



b - membrane dense non poreuse

Figure I.2 : Représentation schématique de membranes symétriques ou isotropes [3].

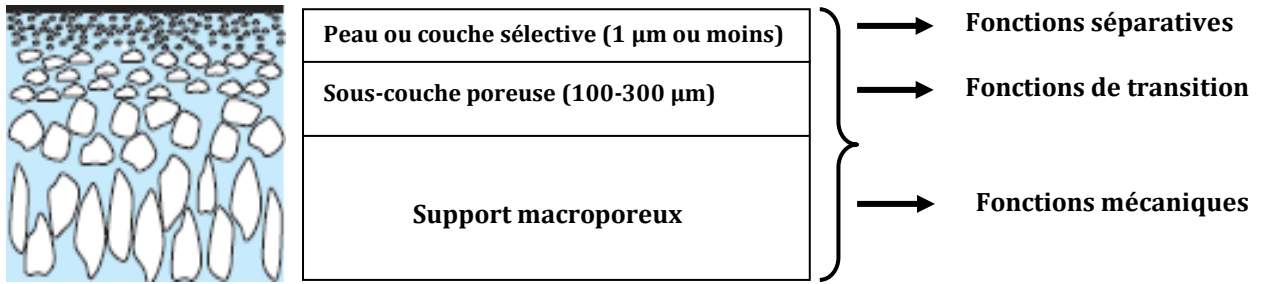
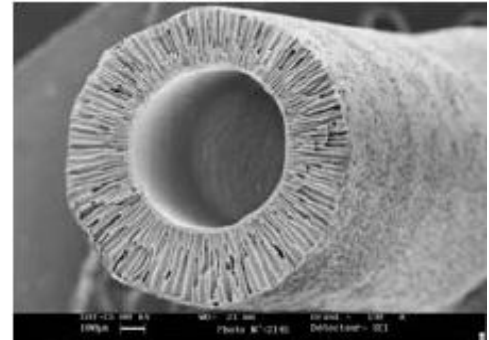
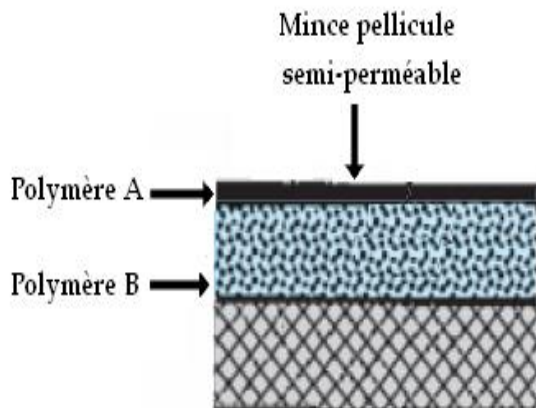


Figure I.3 : Membranes asymétriques ou anisotropes [3].

I.1.3 Géométrie :

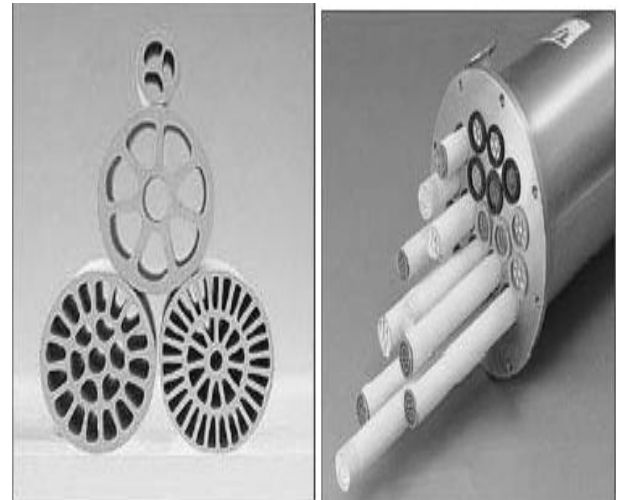
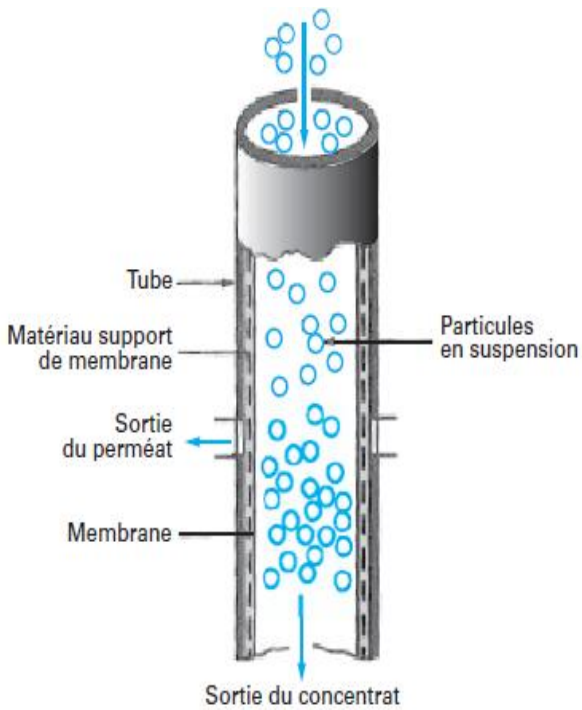
Il n'existe que deux géométries : les membranes planes et les membranes cylindriques. Les membranes peuvent se présenter sous forme de feuilles (membranes organiques), de plaques (membranes céramiques), de tubes (membranes organiques et céramiques) ou de fibres creuses (membranes organiques et céramiques) [7].

- a- **Membranes planes** : La structure d'une membrane organique plane est décrite sur la figure I.4 (a). Le support mécanique est constitué d'un non-tissé en polyester, par exemple. Les couches des polymères peuvent être constituées d'un même matériau (membrane préparée par inversion de phase) ou non (membrane composite). Les membranes planes en céramique sont formées de couches de céramiques de porosité croissante de la couche active jusqu'au support. Elles sont rigides et ne peuvent pas être enroulées.
- b- **Membranes tubulaires** : ont une géométrie cylindrique avec un diamètre interne supérieur au centimètre. Les membranes dont le diamètre est compris entre 3 mm et 10 mm sont appelées membranes capillaires. Il s'agit généralement de membranes minérales bien que des membranes organiques existent. Elles peuvent être monocanaux (figure I.4.c) ou multicanaux (figure I.4.d). Elles sont constituées d'un support poreux dans lequel circule le perméat sur lequel est déposée la couche active. Celle-ci est généralement située à la surface interne des canaux.
- c- **Membranes en fibres creuses** : sont uniquement fabriquées en matériau organique. Elles sont dites autosupportées (absence de support textile) et généralement composées d'un seul matériau, bien que des fibres creuses composites existent. On distingue usuellement les peaux et la sous-couche de porosité différente [3].



a- structure d'une membrane organique plane [3]

b- membrane à fibre creuse [8]



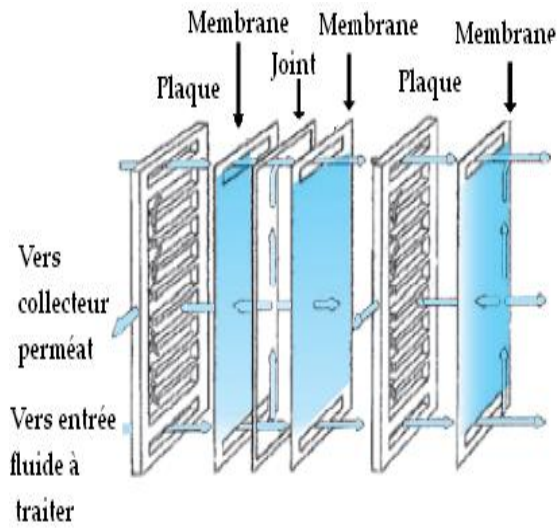
c- Membrane tubulaire monocanal [9]

d - membranes tubulaires multicanaux [10]

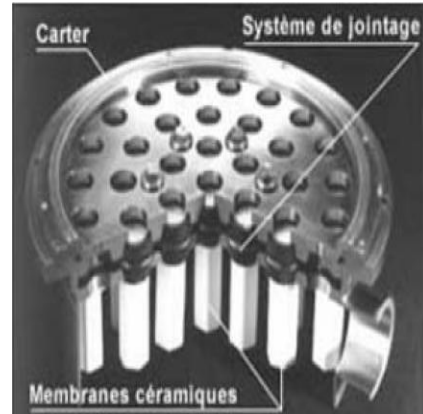
Figure I.4 : forme des membranes.

Les membranes sont mises en œuvre dans les modules suivants :

- **Modules plans** : sont constitués de membranes planes assemblées dans un agencement de type filtre-presse tel que représenté figure I.5. Ce sont les plus anciens et les plus simples : les membranes sont empilées en mille-feuilles séparés par des cadres intermédiaires qui assurent la circulation des fluides [6].
- **Modules tubulaires** : sont constitués d'un support poreux percé d'un ou de plusieurs canaux que tapisse la couche active de la membrane. Le fluide à traiter circule à l'intérieur des canaux. Le rétentat est collecté à l'extrémité des canaux tandis que le perméat traverse transversalement la membrane [11].
- **Modules fibres creuses** : Les modules à fibres creuses peuvent contenir des dizaines de milliers de fibres creuses cylindriques obtenues par filage. Leur diamètre externe varie de 500 à 2000 microns tandis que leur diamètre interne varie de 350 à 1000 microns (figure I.5). La peau de la membrane peut être soit à l'intérieur soit à l'extérieur des fibres. Dans le premier cas, l'eau à traiter circule à l'intérieur des fibres et le perméat est recueilli à l'extérieur de celles-ci. Dans le deuxième cas, l'eau à traiter circule à l'extérieur et le perméat est recueilli à l'intérieur [12].
- **Modules spiralés** : une ou plusieurs membranes planes sont enroulées autour d'un tube poreux et creux destiné à collecter le perméat .On obtient ainsi un cylindre multi-couches où le perméat s'écoule selon un chemin spiralé vers le tube poreux tandis que l'alimentation circule axialement dans les canaux [13].

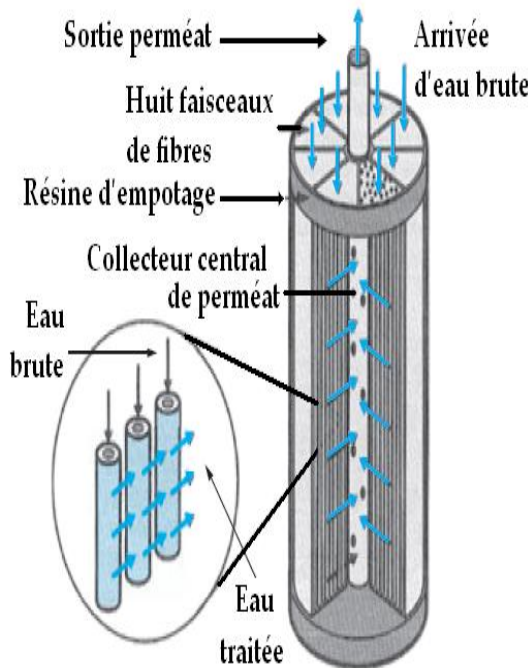


a - Module plan : montage de type filtre-pressé [6]

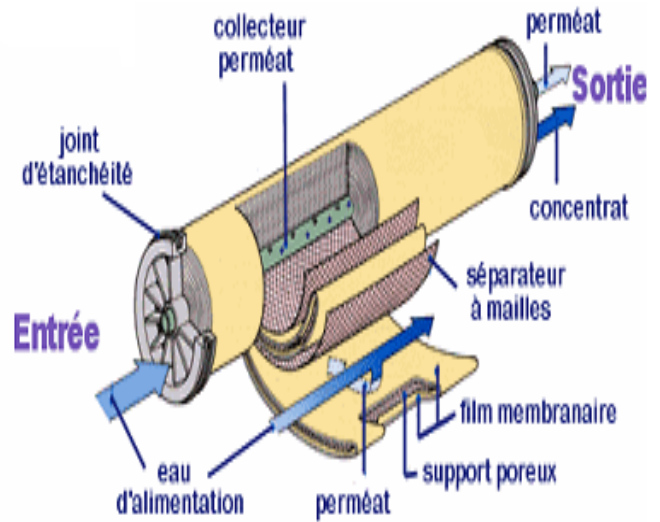


b- Module tubulaire

Membralox® Pall Exetia[14]



c - Schéma d'un module en fibres creuses



d- Montage d'un module spiralé [15]

à peau interne [8]

Figure I.5 : Les modules

Quel que soit le type de module utilisé, celui-ci est composé d'un carter rigide dans le quel vient s'insérer la ou (les) membranes. Lorsque la solution arrive perpendiculairement à la surface de la membrane, on parle de filtration frontale (figure I.6.a) ; on distingue alors deux courants, la solution d'alimentation et le filtrat ou le perméat [2]. Lors d'une filtration frontale, les espèces retenues s'accumulent du côté compartiment alimentation. Cette accumulation peut entraîner la formation d'un dépôt et par conséquent une diminution rapide du flux de perméation au cour du temps. Il s'agit le plus souvent d'une opération discontinue [1].

Dans le second mode de filtration, dite tangentielle, le flux d'alimentation est parallèle à la surface de la membrane (figure I.6.b) .Dans ce cas, on distingue, trois courants, la solution d'alimentation, le rétentat ou concentrat et le perméat[2].

Contrairement au mode frontal, la filtration tangentielle peut s'opérer de manière continue ce qui a pour avantage essentiel de limiter le colmatage. Des flux de perméation plus importants sont généralement atteints par ce mode de filtration [1].

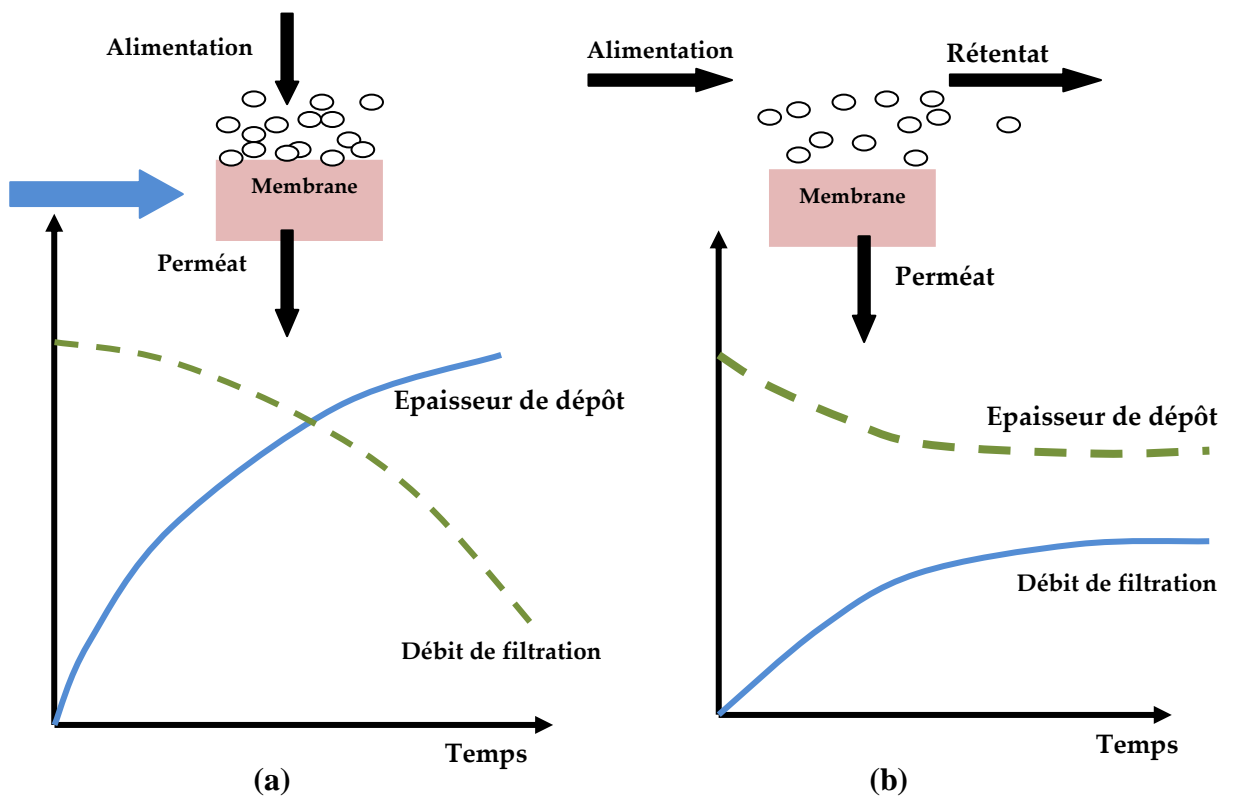


Figure I.6 : Comparaison entre filtration classique (ou frontale) et filtration tangentielle [1].

I.2 Comportement des membranes vis-à-vis d'un fluide :

Une membrane peut être caractérisée vis-à-vis d'un fluide à traiter par sa perméabilité hydraulique, sa sélectivité, son taux de rejet, sa charge de surface et son caractère hydrophile/hydrophobe.

I.2.1 Flux volumique et perméabilité hydraulique :

Le flux volumique du perméat est une mesure du volume du perméat par unité de temps et par unité de surface membranaire (le flux volumique est donc homogène en dimension à une vitesse). On l'exprime généralement en litre par heure et par mètre carré de membrane.

Le flux à l'eau pure (J_e) est une caractéristique de la membrane généralement indiquée par le fournisseur. Il obéit à la loi de Darcy qui montre notamment que le flux à l'eau est proportionnel à la pression transmembranaire (PTM) selon l'équation (I – 2) où η représente la viscosité dynamique de l'eau à la température considérée et R_m la résistance hydraulique (intrinsèque) de la membrane.

$$J_e = \text{PTM} / \eta R_m \quad (\text{I} - 2)$$

La perméabilité hydraulique (L_p) représente le flux volumique du perméat par unité de pression. On l'exprime en litre par heure, par mètre carré de membrane et par unité de pression de travail. C'est une propriété intrinsèque de la membrane qui permet de comparer les matériaux entre eux [6].

$$J_e = L_p \times \text{PTM} \quad (\text{I} - 3)$$

I.2.2 Sélectivité et taux de rejet :

La sélectivité est une grandeur sans dimension qui traduit l'aptitude d'une membrane à rejeter un soluté de type 1 plutôt qu'un soluté de type 2 [6]. Elle est en général définie par le taux de rejet (appelé aussi taux de rétention) de l'espèce (sel, macromolécule, particule) que la membrane est censée retenir [1].

Le taux de rejet ou taux de rétention d'une espèce (noté R ou TR) représente une grandeur sans dimension définie comme le pourcentage d'espèces retenues par la membrane. Dans le cas de mélanges complexes, on définit un taux de rejet individuel pour chaque type de soluté. L'accumulation éventuelle d'espèces au voisinage de la membrane, conduit à définir le taux de rejet de deux manières différentes.

On distinguera, en effet, le taux de rejet observé ($R_{i,obs}$) donné par l'équation (I-4), défini à partir de la concentration de la solution d'alimentation (C_a) et de la concentration du perméat (C_p). $R_{i,obs}$ est une grandeur directement accessible par l'expérience mais qui présente l'inconvénient d'être fonction des conditions hydrodynamiques de fonctionnement telles que la vitesse de circulation et la géométrie de la lame liquide en contact avec la membrane (celle-ci dépend à la fois de la géométrie de la membrane et du module membranaire). Pour une comparaison plus rigoureuse des membranes entre elles, on définit un taux de rejet intrinsèque ($R_{i,int}$) d'une membrane, donné par l'équation (I-5), où la concentration de la solution d'alimentation a été remplacé par la concentration réelle du soluté au voisinage de la surface de la membrane (C_m). Le taux de rejet intrinsèque reflète les performances réelles de séparation d'une membrane vis-à-vis d'un soluté indépendamment des conditions hydrodynamiques de filtration. C'est une grandeur accessible à partir de la mesure du taux de rejet observé si les conditions hydrodynamiques sont connues [6].

$$R_{i,obs} = 1 - (C_p/C_a) \quad (I - 4)$$

$$R_{i,int} = 1 - (C_p/C_m) \quad (I - 5)$$

I.2.3 Charge de surface :

La plupart des matériaux membranaires, organiques ou inorganiques, acquièrent une charge de surface lorsqu'ils sont immergés dans un milieu polaire tel qu'une solution aqueuse. Ainsi, lorsque les dimensions des interstices entre les constituants (particules d'oxyde ou chaînes de polymère) de la matrice membranaire deviennent comparables à la portée des interactions électrostatiques, on conçoit aisément que la sélectivité de la membrane vis-à-vis d'un mélange de solutés chargés (ions, polyélectrolytes) ne va pas dépendre seulement d'un simple "effet tamis" (c'est-à-dire d'une discrimination en fonction de la taille de l'espèce à retenir), mais aussi des effets de charges électriques découlant de la nature chimique du matériau membranaire.

L'origine de la charge de surface d'une membrane peut provenir du caractère acide ou basique des groupements de surface (membranes organiques possédant par exemple des groupes amide, carboxyle ou sulfone) ou des propriétés amphotères des sites de surface (fonctions hydroxyle à la surface des oxydes métalliques constituant les membranes céramiques). L'adsorption d'espèces chargées (ions, polyélectrolytes, surfactants ioniques) à la surface du matériau peut également être responsable de la charge superficielle.

La charge de surface d'une membrane dépend donc non seulement de la nature chimique du matériau membranaire mais également de son environnement physico-chimique [16].

I.2.4 Caractères Hydrophile/hydrophobe des membranes :

Le caractère hydrophile d'un matériau est un paramètre très important puisqu'il conditionne les interactions soluté-membrane et solvant-membrane. C'est un paramètre-clé de pouvoir de filtration et de capacité de décolmatage des membranes.

Dans de nombreuses applications, l'efficacité des membranes hydrophiles est supérieure à celle des membranes hydrophobes, ces dernières étant confrontées à un colmatage plus important dès lors que des molécules ou particules hydrophobes (protéines, colloïdes...) sont présentes dans le fluide filtré.

De plus, l'énergie des interactions entre molécules hydrophobes et surface hydrophile étant plus faible que pour un système hydrophobe- hydrophobe [17].

Chapitre III

Vieillessement de membranes d'osmose inverse en polyamide

Les procédés membranaires regroupent un grand nombre de techniques permettant de réaliser des séparations en phase liquide ou en phase gazeuse sous l'action de différentes forces de transfert (mécanique, électrique ou chimique). On y distingue les procédés baromembranaires, lesquels utilisent une différence de pression comme force motrice. Pour les séparations en phase liquide, ceux-ci sont au nombre de quatre :

- ✓ la micro-, l'ultra-, la nanofiltration, qui mettent en jeu des membranes possédant une structure poreuse.
- ✓ l'osmose inverse qui utilise des matériaux denses.

II.1 Généralités

II.1.1 Principe de l'osmose inverse

L'osmose inverse est un procédé de filtration tangentielle qui permet l'extraction d'un solvant, le plus souvent l'eau, par perméation sélective à travers une membrane dense sous l'action d'un gradient de pression. Elle s'oppose au phénomène naturel d'osmose qui tend à transférer le solvant d'une solution diluée vers une solution concentrée mises en contact par une membrane sélective sous l'action du gradient de concentration (figure II.1). Lorsqu'une pression est appliquée sur le compartiment le plus concentré, le flux de solvant diminue jusqu'à s'annuler pour une pression égale à la pression osmotique de la solution. Lorsque la pression appliquée est supérieure à cette pression osmotique, le flux s'inverse : c'est le phénomène d'osmose inverse (figure II.2). La pression efficace correspond donc à la pression de part et d'autre de la membrane (pression transmembranaire, PTM) diminuée de la différence de pression osmotique ($\Delta\pi$) de part et d'autre de la membrane [18].

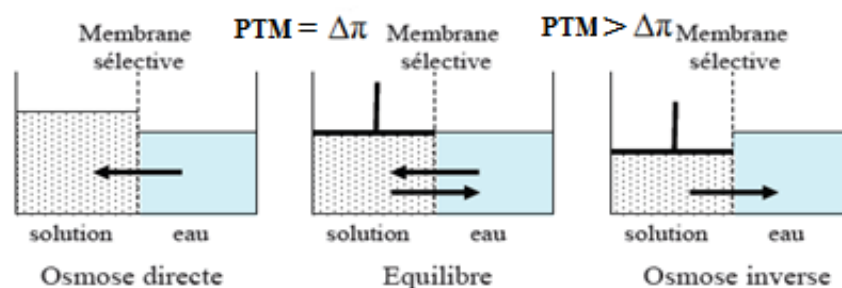


Figure II.1 : Principe des phénomènes d'osmose et d'osmose inverse [19].

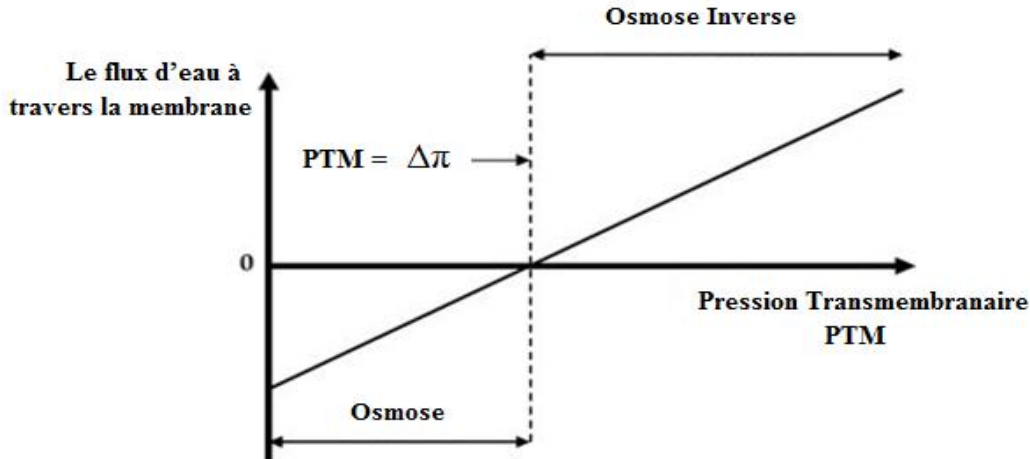


Figure II.2: Osmose inverse à travers une membrane dense [20].

- La pression transmembranaire (PTM) est définie par

$$PTM = \frac{P_{Re} - P_{RS}}{2} - P_p \quad (II - 1)$$

Où

P_{Re} et P_{RS} Pressions à l'entrée et à la sortie du module, au niveau de la membrane.

P_p : Pression du perméat

- La pression osmotique est exprimée en fonction de l'activité du solvant, par l'équation suivante [21] :

$$RT \ln a_{eau} = -\pi \bar{V} \quad (II - 2)$$

Dans cette équation, l'activité de l'eau, a_{eau} , est liée à la pression osmotique π (bar), au volume molaire de l'eau \bar{V} ($m^3 \cdot mol^{-1}$), à la constante de gaz parfait R ($8,3145 m^3 \cdot Pa \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) et T , la température absolue (K).

Pour des solutions relativement diluées, la pression osmotique peut être déterminée à partir de la concentration molaire de la solution à partir de la relation de Van't Hoff [22]:

$$\pi = iCRT \quad (II - 3)$$

Où i correspond au nombre d'ions dissociés en solution dans le cas d'électrolytes. Il est égal à 1 pour des solutions neutres. C est la concentration molaire ($mol \cdot m^{-3}$) du soluté.

II.1.2 Mécanisme de transfert

Dans le cas de l'osmose inverse, les transferts de solvant et de soluté au travers d'une membrane semi-perméable se font par solubilisation-diffusion ; toutes les espèces moléculaires (soluté et solvant) se dissolvent dans la membrane et diffusent à l'intérieur de celle-ci sous l'action d'un gradient de concentration et de pression.

En absence de colmatage, le flux de solvant (ici l'eau) à travers la membrane est exprimé par l'équation suivante [23] :

$$J_e = \frac{PTM - \Delta\pi}{\mu R_m} \quad (\text{II} - 4)$$

Avec :

J_e Flux d'eau à travers la membrane ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$)

PTM La pression transmembranaire moyenne (P_a)

$\Delta\pi$ Différence de pression osmotique de part et d'autre de la membrane (P_a)

η Viscosité dynamique de l'eau ($P_a \cdot s$)

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

Au cours du procédé, sous l'action de la pression transmembranaire, la solution à traiter de concentration C_a et de volume V_A , se sépare en deux flux au niveau de la membrane de surface S_{mb} (figure II.3) : l'un de concentration C_p , de débit D_p , de volume V_p et de pression relative P_p , passe à travers celle-ci et constitue le perméat ; l'autre, de concentration C_{RS} , de débit D_{RS} , de volume V_{RS} et de pression relative P_{RS} est retenu et devient le rétentat. On appellera alimentation ce qui est dans la cuve, rétentat-entrée (concentration C_{Re} , débit D_{Re} , pression relative P_{Re}) ce qui arrive réellement sur la membrane et rétentat-sortie ce qui est retenu et récupéré à la sortie du module membranaire.

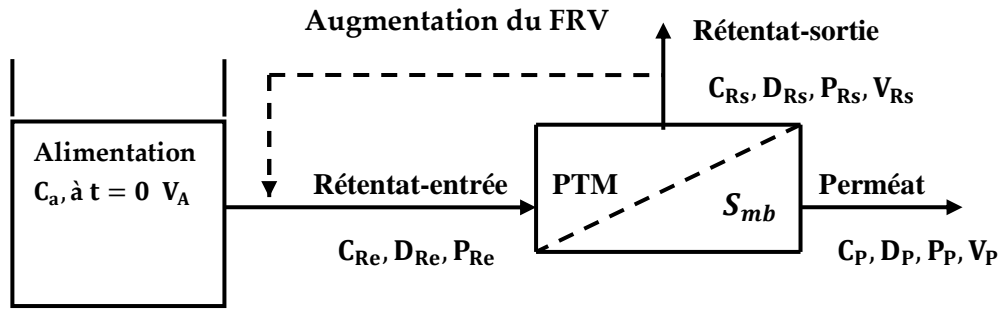


Figure II.3 : Schéma de principe d'une installation d'osmose inverse

Les performances du procédé sont évaluées par plusieurs paramètres :

- La **densité de flux de perméat** ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ou plus communément $\text{L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) permet de connaître la productivité de perméat par rapport à la surface membranaire installée :

$$J_P = \frac{D_P}{S_{mb}} \quad (\text{II} - 5)$$

Elle est en général proportionnelle à la pression efficace ($P_{tm} - \Delta\Pi$).

- Le **taux de conversion Y** et le **facteur de réduction volumique (FRV)** permettent d'évaluer le volume traité par rapport au volume initial. Le premier est plus couramment utilisé dans le traitement de l'eau pour des systèmes d'osmose inverse sans recirculation du rétentat.

Le facteur de réduction volumique (FRV) est utilisé dans les industries agro-alimentaires, en particulier lorsque le rétentat-sortie est recirculé en entrée du module membranaire (figure II.3) :

$$Y = \frac{D_P}{D_{Re}} \text{ avec} \quad Y \leq 1 \quad (\text{II} - 6)$$

$$\text{FRV} = \frac{V_A}{V_{RS}} \quad (\text{II} - 7)$$

Lorsque le volume de la boucle de recirculation est négligeable :

$$\mathbf{FRV} = \frac{D_A}{D_{R_s}} \quad (\text{II} - 8)$$

Ces deux paramètres sont liés par :

$$\mathbf{FRV} = \frac{1}{1-Y} \quad (\text{II} - 9)$$

- Le **taux de rétention Tr** permet de connaître la sélectivité de la membrane.

$$\mathbf{TR} = \frac{C_{\text{ref}} - C_P}{C_{\text{ref}}} \cdot 100 \quad (\text{II} - 10)$$

Il peut être calculé avec $C_{\text{ref}} = C_A$ (ou C_{Re}) ou C_{R_s} . Cependant, la donnée la plus représentative pour estimer ce qui se passe le long de la membrane serait d'utiliser la moyenne des concentrations d'entrée (C_A ou C_{Re}) et de sortie (C_{R_s}) [24].

II.2 Membranes et Modules

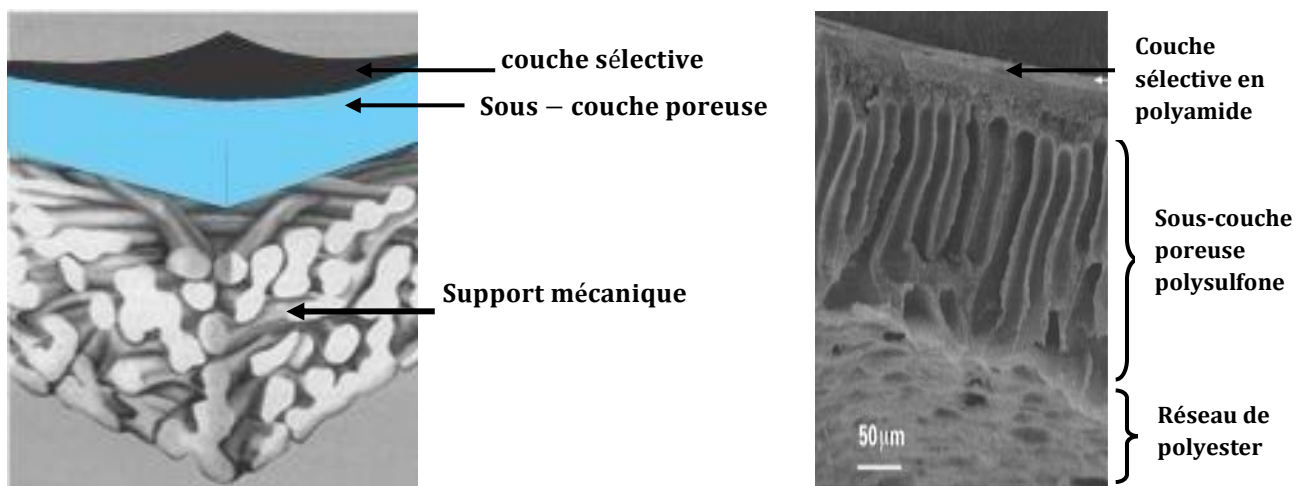
II.2.1 Membranes d'osmose inverse :

Le procédé de l'osmose inverse est basé sur la propriété des membranes semi-perméables de laisser passer l'eau tout en arrêtant les sels dissous [19]. La séparation des solutés et le passage du solvant (l'eau dans la plupart des cas) dépendent du choix des matériaux, techniques d'élaboration et structure de la membrane [25].

L'osmose inverse n'a pu se développer que grâce à la mise au point de techniques permettant de préparer des films polymères d'épaisseur très faible, sans quoi les surfaces membranaires à mettre en œuvre pour avoir un rendement suffisant auraient été gigantesques. Les membranes utilisées sont donc asymétriques (plusieurs couches d'épaisseur différente) et composites (plusieurs matériaux différents) [24].

Les premières membranes d'osmose inverse étaient constituées d'acétate de cellulose asymétrique. Aujourd'hui, la majorité des membranes d'osmose inverse ont une couche active constituée de polyamide aromatique déposé sur un support polysulfone sur polyester, présentant une meilleure tenue mécanique, chimique et thermique et générant des densités de flux plus élevées. Elles sont donc en général composées de 3 couches (figure II.4) :

- La base (~100 μm), formée d'un matériau inerte type textile tissé ou non (ex : polyester téréphtalique), assure la résistance physique du film. Elle est trop grossière pour permettre le dépôt en couche mince de la partie active.
- Le support (~50 μm) est une membrane d'ultrafiltration aux pores plus fins, calibrés (ex : polysulfone). Il assure la résistance mécanique de l'ensemble.
- La couche active superficielle (~0,1 à 0,2 μm) permet la séparation des espèces. Elle est déposée sur le support. Le polymère le plus employé est le polyamide aromatique. Il est traité différemment selon les fabricants et les modèles employés [24].



a. représentation schématique d'une membrane composite [26]

b. exemple de membrane composite : sous-couche en polysulfone– couche active en polyamide [27]

Figure II.4 : Membranes composites.

II.2.1.1 Synthèse de la couche active en polyamide aromatique par polymérisation interfaciale

La polymérisation interfaciale (PI) permet de synthétiser la couche active en polyamide aromatique des membranes organiques composites utilisées en osmose inverse. Les couches de polymère créées sont très fines (10 à 100 nm) et denses. Il est alors possible de produire des membranes très sélectives ayant des perméabilités relativement importantes.

La technique consiste à réaliser une condensation à une interface située à la surface d'un support poreux (membrane d'ultrafiltration, par exemple). Pour cela, deux monomères d'hydrophilie différente (typiquement une polyamine et un dichlorure d'acide) sont dissous dans deux solvants immiscibles (eau/solvant organique). Le support poreux initial est imprégné d'une première solution puis mis en contact avec la deuxième solution. La polycondensation se produit à l'interface entre les deux liquides et une fine couche de polymère réticulé est obtenue. Une couche protectrice finale est généralement déposée à la surface de la membrane puis redissoute au moment de son utilisation. La figure II.5 présente un schéma de mise en œuvre de cette technique [3].

Un polyamide aromatique comporte des groupements amide –**NHCO** –, formant un réseau réticulé, et des groupements terminaux acido-basiques acide carboxylique –**COOH** / –**COO** – et amine secondaire –**NH₂** / –**NH₃⁺**. La proportion de ces groupements conditionne les propriétés structurales, notamment la rigidité ou stabilité conformationnelle des chaînes, et interfaciales, incluant l'énergie libre de surface, et influence de ce fait les propriétés de transfert au sein de la couche active [21].

Dans une étude expérimentale antérieure, Chai et Krantz [28], 1994 ont observé que la morphologie et l'épaisseur du film de polyamide aromatique réticulé dépend de la concentration des 2 monomères (affectant leur coefficient de diffusion vers l'interface) et de la durée de synthèse ajustée par un opérateur. Ils mettent en évidence pour différentes concentrations des deux monomères et temps de réaction que l'épaisseur d'un film de polyamide aromatique n'excède pas 0,5 µm. Dernièrement, Ghosh et Jeong. [29], 2008, dans une étude exhaustive sur les conditions de synthèse du polyamide aromatique, ont mis en évidence que la solubilité des 2 monomères dans la phase organique influe sur le degré de réticulation et la rugosité en surface, c'est-à-dire sur la proportion de liaisons amide et de groupements terminaux.

Enfin, des propriétés de la couche support de polysulfone (son hydrophilie et porosité principalement) peuvent impacter les conditions de synthèse de la couche active et influencer sur ses propriétés de sélectivité [30].

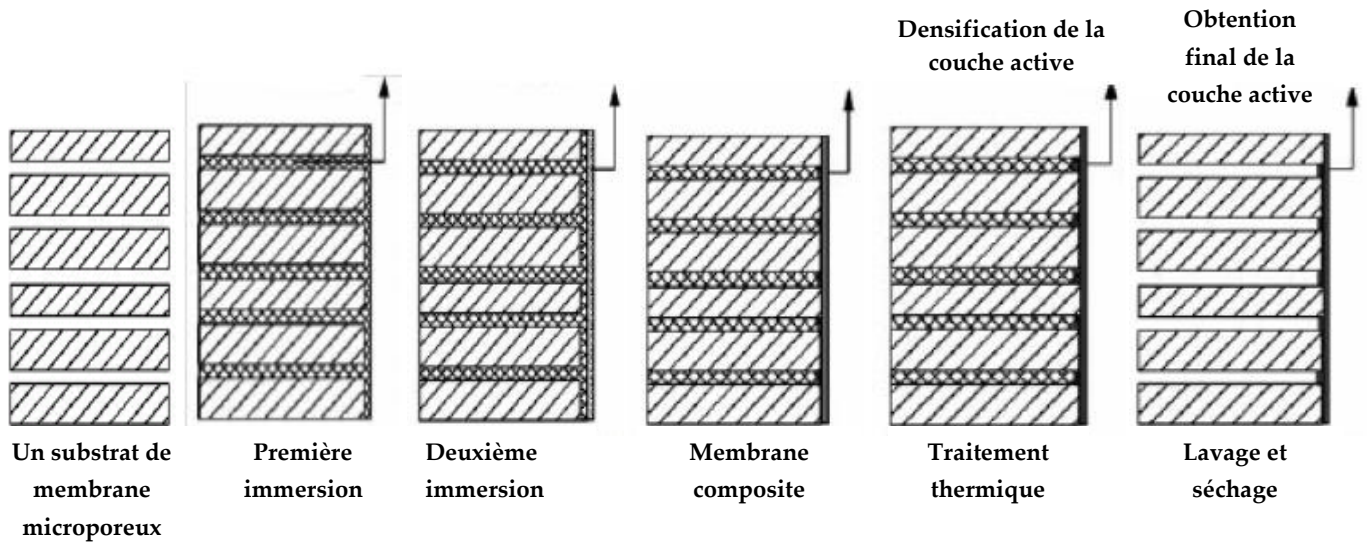


Figure II.5: Schémas du processus de synthèse de la couche active en polyamide aromatique par polymérisation interfaciale [31]

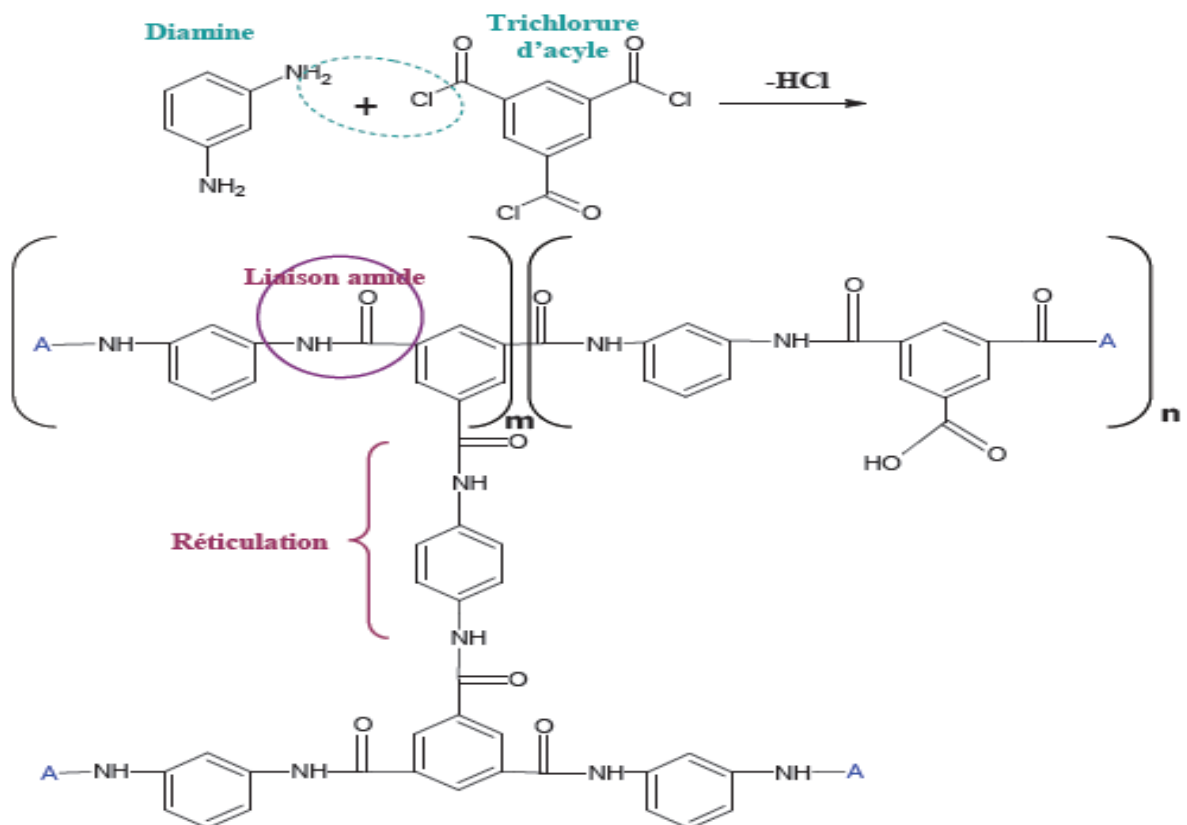


Figure II.6 : Réaction de synthèse du polyamide aromatique [24].

II.2.2 Modules d'osmose inverse :

En osmose inverse, les modules spiralés sont majoritairement employés, ainsi que les fibres creuses. Ces deux types de modules ont l'avantage d'être compacts et peu chers, ils présentent de faibles volumes morts et nécessitent une faible consommation énergétique [32].

Actuellement, les modules spiralés représentent 95 % du marché de membranes osmose inverse [33]. Ces modules sont composés d'enveloppes membranaires planes enroulées de façon serrée autour d'un tube collecteur de perméat. Chaque enveloppe comprend une feuille de membrane pliée en deux de chaque côté d'une fine grille d'espacement en plastique appelé « espaceur fin » servant à acheminer le perméat vers le tube collecteur. Les deux extrémités opposées ouvertes de l'enveloppe sont scellées ensemble avec de la colle tandis que l'extrémité opposée au pli est collée au tube collecteur perforé à cet endroit. L'espace entre chaque enveloppe constitue un canal d'écoulement tangentiel pour l'alimentation et il est partiellement comblé par une autre grille d'espacement en plastique cette fois plus grossière appelé « espaceur grossier ». En plus d'avoir la fonction principale de séparer les enveloppes les unes des autres, l'espaceur grossier sert de promoteur de turbulence afin de minimiser le colmatage des membranes. Les enveloppes et les espaceurs grossiers sont donc disposés en alternance et ils sont ensuite enroulés ensemble autour du tube collecteur de perméat. Une couche de plastique rigide recouvre le module spiralé de forme cylindrique afin de lui conférer une résistance mécanique et de pouvoir l'insérer dans un caisson pressurisé de même forme.

Les modules industriels ont un diamètre de 0,2 m, une longueur de 1 m et contiennent environ 35 m² de surface membranaire. Il existe aussi des plus petits modules destinés aux études pilotes.

Ces modules ont 0,1 m de diamètre, une longueur de 1 m et contiennent environ 7 m² de membrane. Les modules spiralés sont très compacts et ils nécessitent donc un bon prétraitement car ils sont sensibles à l'obstruction des canaux d'écoulement tangentiels.

En effet, tout comme les membranes, les espaceurs grossiers du côté de l'alimentation ont tendance à se colmater puisqu'ils ne créent pas que des zones à turbulence élevée mais aussi des zones mortes. Ce serait dans ces zones mortes que les dépôts organiques pourraient se former [12].

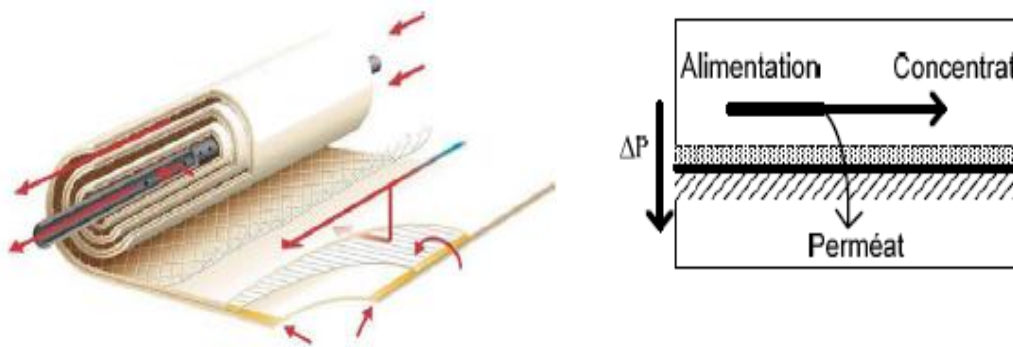


Figure II.7: Coupe d'un module spirale comportant des membranes OI composite en PA. Représentation schématique du mode de filtration tangentielle.

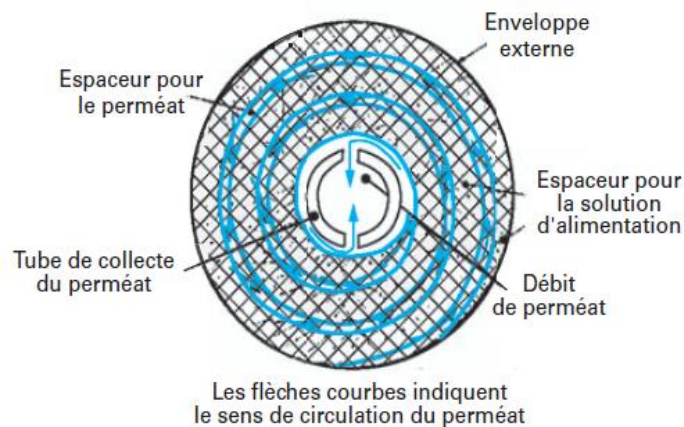


Figure II.8: Schéma de circulation des fluides [6].

II.3 Applications de l'osmose inverse

L'osmose inverse présente des avantages par rapport à d'autres procédés de traitement des effluents. Elle permet d'avoir un traitement plus poussé que la nanofiltration, en particulier en ce qui concerne l'abattement de la couleur, de la dureté et de la conductivité. A la différence des procédés biologiques, elle permet de séparer les molécules non biodégradables, en particulier les composés colorés. Contrairement à l'ultrafiltration, elle retient des composés dissous. Par ailleurs, elle permet d'abattre plusieurs paramètres de qualité à la fois : par exemple, Carbone organique dissous (COD) et coloration [34].

L'osmose inverse a été mise en place dans de nombreux cas de traitements des eaux et est de plus en plus utilisée pour le traitement d'effluents industriels.

II.3.1 Production d'eau

Pour les pays dont les ressources en eaux sont limitées, l'osmose inverse s'avère un bon procédé de traitement des eaux naturelles afin de les rendre aptes à leur utilisation en agriculture ou à la consommation humaine. Historiquement, l'osmose inverse a été employée pour dessaler l'eau de mer. C'est encore aujourd'hui, et peut-être plus que jamais, l'application principale de ce procédé.

Devant l'augmentation des besoins en eau potable, les industriels ont dû étendre les sources d'eau à purifier. Les eaux souterraines ou de surface plus ou moins saumâtres sont devenues de bonnes candidates [24]. Un des grands avantages de l'osmose inverse est qu'elle produit de l'eau suffisamment pure pour être utilisée dans les industries électroniques, pharmaceutiques, biomédicales ...etc.

II.3.1.1 Dessalement de l'eau de mer :

Le dessalement d'eau de mer pour la production d'eau potable est une solution alternative qui permet d'augmenter les ressources en eau disponible, de fournir une solution en cas de sécheresse et de lutter contre les pénuries.

La caractéristique la plus importante des eaux de mer est leur salinité, c'est-à-dire leur teneur globale en sels (chlorures de sodium et de magnésium, sulfates, carbonates). La salinité moyenne des eaux des mers et océans est de 35 g.L^{-1} ($27,2 \text{ g.L}^{-1}$ de NaCl, $3,8 \text{ g.L}^{-1}$ de MgCl_2 , $1,7 \text{ g.L}^{-1}$ MgSO_4 , $1,26 \text{ g.L}^{-1}$ CaSO_4 , $0,86 \text{ g.L}^{-1}$ K_2SO_4) [35].

En raison de la forte salinité de l'eau de mer, seules les membranes d'osmose inverse ayant les meilleurs rejets de sel (99.3% ou plus) peuvent produire de l'eau potable. La pression osmotique de l'eau de mer est d'environ 24 bars, il peut atteindre des valeurs très élevées pour la saumure rejetée, jusqu'à 41 bars, ce qui influence directement sur la pression de fonctionnement (**PTM**) (figure II.9). Pour cela, les systèmes d'osmose inverse en dessalement d'eau de mer ne fonctionnent pas à un taux de conversion plus de 35-45%, et dans ce cas plus de la moitié de l'eau d'alimentation quitte l'installation sous forme de saumure pressurisée [18].

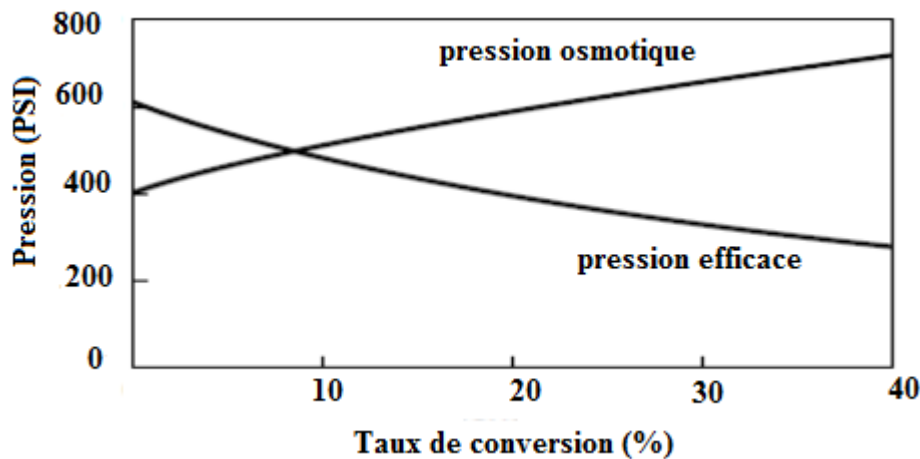


Figure II.9: Relation entre le taux de conversion, pression osmotique et pression efficace dans une installation à osmose inverse [18].

II.3.1.2 Dessalement des eaux saumâtres

On appelle eau saumâtre une eau salée non potable de salinité inférieure à celle de l'eau de mer. La plupart des eaux saumâtres contiennent entre 1 et 10 g de sels par litre. Ce sont parfois des eaux de surface mais le plus souvent des eaux souterraines qui se sont chargées en sels en dissolvant certains sels présents dans les sols qu'elles ont traversés. Leur composition dépend donc de la nature des sols traversés et de la vitesse de circulation dans ces sols. Les principaux sels dissous sont CaCO_3 , le CaSO_4 , le MgCO_3 et le NaCl [35].

La pression osmotique de l'eau saumâtre est d'environ 0.76 bars pour 1000 ppm de sel et généralement les effets de la pression osmotique ne limitent pas de façon significative le taux de conversion qui atteint des valeurs entre 70% et 90%. Par conséquent, la concentration côté rétentat augmente avec le taux de conversion et la saumure rejetée peut être 10 fois plus concentrée en ions que l'alimentation [18].

II.3.1.3 La production de l'eau ultrapure :

La notion d'eau ultrapure est toute relative ; chaque industrie a ses exigences et les normes évoluent en permanence. Pour la production d'eau ultrapure, on cherche à obtenir de l'eau très pure, que ce soit en composition inorganique ou organique.

Un des grands avantages de l'osmose inverse est qu'elle produit de l'eau suffisamment pure pour être utilisée dans les industries électroniques, pharmaceutiques et biomédicales. La source utilisée peut être de l'eau de rivière, de l'eau de ville ou des eaux usées de procédés.

II.3.2 Traitement des effluents et des eaux résiduaires :

L'augmentation constante des quantités d'eaux usées produites par les industries et les communautés urbaines dans le monde présente des risques pour la santé et l'environnement. L'osmose inverse est assez performante pour le recyclage des eaux usées pour l'irrigation (zones agricoles, espaces verts, plantations forestières...) ainsi pour le traitement des eaux industrielles pour une réhabilitation (ou plus simplement pour abaisser la pollution chimique).

II.4 Diversité de molécules à séparer :

Deux grandes familles de molécules sont potentiellement retenues lors du procédé d'osmose inverse : les sels (ions inorganiques) et les molécules organiques (ionisées ou non). Mais si le but premier du procédé est parfois de retenir les molécules de l'une ou l'autre de ces familles, l'ensemble des impuretés est en général retenu.

Certaines études ne se focalisent d'ailleurs sur aucune des familles et envisagent un traitement global. Le traitement des sources d'eau naturelle est en général considéré comme un dessalement bien que des molécules organiques soit également retenues. Pour la production d'eaux ultrapure, on cherche à obtenir de l'eau très pure, que ce soit en composition inorganique ou organique [24].

II.5 Influence des paramètres opératoires

De nombreux paramètres ont des influences, parfois opposées, sur les performances du procédé d'osmose inverse. L'idéal est d'obtenir une densité de flux et un taux de rétention élevés, mais parfois les conditions de fonctionnement ont des effets antagonistes sur ces paramètres.

II.5.1 Pression

La pression de fonctionnement (PTM) doit avant tout être supérieure à la pression osmotique. Par exemple, Sridhar et al. [36] constatent que pour une pression appliquée inférieure à 8,9 bars, aucun perméat n'est produit lors du traitement d'un effluent d'industrie d'huile végétale. Ainsi, la pression efficace ($PTM - \Delta\pi$) correspond à la pression qui conduit réellement à la production de perméat. Plus cette pression est élevée, plus le flux de perméat est important. De même, le taux de rétention augmente lorsque la pression augmente [24].

Sridhar et al. [36] expliquent l'augmentation du taux de rétention de la manière suivante: lorsque la pression transmembranaire augmente, le flux de solvant augmente proportionnellement tandis que le flux de solutés augmente moins rapidement. La concentration en soluté dans le perméat s'en trouve diminuée et par conséquent le taux de rétention augmenté.

II.5.2 Température

L'augmentation de la température engendre une diminution de la viscosité des solutions, et par conséquent une augmentation de la densité de flux de perméat, d'environ 3% par degré Celsius. Le taux de rétention diminue. En effet, la diffusivité de l'eau et des solutés augmente avec la température.

Afin de prendre en compte la variation de la viscosité de l'eau, même si ce n'est pas le seul paramètre dépendant de la température, il est d'usage de ramener les densités de flux à une température de référence (X) [24] :

$$K_T = \frac{\mu_T}{\mu_{X^\circ C}} \quad (\text{II} - 10)$$

$$J_{P-X^\circ C} = J_{P-T} \cdot K_T \quad (\text{II} - 11)$$

K_T : Facteur correctif à appliquer pour passer de J_{P-T} à $J_{P-X^\circ C}$

μ_T , $\mu_{X^\circ C}$: viscosités dynamiques à T , la température de travail, et X la température de référence, en Pa. s

J_{P-T} , $J_{P-X^\circ C}$: densités de flux de perméat à T , la température de travail, et à X la température de référence, en $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$

Par ailleurs, pour une pression donnée, le compactage de la membrane est d'autant plus important que la température est élevée [22]. Il est donc important de vérifier que la membrane et le module aient une tenue suffisante à la température de fonctionnement choisie

En général, la température maximale conseillée est de l'ordre de 50°C.

II.5.3 Débit d'alimentation

L'augmentation du débit d'alimentation engendre une augmentation de la vitesse de circulation le long de la membrane. Plus elle est importante, plus les phénomènes de turbulence sont favorisés et plus la polarisation de concentration diminue. La concentration aux abords de la membrane et le colmatage sont alors moins importants, et la diminution de densité de flux de perméat au cours du temps aussi [24].

II.5.4 Concentration en soluté

Lorsque la concentration de l'alimentation augmente, la densité de flux diminue. Il y a deux raisons à cela. D'une part, l'augmentation de la concentration engendre une augmentation de la pression osmotique côté rétentat, provoquant une diminution de la pression efficace. Sans augmentation de pression transmembranaire pour la contrer, le flux diminue. D'autre part, l'augmentation de concentration peut accentuer le colmatage par gélification ou précipitation des solutés. Cependant, cette tendance n'est pas systématique [24].

Le taux de rétention aussi peut diminuer lorsque la concentration en soluté augmente [36]. En effet, la diminution de la pression efficace et donc de la densité de flux de perméat engendre une augmentation de la concentration dans le perméat.

II.5.5 Taux de conversion, durée de filtration et FRV

En mode continu, plus le taux de conversion est élevé, plus le flux diminue. En effet, la concentration côté rétentat augmente avec le taux de conversion, la pression osmotique côté rétentat et le colmatage augmentent aussi. Le même effet est obtenu en mode discontinu avec une durée de filtration et donc un FRV importants [24].

Par conséquent, en ce qui concerne le colmatage, il est plus intéressant de travailler à bas taux de conversion ou FRV. En revanche, un fort taux de conversion est favorable à la consommation énergétique, qui est inversement proportionnelle à ce paramètre [22].

Les paramètres de fonctionnement ayant le plus d'influence sur l'augmentation du flux de perméat sont par ordre d'importance : la pression, la température, le débit d'alimentation et la concentration de l'alimentation [24].

III.1 Introduction :

III.1.1 Définition :

On appelle vieillissement tout phénomène d'évolution lente et irréversible de la structure et/ou de la composition d'un matériau sous l'effet de l'interaction avec l'environnement, de sollicitations mécaniques, ou de la combinaison de plusieurs de ces causes (on parlera alors de couplage). [37].

Sur les sites industriels, les performances de membranes d'osmose inverse en fonctionnement se dégradent au cours du temps. Cette diminution des performances fait suite à un vieillissement pouvant affecter la membrane et peut avoir des origines multiples (figure III.1). On distingue le vieillissement physique et chimique.

Dans le premier cas, il y a des changements dans les paramètres physiques de membranes d'osmose inverse tels que, l'épaisseur, la rugosité sous l'effet :

a- Du colmatage ; dans le cas de l'osmose inverse, le phénomène de colmatage peut être classifié en 4 catégories suivantes:

- la précipitation des composés inorganiques sur la membrane (l'entartrage),
- la formation du dépôt par des particules ou des matières organiques sur la membrane
- la formation du biofilm sur la membrane (le bio-colmatage)
- l'adsorption dans la membrane

Dans le deuxième cas, il y a modification de la structure chimique des matériaux membranaires sous l'effet de :

b- la réaction avec les différents agents de nettoyages, génériques ou formulés, couramment utilisés lors du prétraitement ou pour le nettoyage de la surface de membranes.

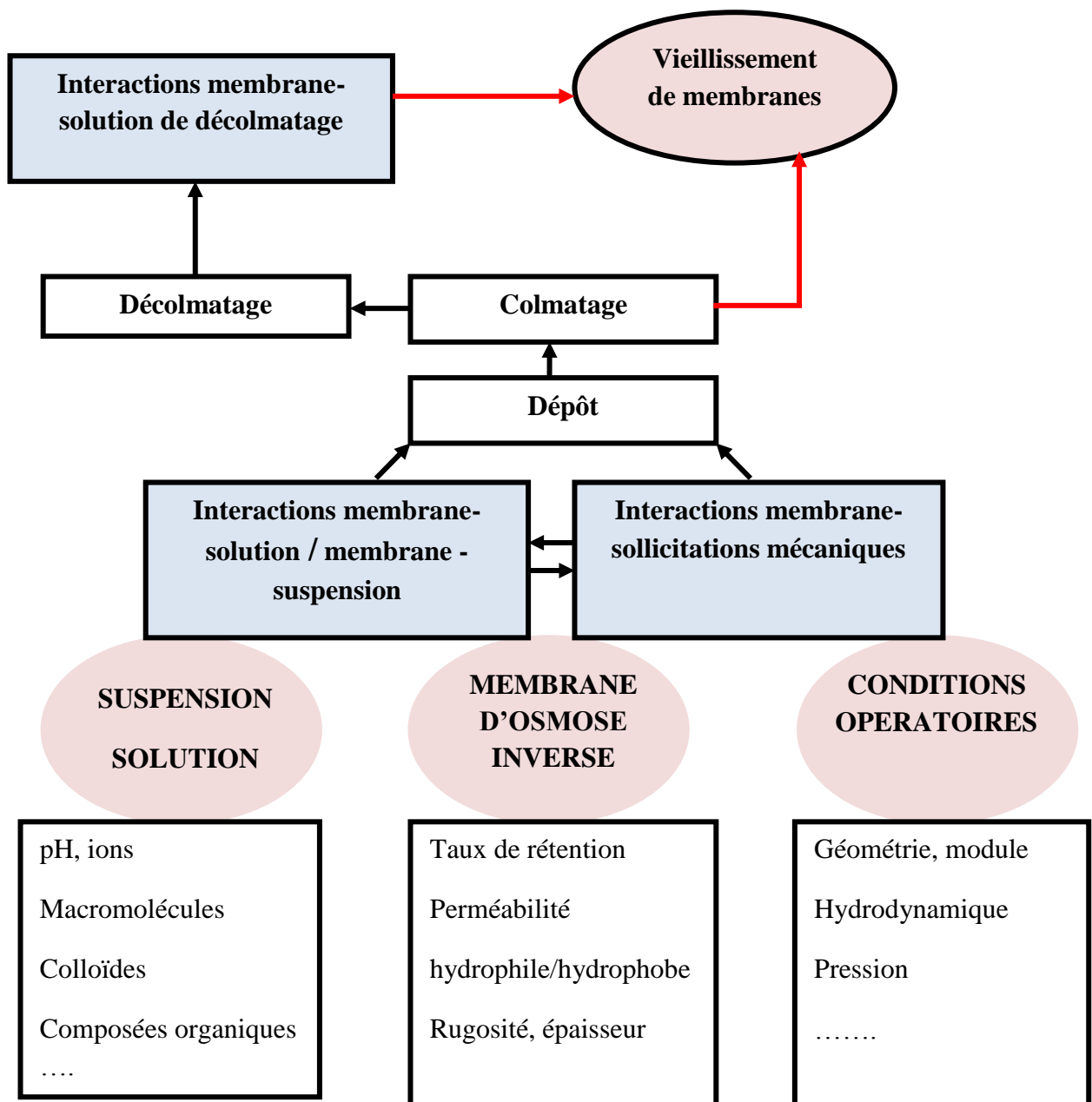


Figure III.1 : Interactions pouvant altérés la membrane

III.2 Vieillessement physique de membranes d'osmose inverse par le colmatage

L'osmose inverse présente toutefois une limitation due au fait de l'accumulation de matière à la surface de la membrane conduisant à la formation d'un dépôt : le colmatage. Celui-ci tend à accroître la consommation d'énergie, à augmenter les fréquences de nettoyage et à réduire la durée de vie des membranes. Le colmatage est donc une limitation majeure de l'osmose inverse puisqu'il diminue leurs performances.

III.2 .1 Définition du colmatage

En l'absence de solutés ou de particules (solvant pur), toute augmentation de la pression transmembranaire engendre une augmentation proportionnelle de la densité de flux volumique (ou flux) du perméat. Le coefficient de proportionnalité L_p est nommé perméabilité hydraulique de la membrane et dépend des caractéristiques intrinsèques de celle-ci telles que son épaisseur, leur dimension... Ce coefficient représente ainsi le volume qu'il est possible de faire passer au travers d'une membrane par unité de pression, de temps et de surface filtrante [38].

Ce flux de solvant pur est décrit par la loi de Darcy :

$$J_p = \frac{Q_p}{S} = L_p \cdot PTM = \frac{PTM}{\mu \cdot R_m} \quad (\text{III} - 1)$$

Avec :

- J_p Densité de flux volumique ($m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)
- Q_p Débit de filtration du solvant pur ($m^3 \cdot s^{-1}$)
- S Surface filtrante (m^2)
- L_p Perméabilité hydraulique de la membrane ($m \cdot Pa^{-1} \cdot s^{-1}$)
- PTM Pression transmembranaire (Pa)
- μ Viscosité dynamique du solvant pur (Pa. s)
- R_m Résistance hydraulique de la membrane (m^{-1})

Il a été constaté expérimentalement ([39],[40]) lors de la filtration d'un fluide réel ou une suspension colloïdale, qu'il existe un seuil de pression transmembranaire au-delà duquel toute augmentation de pression transmembranaire n'entraîne plus aucune augmentation du flux de perméat. Dans le cas d'une filtration tangentielle à pression transmembranaire constante, le flux s'écarte progressivement de la courbe du solvant pur pour atteindre une valeur limite de flux J_p limite (figure III.2).

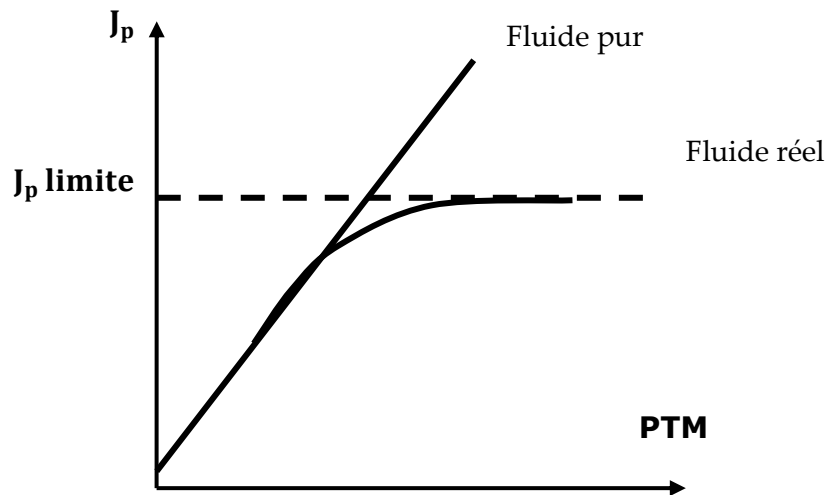


Figure III.2 : Evolution du flux de perméat en fonction de la PTM pour un fluide pur et un fluide réel [38].

Cet écart à la droite de filtration à l'eau pure est dû à l'accumulation de matière à l'interface fluide /solide sous l'effet convectif créé par le flux de perméation. Ces éléments accumulés à la surface de la membrane modifient soit les propriétés physico-chimiques de la couche située à l'interface fluide/membrane soit les propriétés de la membrane elle-même.

Dans le premier cas, et selon la nature des espèces mises en jeu, les termes de polarisation de concentration et de colmatage par dépôt seront utilisés. Dans le second cas, les termes d'adsorption seront utilisés [41].

III.2 .2 La polarisation de concentration.

La polarisation de concentration est la conséquence de l'accumulation de solutés au voisinage de la membrane. Un gradient de concentration est formé très rapidement (en quelques secondes de filtration) dans une couche dite « couche de polarisation ». L'accumulation de solutés dans cette couche est la conséquence de deux mécanismes opposés:

- un mouvement de convection des molécules vers la membrane sous l'effet d'une force convective due à la perméation ;
- un mouvement de rétro-diffusion des molécules, dans le sens inverse, sous l'effet d'une force diffusive due au gradient de concentration [38].

La concentration d'une espèce au voisinage de la membrane (C_m) va augmenter jusqu'à ce qu'un équilibre s'établisse entre le flux transféré à travers la membrane sous l'action du gradient de pression ($J_p \cdot C_a$) et le flux qui diffuse en sens inverse sous l'action du gradient de concentration, de la couche limite vers la solution ($D \frac{dc}{dx}$) (figure III.3). La polarisation de concentration est un phénomène réversible qui disparaît si la force motrice de transfert est annulée [23].

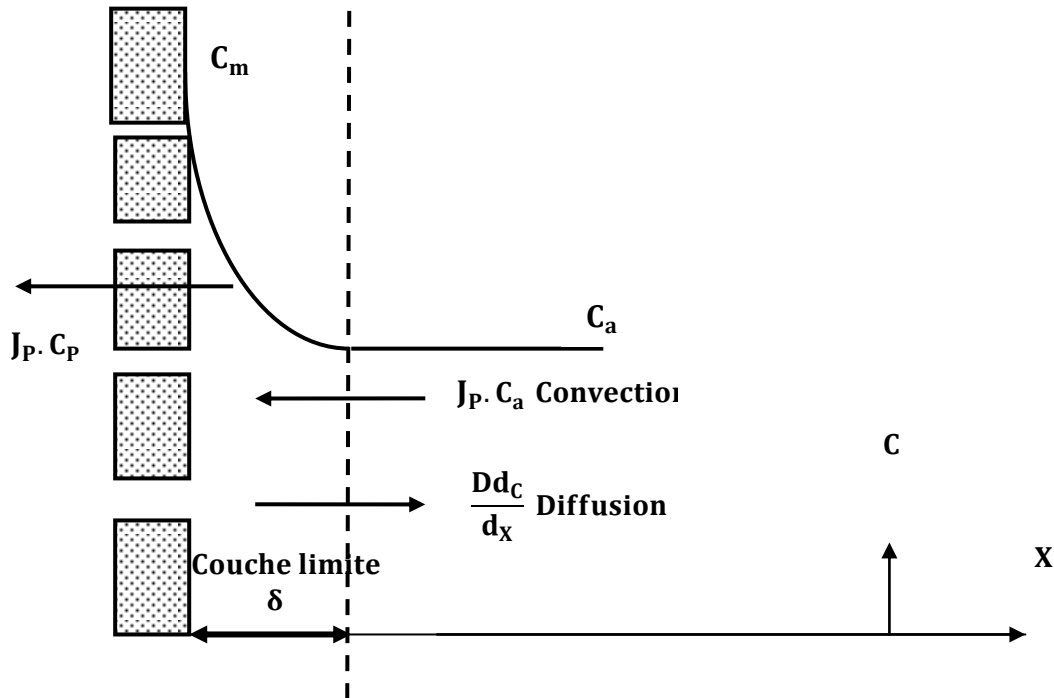


Figure III.3 : Phénomène de polarisation de concentration [1].

III.2 .3 Le colmatage

Le colmatage se traduit par une modification des propriétés de la membrane et représente l'ensemble des phénomènes limitant le transfert de matière.

De part son importance sur la limitation des performances des membranes, le colmatage constitue très certainement le phénomène ayant donné lieu au plus grand nombre d'études, aussi bien théoriques qu'expérimentales, dans le domaine des procédés membranaires.

Dans le cas de l'osmose inverse, on distingue communément quatre types de colmatage :

III.2 .3.1 Le colmatage par entartrage

L'entartrage sur une membrane est principalement causé par :

- 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 les installations d'osmose inverse 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....) [23].

Luo et Wang (2001) [42] ont montré que des complexes colloïdaux (**Si – Al – Fe**) constituent l'entartrage principal de la membrane d'osmose inverse. Les éléments prédominants sont le silicium et l'aluminium qui représentent 23,81 % et 17,67 % respectivement des éléments totaux. La précipitation du silicium est probablement expliquée par l'effet de la présence des ions trivalents, à savoir Al^{3+} et Fe^{3+} .

III.2 .3.2 L'adsorption dans la membrane

C'est un phénomène qui implique généralement les macromolécules (comme les protéines) présents dans le fluide à traiter et ayant une affinité physico-chimique pour le matériau membranaire. Ils s'adsorbent alors à la surface de la membrane ou dans ses pores. C'est un phénomène à long-terme dont les effets résultants (réduction du nombre ou de la taille des pores et donc augmentation de la résistance au transfert de matière et modification de la charge de surface de la membrane) se produisent très lentement.

L'importance de ce phénomène dépend de la nature du couple soluté/membrane, des conditions du milieu (T, pH, force ionique) et des conditions opératoires de filtration (concentration en soluté, vitesse de recirculation, temps de contact soluté/membrane). De manière générale, l'adsorption augmente avec l'élévation de la température et diminue à fort pH [38].

L'adsorption peut être accentuée par la pression car l'effet de polarisation de concentration augmente la concentration en macrosolutés au voisinage de la surface membranaire et donc la quantité adsorbée .

Les membranes hydrophiles sont les moins sujettes au colmatage par adsorption. En effet, pour une surface hydrophile dans un milieu aqueux, les interactions sont minimales de part la présence d'une couche d'hydratation aussi bien sur la surface membranaire que sur les molécules potentiellement adsorbables.

Après l'adsorption initiale, les solutés voient une « nouvelle » membrane, avec ses nouvelles caractéristiques déterminées par les solutés adsorbés. C'est pourquoi l'interaction entre ce phénomène et la formation d'un gel et/ou le dépôt d'un gâteau à la surface de la membrane sont des problèmes importants sur le long terme [43].

III.2 .3.3 Colmatage par dépôt

Contrairement aux solutés, les matières en suspension dans l'eau peuvent être, selon leur taille, caractérisées par un pouvoir diffusif faible voire nul. Il en résulte que l'accumulation de matière sous l'effet convectif de la perméation n'est pas compensée par un flux diffusif de retour. Ainsi, les particules ayant une taille supérieure à celle des pores de la membrane forment à la surface de celle-ci un dépôt communément appelé gâteau de filtration [41].

Il a été largement relaté qu'une grande partie des matières colmatantes impliquées dans la formation de cette couche de dépôt sont des matières organiques naturelles, des colloïdes et des cations divalents.

- **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 salées sont principalement des substances humiques à des concentrations entre 0,5 à 20 mg.L⁻¹ pour l'eau saumâtre et jusqu'à 100 mg.L⁻¹ de COT pour l'eau de mer en surface [44].

▪ le colmatage particulaire ou colloïdal :

Les colloïdes peuvent être agglomérés et adhérer à la membrane. Les colloïdes les plus courants sont des argiles de silicate d'aluminium (0,3 -1 µm) et des colloïdes de fer.

Les microorganismes déposés font aussi partie de ce colmatage [23].

Les interactions entre les différents composés mis en jeu permettent une rigidification de l'ensemble de la couche. Cette couche s'épaissit, se densifie au cours du temps jouant ainsi un rôle important dans la diminution de la vitesse de filtration de l'eau. En effet, plus cette couche va être résistante, épaisse et compacte, plus les performances de filtration de la membrane vont être faibles [45] [46].

Le « gâteau » pourrait être assimilé à une seconde membrane. En effet, la couche formée va posséder un pouvoir de séparation propre qui va adsorber ou laisser passer les molécules selon leurs tailles et leurs charges. Comme les propriétés physico-chimiques de cette couche sont différentes de celle de la membrane, elle va donc probablement à partir d'un certain recouvrement et d'une certaine densité permettre une séparation plus poussée de la matière et donc accentuer le phénomène de colmatage de la membrane [47].

III.2 .3.4 Le bio-colmatage

Le colmatage biologique provient de ce qui est classiquement nommé « biofouling » ou salissure de type biologique. Le biofouling correspond à un accrochage et au développement non souhaité de biofilm sur des surfaces. Ce phénomène peut survenir dans de très nombreuses situations telles que la colonisation de matériels médicaux, de membranes de filtrations, du réseau de distribution d'eau

Le terme colmatage biologique est généralement utilisé dans les processus impliquant des membranes de filtrations et correspond au fouling induisant des pertes de perméabilité et une diminution du flux traversant les membranes [47].

III.2 .3.4.1 Etape générale de la formation d'un biofilm

Selon l'échelle d'observation d'un biofilm microbien, différentes descriptions peuvent en être faites. A l'échelle macroscopique, celui-ci s'apparente à une substance biologique visqueuse collée à l'interface entre une surface et une phase liquide (figure III.4).

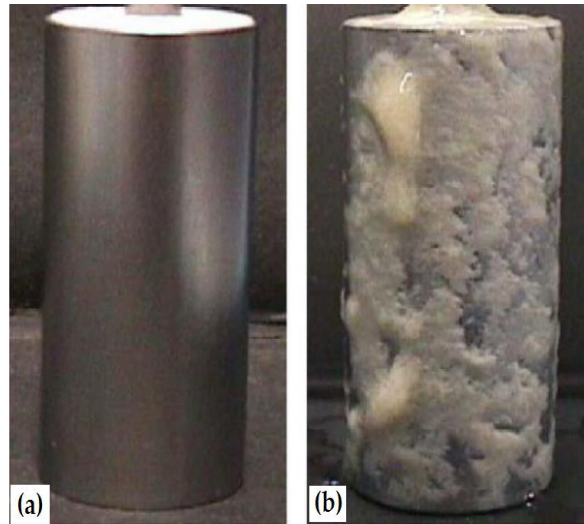


Figure III.4 : Cylindre d'acier inoxydable avant(a)et après la formation d'un biofilm de 7 jours (b) [48].

A l'échelle microscopique, il peut être défini comme un regroupement en communauté de bactéries engluées dans une matrice de polymères (figure III-5).

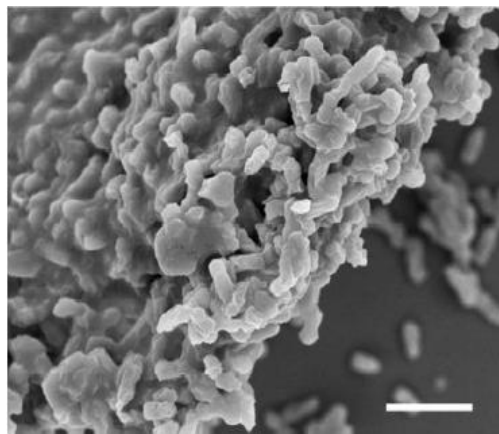


Figure III-5 : Image d'un biofilm par microscopie électronique à balayage (MEB).Barre d'échelle : 2 μ m [48].

Le développement d'un biofilm bactérien peut se diviser en 3 grandes étapes :

A-l'adhérence (réversible puis irréversible):

L'interface entre une surface solide et un milieu liquide représente des conditions environnementales idéales pour l'attachement et la croissance des microorganismes. Les molécules inorganiques ou organiques comme les protéines, les carbohydrates ou les lipides contenues dans la phase liquide vont passer en phase solide, conditionner la surface en quelques minutes et continuer à s'agréger pendant plusieurs heures [49]. Ce phénomène est appelé le conditionnement de la surface et ou l'établissement d'un film primaire. L'établissement de ce film primaire va faciliter adsorption des microorganismes sur la surface solide car les charges, les potentiels et les tensions de surface sont souvent modifiés favorablement améliorant ainsi l'encrage et l'accessibilité aux nutriments. Au stade d'adhésion initiale, la bactérie est faiblement accrochée à la surface et elle va se décrocher si les forces répulsives sont supérieures aux forces attractives [53].

Une partie des bactéries qui sont accrochées de façon réversible restent immobilisées et adhèrent de façon irréversible au support. Cette transition entre les deux états se fait grâce à des interactions spécifiques entre des facteurs d'adhérences bactériens et des molécules adsorbées sur le support et/ou à la synthèse d'exopolymères par les bactéries adhérentes [53].

b-Maturation du biofilm

L'étape de maturation se traduit tout d'abord par une augmentation de la taille de la structure. En effet, les bactéries fixées vont augmenter leur nombre en se multipliant et en recrutant de nouvelles bactéries provenant de la phase liquide. Ce phénomène de croissance entraîne la colonisation de la surface. Les bactéries vont donc former des agrégats bactériens qui portent le nom de microcolonies.

A ce stade, le terme de biofilm peut être utilisé car les deux paramètres indispensables à la construction d'un biofilm sont présents : la multiplication microbienne sur une surface et la production d'une matrice d'exopolymères. L'augmentation de taille de la structure via la multiplication cellulaire et la synthèse importante de matrice correspondent à l'étape de maturation du biofilm [48].

c-Détachement

Le détachement des bactéries du biofilm peut être de deux sortes, passif ou actif. En effet, il peut résulter d'un décrochage physique lorsque les forces de flux sont supérieures à la résistance et à la cohésion du biofilm. Il peut également être déclenché par les bactéries elles-mêmes sous l'action de divers signaux internes ou environnementaux.

Le biofilm hétérogène par nature est composé de strates dont la cohésion augmente avec la profondeur. Si la force de flux varie peu, le détachement passif s'effectue en général dans les couches supérieures moins cohésives du biofilm du fait de leur éloignement de la base [48].

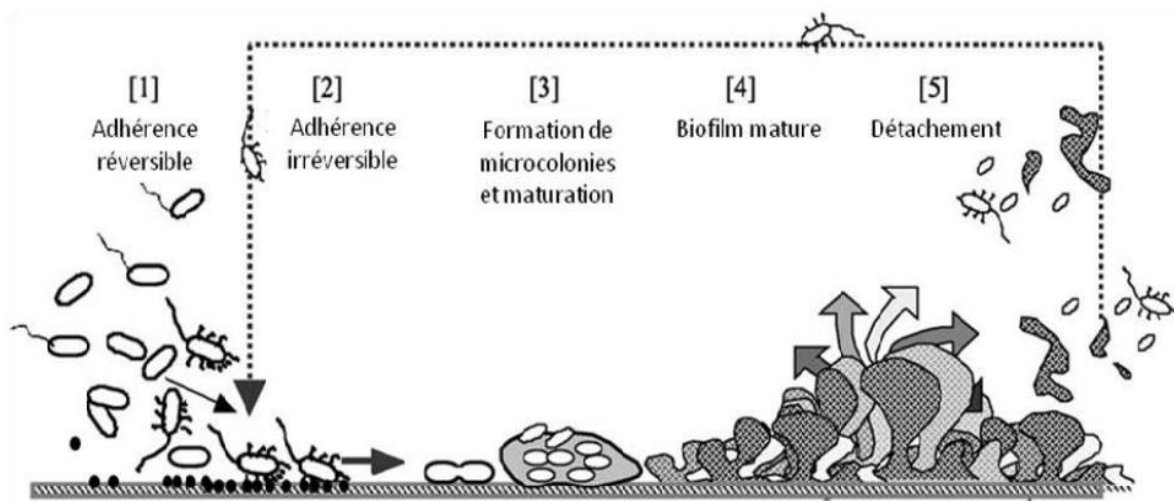


Figure III-6 : Modèle de développement d'un biofilm bactérien [48].

III.2 .4 Résistance de colmatage

Le colmatage dans ses différentes formes ajoute une résistance au transfert de matière à celle de la membrane et la performance globale diminue significativement [23].

$$J = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu(R_m + R_c)} \quad (\text{III} - 2)$$

Avec :

J Flux d'eau à travers la membrane ($\text{L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$)

ΔP Différence de pression de part et d'autre de la membrane (**Pa**)

$\Delta \Pi$ Différence de pression osmotique de part et d'autre de la membrane (**Pa**)

μ Viscosité dynamique de l'eau (**Pa.s**)

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

R_c Résistance due au colmatage (m^{-1})

III.2 .5 Estimation du potentiel de colmatage

Pour caractériser le colmatage des membranes d'osmose inverse, différentes méthodes d'évaluation du potentiel de colmatage d'une eau ont été développées. Les plus utilisées sont le Silt Density Index (SDI) et le Modified Fouling Index (MFI) [23].

III.2 .5.1 SDI (Silt Density Index)

Le SDI est considéré comme un paramètre représentatif du potentiel de colmatage d'une eau saline d'alimentation dans un procédé d'osmose inverse. Il dépend de la quantité de particules mais également des autres composants colloïdaux. Un essai de SDI consiste en la filtration d'un échantillon d'eau à travers une membrane de $0,45 \mu\text{m}$ (microfiltration) de surface filtrante $1,73 \times 10^{-4} \text{m}^2$ à une pression transmembranaire constante de 2,07 bar.

Le SDI est déterminé par une comparaison des temps de filtration, t_1 et t_2 , nécessaires pour obtenir un volume de filtration fixe respectivement au temps 0 et après un temps t .

$$\text{SDI}_t = \frac{\left(1 - \frac{t_1}{t_2}\right) * 100}{t} \quad (\text{III} - 3)$$

Avec :

SDI Silt Density Index (%min⁻¹)

t₁ Temps initial pour filtrer un échantillon de 500 mL (sec)

t Temps après le départ de la mesure (min)

t₂ Temps pour filtrer un échantillon de 500 mL après le temps T (sec)

Le SDI est utilisé pour estimer le potentiel de colmatage causé par des matières organiques ou inorganiques en suspension et colloïdales. Les biopolymères (de faible poids moléculaire) qui amènent au biocolmatage ne sont pas retenus par la membrane de microfiltration, par conséquent le potentiel de biocolmatage ne peut pas être estimé par le test du SDI.

Le SDI peut être considéré comme un outil pour caractériser une fraction particulière de l'eau et permettre de comparer des eaux de mer entre elles plus que de caractériser le colmatage d'une membrane d'osmose inverse. En effet, il n'utilise pas une membrane d'osmose inverse. De plus, la pression utilisée pendant ce test est très inférieure à la pression utilisée pendant l'opération d'osmose inverse. Le pouvoir de colmatage est donc différent. Enfin, les essais de SDI sont effectués en mode frontal et pas en tangentiel comme l'osmose inverse.

III.2 .5.2 MFI (Modified Fouling Index)

Le MFI est basé sur le fait que la formation de dépôt est proportionnelle à la concentration de la matière colloïdale et particulaire.

La mesure du MFI est effectuée avec les mêmes membranes (0,45 µm) que la mesure du SDI. Cet indice a donc aussi pour objectif de caractériser la fraction particulaire des eaux plus que directement le colmatage des membranes d'osmose inverse. Le volume est mesuré à la pression transmembranaire 210 kPa (2,07 bar) toutes les 30 secondes pendant le temps maximum de 20 minutes. Le MFI peut être calculé par :

$$\text{MFI} = \frac{\mu_{20}}{\mu_T} \frac{\Delta P}{\Delta P_0} \tan \alpha \quad (\text{III} - 4)$$

Avec :

μ_{20} Viscosité de l'eau à la température 20°C (Pa.s)

μ_T Viscosité de l'eau à la température de la solution (Pa.s)

ΔP Pression Transmembranaire appliquée (kPa)

ΔP_0 Pression Transmembranaire à 210 kPa (Référence)

tan α Pente de la partie linéaire de la courbe de t/V vs V (La partie linéaire de la courbe obtenue en traçant t/V en fonction du volume filtré V décrit la filtration de dépôt et de gel).

En pratique, dans les usines d'osmose inverse, le MFI ne peut pas être corrélé avec le colmatage dû aux colloïdes. Ce dernier est certainement lié à la présence de particules colloïdales plus petites que 0,45 μm . Par conséquent, le MFI présente la même limitation dans l'estimation du pouvoir de colmatage que le SDI.

III.2 .5.3 MFI-UF (Modified fouling index by using ultrafiltration membrane)

Les limitations du SDI et du MFI amènent au développement de l'estimation du pouvoir colmatant d'une eau par le MFI en utilisant une membrane d'ultrafiltration (UF) en mode frontal, nommé MFI-UF.

Le but de la nouvelle méthode, MFI-UF, est de caractériser la formation de dépôt pendant l'expérience de filtration sur membrane d'UF et d'obtenir des valeurs de la résistance de colmatage due à la formation du dépôt formé par l'ensemble des particules et des colloïdes retenus par la membrane d'UF.

Le MFI-UF est défini comme le MFI

$$\text{MFI} - \text{UF} = \frac{\mu_{20}}{\mu_T} \frac{\Delta P}{\Delta P_0} \left(\frac{S}{S_0} \right)^2 \tan \alpha \quad (\text{III} - 5)$$

Avec :

S Surface de la membrane (m²)

S₀ Surface de la membrane du test de MFI (17,34X10⁻⁴, m²)

Le principal inconvénient du MFI-UF est que le flux d'eau filtrée est plus faible, donc le temps nécessaire pour le test est significativement important.

III.2 .6 Notions de colmatage réversible / irréversible vis-à-vis du procédé

A l'échelle du procédé membranaire, le colmatage réversible est défini comme la partie du colmatage créée lors de la filtration qui peut être éliminée par une opération de décolmatage hydraulique, comme par exemple un contre-courant de perméat (rétrolavage) et/ou une circulation de perméat à la surface de la membrane (flush à l'eau).

A contrario, la partie dite irréversible du colmatage est définie par la part de colmatage persistante après un décolmatage purement hydraulique. Le colmatage par adsorption rentre dans cette définition puisque les forces de détachement mises en jeu lors des décolmatages hydrauliques ne sont pas suffisantes pour couper les liaisons solutés-membranes et des lavages chimiques sont alors nécessaires.

Conventionnellement, ces contributions réversibles et irréversibles de colmatage sont déterminées à partir de la mesure des résistances hydrauliques avant et après rétrolavage .

La résistance additionnelle due au colmatage (**R_c**) est décrite comme la somme d'une résistance due à un colmatage réversible hydrauliquement par une opération de décolmatage (**R_r**) et d'un colmatage irréversible hydrauliquement après cette opération (**R_i**), majoritairement attribué aux phénomènes d'adsorption [38]. On écrit alors :

$$\mathbf{R_c} = \mathbf{R_r} + \mathbf{R_i} \quad (\text{III} - 6)$$

III.2 .7 Notion de flux critique

De très nombreuses études ont porté sur la notion de flux critique, aussi bien d'un point de vue de la définition que de sa mesure ou des méthodes à mettre en œuvre pour l'augmenter. Ces différentes études ont conduit à définir le flux critique de manières très diverses. C'est la raison pour laquelle une classification des différents concepts de flux critique a été proposée, permettant de différencier trois concepts selon la nature de l'utilisateur. On distingue ainsi :

- le flux critique ;
- le flux de transition ;
- le flux soutenable.

III.2 .7.1 Le flux critique

Il s'agit du terme adopté lors de l'étude des différents mécanismes agissant sur une particule lors de la filtration. En 1995, Bacchin [50] propose de représenter chacun des phénomènes intervenant dans la limitation du flux (adsorption, flux critique, polarisation de concentration) comme un équilibre entre deux des trois mécanismes agissant sur une particule (figure III.7) [50].

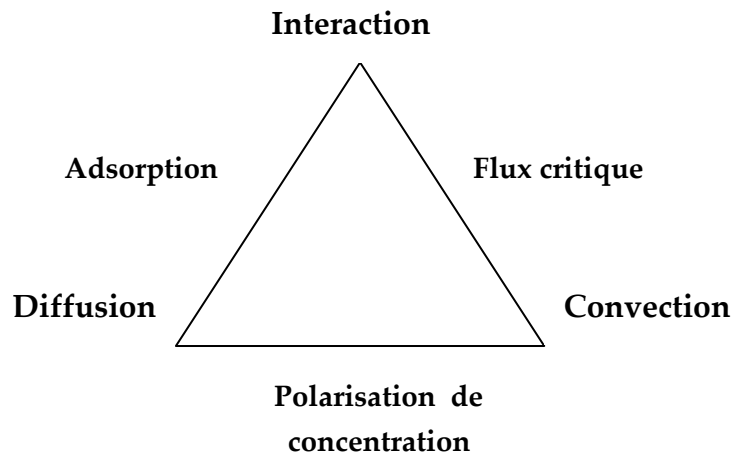


Figure III.7 : Représentation schématique des équilibres entre les différents mécanismes entrant en jeu dans une filtration [50].

Le flux critique est alors défini comme le flux au-dessous duquel les forces de répulsion entre les particules sont supérieures aux forces convectives. Pour une particule et des conditions opératoires définies, il s'agit donc du flux pour lequel le bilan des forces est nul : il n'y a pas de colmatage.

Lorsque ce flux est dépassé, les forces de convection deviennent supérieures aux forces de répulsion, une déstabilisation des particules se produit et le colmatage apparaît. Le flux critique représente donc la transition de phase entre une phase dispersée et une phase condensée (un dépôt) [38].

Lors de la filtration, plusieurs paramètres du procédé déterminent l'apparition de cette transition de phase à la surface de la membrane. Ces paramètres critiques sont différents selon que l'on fonctionne en filtration tangentielle ou en filtration frontale.

En filtration tangentielle, le flux critique dépend, entre autre, de la vitesse tangentielle. Des conditions critiques peuvent ainsi être définies en utilisant les deux paramètres suivants : flux de perméat (à l'origine du flux convectif de particules vers la membrane) et vitesse tangentielle (qui contrôle le ré-entraînement des particules au sein de l'écoulement).

Pour une vitesse tangentielle donnée, on peut définir un flux critique de perméat ou pour un flux de perméat donné, il existe une vitesse tangentielle critique [38].

III.2 .7.2 Le flux de transition

Par opposition au terme de flux critique précédemment défini et utilisé pour caractériser la stabilité théorique de systèmes idéaux, le terme de flux de transition fait référence à l'information obtenue lors de la mesure expérimentale de ce paramètre pour un fluide réel, à l'échelle du système membranaire.

De manière générale, le flux de transition caractérise le décrochage de la courbe $J_p = f(\text{PTM})$ pour un fluide réel (figure III-8) : il est alors défini comme le flux pour lequel la linéarité entre la pression transmembranaire et le flux de perméat n'est plus obtenu pour des conditions opératoires contrôlées.

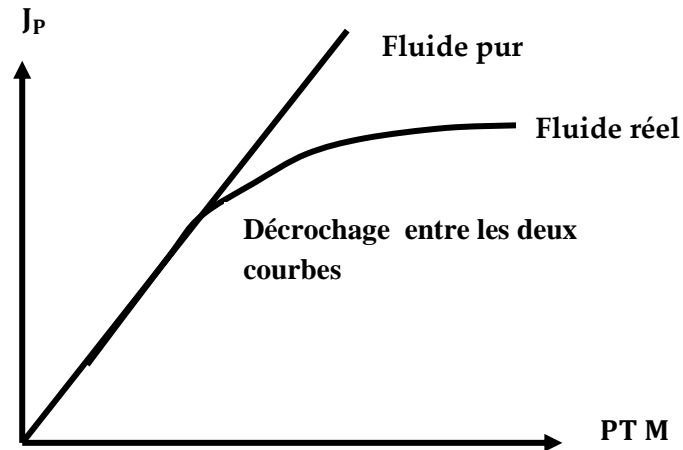


Figure III.8 : Représentation schématique du décrochage de $J_p = f(PTM)$ pour un fluide réel [38].

Il s'agit d'une limite de réversibilité du flux, puisqu'il a été montré dans de nombreuses études qu'une fois la valeur du flux de transition dépassée, une diminution de la pression transmembranaire conduit à des valeurs de flux inférieures à celles observées lors de l'augmentation : une hystérésis apparaît lors du cycle de pression transmembranaire [38].

III.2 .7.3 Le flux soutenable

Il s'agit d'un concept qui a été développé pour les utilisateurs du procédé de filtration membranaire dans des systèmes réels. Il définit une gamme de flux qui est reproductible dans des cycles périodiques de filtration/décolmatage à long terme.

Il s'agit donc d'une notion de flux beaucoup plus arbitraire que les deux précédentes et qui fait référence à la viabilité du procédé. Le flux soutenable est en effet généralement supérieur au flux critique ou au flux de transition d'une installation : il y a donc formation de colmatage pendant le cycle de filtration mais en choisissant un tel flux, l'utilisateur considère que la perte de productivité de l'installation est acceptable pour un fonctionnement à long terme [38].

III.3 Vieillissement chimique de membranes d'osmose inverse

Au cours de son utilisation en exploitation, une membrane d'osmose inverse en polyamide est susceptible de réagir avec les différents agents de nettoyages, génériques ou formulés, couramment utilisés lors du prétraitement ou pour le nettoyage de la surface de membranes. Benavente et al.[51] ont considéré la réaction d'hydrolyse de fonctions carbonyle du groupement amide par exposition de membranes d'osmose inverse sur plus de 24 heures à des concentrations de 1 M de différents acides (acide chlorhydrique et nitrique) et base fortes (chlorure de sodium). Les travaux de Nilsson et al., [52] ont évalué la transformation des propriétés en transfert de membranes exposées à un agent formulé basique, l'Ultrasil, à des températures élevées supérieures à 30 °C.

Ces études montrent que les cycles de nettoyage de membranes d'osmose inverse, lorsque réalisés dans des conditions sévères de pH et température, hors des limites recommandées par le fabricant, peuvent engendrer des transformations irréversibles de propriétés de la couche active et affecter sa sélectivité, par un vieillissement chimique.

Le vieillissement chimique correspond à une modification de la structure chimique d'un polymère, point de départ d'une transformation irréversible, en condition d'utilisation, de ses propriétés. Les principaux processus de vieillissement chimique comportent la réaction au sein du squelette macromoléculaire, engendrant généralement une coupure/affaiblissement statistique de liaisons covalentes et interactions non covalentes, et la réaction sur des groupements latéraux [53].

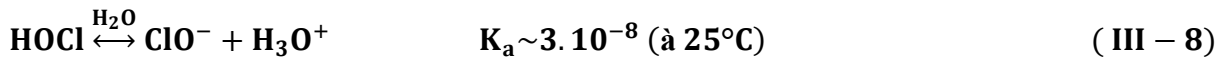
La réactivité du polyamide avec du chlore, particulièrement au chlore actif, est un cas avéré de vieillissement chimique de ce polymère [21]. Les fabricants de membrane recommandent de limiter l'exposition à du chlore à des concentrations inférieures à 0,1 mg. L⁻¹ .

III.3.1 Espèces actives dans les réactions de chloration

La réactivité du chlore en solution aqueuse, dans des réactions d'oxydations, est conférée par le chlore actif, désignant selon le pH, l'ion hypochlorite(ClO^-), l'acide hypochloreux (HOCl) et/ou le dichlore dissous dans l'eau($\text{Cl}_{2,s}$). Ces espèces sont notamment actives dans les processus d'oxydation et de désinfection en traitement d'eau. Les équilibres acido-basiques sont donnés ci-dessous [54] :



HOCl , issu de la réaction de dichlore soluble dans l'eau est un acide faible, pouvant être dissocié selon la réaction (III – 8) :



En pratique, des solutions d'hypochlorite de sodium (NaOCl) sont utilisées comme agent de chloration. Leur dissociation dans l'eau est exprimée par la réaction (III – 9) :



Dans les conditions de pH courantes en traitement de l'eau, pH 6 - 9, les espèces HOCl et ClO^- sont majoritairement présentes. La prédominance des différentes espèces du chlore actif dépend du pH et de la température [21]. La figure III-9 présente le diagramme de composition d'une solution de chlore actif en fonction du pH à 25 °C.

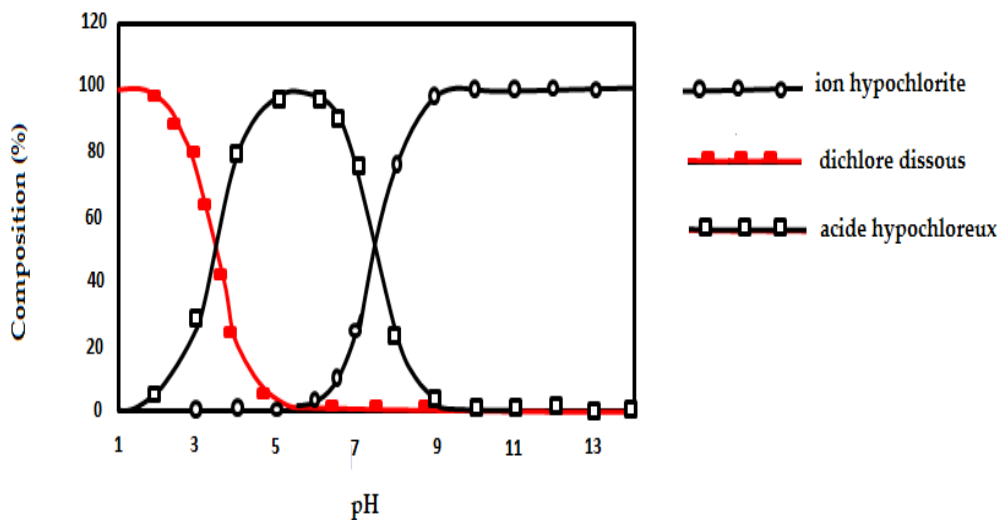


Figure III.9 : Diagramme prédominance des espèces du chlore actif (Cl_2 , HOCl et ClO^-) en fonction du pH. Composition donnée pour une température de 25 °C [55] .

La chimie du chlore en solution aqueuse, et donc la nature des espèces actives, dépend de la composition de la solution. La réactivité du chlore avec certaines espèces inorganiques, dont l'ammoniaque, conduit en particulier à la formation de chloramines. Dans l'eau de mer, la réactivité du chlore est particulière du fait de la présence d'ions bromures, généralement à des concentrations de 65-70 mg/L [21]. Ils peuvent réagir avec l'acide hypochloreux, espèce active au pH de l'eau de mer (~ pH 8) pour former l'acide hypobromeux selon le mécanisme suivant :



HOBr est un composé instable, pouvant se dissocier dans l'eau et participer à des réactions d'oxydations. De façon analogue à HOCl, il peut former des composés bromochloramines.

En eau de mer, l'équilibre entre les différentes espèces halogénées dépend du ratio molaire entre les formes de chlore actif et les ions bromures et/ou l'ammoniaque. La figure III-10 regroupe l'ensemble des formes halogénées actives possibles issues de la réaction du chlore [21].

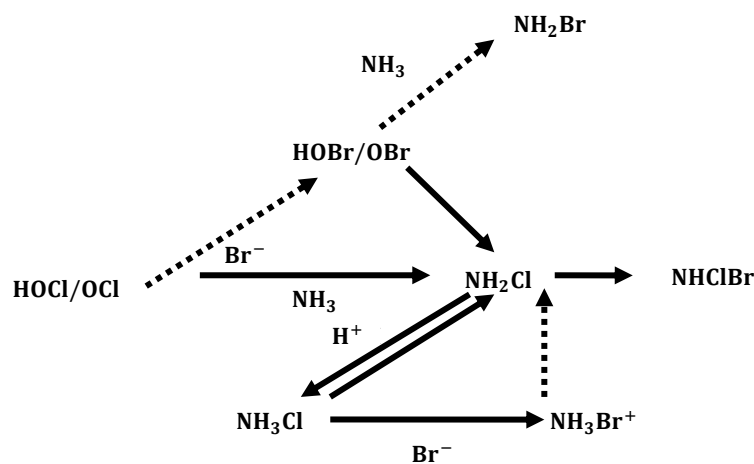


Figure III.10 : Formes halogénées actives potentielles issues de la réactivité du chlore en eau de mer [21].

III.3.2 Mécanisme de chloration du polyamide aromatique

Le mécanisme principal d'halogénéation du polyamide aromatique constituant la couche active du polyamide est une substitution électrophile réalisée en deux étapes favorisée à pH acide, incluant :

- une substitution initiale de la liaison **R – NH**, réaction instantanée et réversible .
- suivi d'un réarrangement par substitution électrophile sur le cycle m-phénylènediamine, dit réarrangement Orton.

Soice, 2003 et Akgad, 2007 montrent que cette réaction n'induit pas de coupures de liaisons covalentes après exposition dans les conditions les plus réactives, c'est-à-dire à pH acide [55].

Ces travaux ont identifié par spectroscopie vibrationnelle et de résonance magnétique deux produits de réaction cohérents avec la substitution finale des liaisons **R – NH** et **CH**.

III.3.3 Chloration d'une membrane OI en polyamide aromatique réticulé

Les membranes d'osmose inverse actuellement commercialisées comportent majoritairement en surface une fine couche de polyamide réticulé, formé sur une couche support Polysulfone. Les travaux récents de Kwon et al. [56], ont contribué à étudier le mécanisme de chloration de ces membranes.

Par comparaison de spectres infrarouge d'un film de Polysulfone et d'une membrane d'osmose inverse composite (LFC1 de Hydranautics), Kwon et al [57], ont identifié les bandes d'absorption spécifiques du PA. Il s'agit des pics à 1663, 1541, 1609 et 1444 cm^{-1} , respectivement attribués aux liaisons **C = O**, **N – H** du groupement amide et **C = C** du cycle m-phénylènediamine du polyamide. Leurs analyses IR semblent confirmer la chloration d'un PA réticulé par réarrangement Orton. Ils suggèrent par ailleurs que le taux d'incorporation du chlore, suivi par spectroscopie des photoélectrons (XPS), est indépendant du taux de réticulation, donc de la fraction de liaisons amide, comme observé sur plusieurs membranes d'osmose inverse commercialisées [58].

III.3.4 Transformations des propriétés chimiques et structurales d'un polyamide aromatique

La transformation des propriétés du PA réticulé avec l'incorporation du chlore résulte de la rupture ou affaiblissement d'interactions non covalentes, dont la nature et amplitude dépend principalement des dérivés halogénés formés.

III.3.4.1 Interactions non covalentes en présence d'halogènes

Les composés halogénés, dont notamment des composés chlorés, reçoivent une attention particulière en raison de leur capacité à former des interactions non covalentes d'intérêts en chimie et biochimie à travers leur contribution à ordonner des structures cristallines et à améliorer certaines propriétés physicochimiques pour des applications pharmaceutiques. La cristallographie a contribué à définir les interactions non covalentes dans lesquelles des substituants halogénés sont impliqués [21].

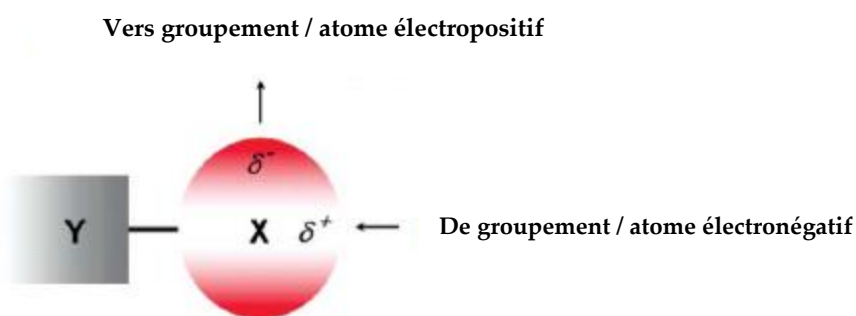


Figure III.11 : Représentation schématique de la distribution électronique autour d'un halogène(X). Y = C, N, Halogène [21].

Pour un PA, polymère principalement amorphe, la nature des interactions non covalentes est plus difficile à prédire. Outre, l'électronégativité des halogènes, l'encombrement stérique engendré par leur taille peut indépendamment entraîner une modification d'interactions intra et/ou intermoléculaires [21].

La formation de liaisons **C – Cl** et **N – Cl**, produits potentiels de la chloration d'un PA, peut participer à affaiblir la densité des liaisons hydrogène au sein d'un PA [59].

Des analyses par spectroscopie IR et par RMN ^1H et ^{13}C réalisées sur des polyamides aliphatique et aromatique mettent en évidence un affaiblissement de liaisons hydrogène, mécanisme de vieillissement chimique principal par incorporation du chlore.

III.3.4.2 Mécanisme de vieillissement chimique par affaiblissement de liaisons hydrogène

McLachlan et al, [60], identifient sur des composés amides secondaires la formation d'interactions par liaison hydrogène (liaison **H**) intramoléculaires $\text{C}=\text{O} \cdots \text{H} - \text{N}$, réalisée au détriment de liaisons intermoléculaire amide-amide ($\text{NH} \cdots \text{O} = \text{C}$). Ils observent, par FTIR, un décalage progressif en nombre d'onde de la bande amide I, de composante principale l'élongation de la liaison $\text{C} = \text{O}$.

Glater et al, [61] ont transposé cette transformation sur un PA linéaire formant la couche active d'une membrane d'osmose inverse. Ils suggèrent que la formation de liaisons **H** intramoléculaire est favorisée au sein d'un dérivé halogéné en raison de l'encombrement stérique engendré par l'incorporation d'un halogène (figure III.12). Une mobilité segmentale accrue résultant de l'affaiblissement d'interactions intermoléculaires par liaisons **H** est proposée par les auteurs.

Avlonitis et al [62] ont étudié la dégradation de membranes d'osmose inverse. Ils estiment que la diminution de liaisons hydrogène intermoléculaires entraîne une transition de phases cristallines à des phases amorphes, affectant la rigidité de la structure de chaînes du PA.

Enfin, dernièrement Kwon et al., [58] ont envisagé la formation de dérivés **N** – Chlorés à partir d'analyses XPS et IR sur des membranes d'osmose inverse composite constituées d'un PA réticulé. Les auteurs suggèrent, de façon analogue, que la formation de liaisons **N** – **Cl** induit une rupture de liaisons **H** amide-amide.

La formation de la liaison **N** – **Cl** a également été associée à un mécanisme de rupture de chaîne au niveau de la liaison $\text{C} - \text{N}$. Le mécanisme proposé par Koo et al., [63] consiste en la formation d'un dérivé quinone instable réduit à des groupements hydroquinone.

Ce mécanisme, induit par l'effet mésomère +M du chlore et conduisant la dissociation de la liaison **N** – **Cl**, a été expérimentalement mis en évidence pour un PA para-substitué mais non observé pour la forme méta-substitué, correspondant à la structure courante du PA de membranes d'osmose inverse [64]. Avlonitis, 1992 et Soice, 2003 [62] [65], suggèrent un mécanisme de coupure de chaîne par hydrolyse, en milieu basique (dégradation Hoffman), d'un PA chloré.

Bien que la nature du mécanisme de vieillissement du PA par incorporation du chlore partage encore la communauté scientifique, l'ensemble de ces travaux suggèrent que la transformation chimique du PA affecte principalement la rigidité de la structure. La diminution de la rigidité des chaînes du PA, notamment par un affaiblissement de la cohésion au sein du polymère, a été expérimentalement mise en évidence par diminution de la température de transition vitreuse [66]. Cependant, Serna et al. [59] montrent que la température de transition vitreuse (de 276 °C pour un film de PA réticulé) est inchangée par l'incorporation du chlore. Ces études montrent qu'il est difficile de conclure sur la modification de la mobilité de chaîne du PA chloré à partir de mesures de la température de transition vitreuse. Plusieurs interactions agissant sur la cohésion ou mobilité des chaînes sont induites par l'incorporation du chlore .

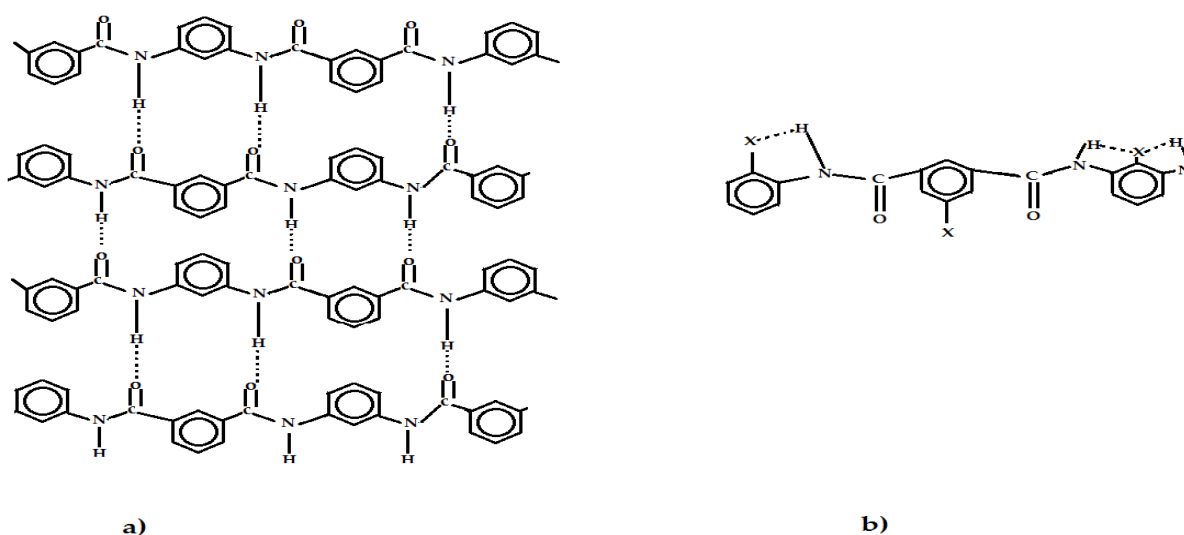


Figure III.12 : Représentation schématique de la structure d'un polyamide aromatique linéaire et des interactions par liaisons hydrogène sur échantillon a) vierge et b) chloré [61].

Par ailleurs, Avlonitis et al, [62] ont suivi l'évolution de propriétés mécaniques (contrainte à la rupture) du matériau et la viscosité intrinsèque de membranes d'osmose inverse.

Les mesures de viscosité ont révélé une augmentation initiale de la viscosité, attribuée à la substitution électrophile par un composé halogéné, suivie d'une baisse pouvant être associée à une rupture de chaîne pour une exposition prolongée à du chlore.

Glater et al., [61] suggèrent quant à eux que la baisse de viscosité intrinsèque, mesurée sur la membrane d'osmose inverse peut résulter d'une diminution des interactions intermoléculaires assurées par liaison hydrogène.

Dans leur article [67] Glater et al., précisent qu'aucune donnée expérimentale n'a été obtenue pour apprécier ou départager ces deux mécanismes.

Kwon et al., [58] montrent que la diminution des liaisons H peut conduire à une augmentation du transfert d'eau et de la diffusion de sels à travers des membranes d'osmose inverse.

III.3.4.3 Modification des propriétés de transfert de membranes d'osmose inverse

Kang et al., [68] ont suivi la capacité de rétention et la variation du flux par osmose inverse d'une solution de chlorure de sodium (NaCl) de 2000 mg.L⁻¹ de membranes polyamides composites immergées dans des bains de javel en fonction du temps d'exposition et du pH.

Une perte de rétention en sels de 7% est observée après une exposition de 20 h pour une concentration en chlore libre de 100 ppm (dose cumulée de 2000 ppm.h) et de 54 h pour une concentration de 10 ppm.

Les conditions les plus dégradantes qu'ils ont identifiées sont un pH 4,0 et une dose de 2000 ppm.h. Dans ces conditions, la chute du flux atteint 80%, et diminue de 70% dès la première heure d'exposition.

De plus, Kwon et al., [58] mettent en évidence l'influence du pH sur l'augmentation de la perméabilité de membranes d'osmose inverse chlorées. Ils suggèrent pour des conditions d'exposition à pH acide, les plus sévères, que les chaînes du PA de membranes exposées à des doses croissantes de chlore sont :

- sensibles au compactage durant la filtration d'eau Ultrapure à 15 bars.
- capables de se réarranger dans une structure thermodynamiquement stable avec le transfert d'eau à pression constante de 15 bars pour des durées de filtration prolongées.

La sensibilité des chaînes du PA aux conditions de filtration est attribuée par ces travaux à un degré de liberté de la rotation des liaisons N-Cl et à la baisse de rigidité des chaînes du PA par affaiblissement de liaisons H.

Une altération de la sélectivité de membranes NF et OI a également été observée et suivie à l'échelle pilote par osmose inverse d'une eau de surface réelle sur des durées de fonctionnement et pour des conditions d'exposition au chlore, à des concentrations de 10 à 30 mg.L⁻¹, prolongées [69], [70], [71].

Des analyses divergentes de propriétés interfaciales, dont la rugosité et hydrophilie de surface sont données dans la bibliographie ([58],[59]). Elles semblent indiquer qu'une mobilité accrue des chaînes du PA soit à l'origine des transformations des propriétés de transfert de membranes OI.

III.4 La lutte contre le colmatage

III .4.1 La lutte contre le colmatage non biologique

III.4.1.1 Les méthodes physiques et chimiques

Les méthodes physiques font référence, entre autres, à l'ajout dans l'effluent de particules sensées former une pré-couche non colmatante contrôlant le dépôt ultérieur. Le prétraitement du fluide à filtrer par ajout de coagulant ou d'adsorbant afin de limiter le colmatage organique peut également être référencé parmi ces techniques.

L'ajout de particules chargées qui attirent les macromolécules dissoutes et les entraînent loin de la membrane par application d'un champ électrique a aussi été étudié.

Les méthodes chimiques consistent à modifier les propriétés chimiques de la membrane pour réduire les forces attractives ou augmenter les forces répulsives entre solutés et membrane. Il s'agit surtout d'empêcher l'adsorption des macrosolutés et de faciliter la pénétration du solvant dans les pores de la membrane [38].

III.4.1.2 Les méthodes hydrodynamiques instationnaires

Différentes méthodes de génération d'instabilités ont été étudiées depuis les années 60. Elles peuvent être séparées en deux catégories de procédés : les procédés préventifs qui visent à éviter la formation d'un dépôt au cours de la filtration et les procédés curatifs qui consistent à éliminer un dépôt déjà formé.

III.4.1.2.1 Les procédés préventifs[38].

Plusieurs techniques de génération d'instationnarités peuvent être utilisées : promoteurs de turbulence, pulsations, écoulements secondaires. Elles visent toutes à limiter le colmatage résultant de la filtration par une augmentation de la contrainte à la paroi.

III.4.1.2.2 Les procédés curatifs [38].

a) Le rétrolavage

Il consiste en une inversion périodique du flux. La filtration est arrêtée et le compartiment perméat est mis sous pression : l'eau produite repasse au travers de la membrane mais en sens inverse de la filtration pour décoller le gâteau formé lors de la phase de filtration (figure III.13). Celui-ci doit ensuite être entraîné loin de la membrane par l'écoulement créé. Cette technique a pour objectif de conserver au cours du temps des performances moyennes acceptables pour l'utilisateur.

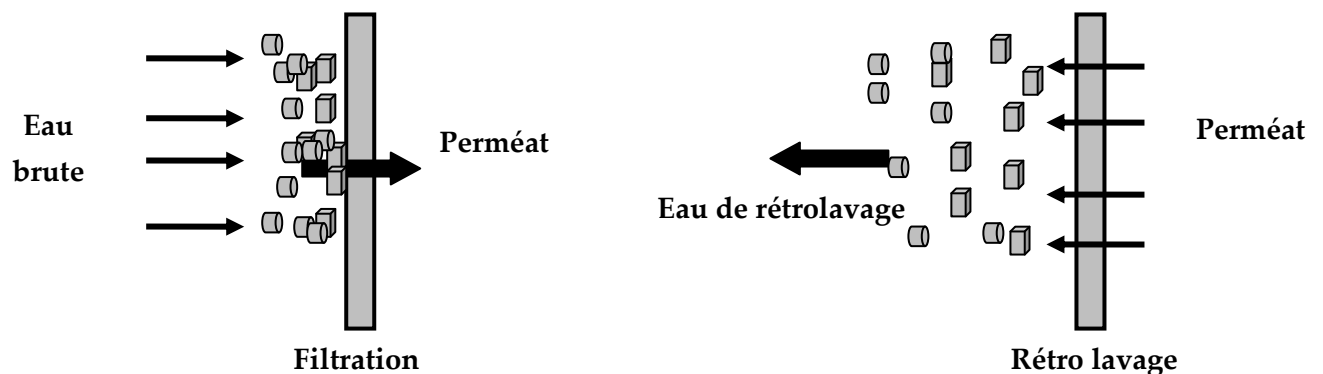


Figure III.13 : Représentation schématique des procédés de filtration et de rétrolavage.

L'efficacité de ce procédé est liée à de nombreux paramètres opératoires tels que la pression transmembranaire de rétrolavage (PTMRL), le débit de rétrolavage (QRL), la durée des différentes étapes qui composent la procédure de rétrolavage, la vitesse superficielle de liquide ...

Le rétrolavage est un procédé fortement consommateur en eau propre produite. Cette consommation (qui peut atteindre 30% du perméat produit pendant la filtration) représente une perte pour le procédé. De même, bien que très courte (30 s à 2 min), la durée nécessaire au rétrolavage de la membrane correspond à une période de non productif. Ainsi, les rétrolavages diminuent la productivité de l'installation par les pertes en eau qu'ils engendrent.

b) Le lavage chimique

Il est en général effectué en dernier recours lorsque les membranes sont colmatées sans que les rétrolavages n'aient pu permettre de retrouver leur perméabilité initiale. Les produits chimiques employés lors de ces lavages chimiques dépendent de la nature des membranes et du colmatage.

En général, un lavage chimique à pH alcalin est utilisé si le colmatage est essentiellement d'origine organique. En effet, l'action la plus intéressante de NaOH est l'hydrolyse alcaline des matières organiques du gâteau. Si le colmatage est plutôt d'origine minérale, on préférera un lavage chimique à pH acide. On peut également utiliser certains oxydants (chlore, peroxyde d'hydrogène voire ozone bien que celui-ci soit déconseillé en raison de sa forte réactivité avec certains polymères constitutifs des membranes), des complexants (qui agissent plus particulièrement sur des métaux ou sels lourds), des enzymes (qui ont une action sur le colmatage organique) ou des détergents (qui, grâce à leur formulation complexe, combinent les actions d'hydrolyse, de complexation et de tensio-actifs). Ces différents agents chimiques peuvent être utilisés seuls ou de manière combinée.

Ce procédé curatif que constitue le lavage chimique est un procédé très efficace, utilisé dans toutes les usines de production d'eau. Néanmoins, à l'instar du procédé de rétrolavage, le lavage chimique présente certains inconvénients : ils nécessitent en effet l'arrêt de l'installation pendant plusieurs heures, ce qui correspond à une période de non production très importante. De plus, ils impliquent l'utilisation de produits chimiques dont la présence dans les eaux de rétrolavage peut poser problème.

Réduire la fréquence de ces périodes de lavage est donc essentiel pour la productivité de l'installation comme pour la durée de vie de la membrane. Ceci peut être obtenu par une amélioration des performances de la procédure de décolmatage hydraulique lors d'un arrêt de la filtration.

III .4.2 La lutte contre les colmatages biologiques

Dans le cas de colmatages membranaires non biologiques détaillés précédemment, la quantité de dépôt formé peut être réduite par élimination d'une partie des matières colmatantes de l'eau d'alimentation.

Mais dans le cas du colmatage biologique, même si une partie des bactéries contenues dans l'eau d'alimentation est éliminée, celles qui vont adhérer à la surface des membranes vont croître. Les procédures de nettoyage augmentent l'hétérogénéité du biofilm formé à la surface des membranes OI car leur efficacité n'est que partielle.

Le dépôt de colmatage présent à la surface des membranes d'osmose inverse est donc la résultante du développement de biofilm mais aussi du matériel qui n'a pas été décroché lors des différentes étapes de nettoyage.

Pour lutter contre les biofilms, deux grandes stratégies sont envisageables. La première manière de procéder est d'éviter ou de contrôler la formation de biofilm .Elle correspond à la stratégie préventive. La seconde possibilité est de détruire ou de réduire le biofilm pendant ou après sa formation .C'est la stratégie curative.

III .4.2.1 Stratégies de prévention [48]

Différentes approches peuvent définir la stratégie préventive. Le mode de croissance en biofilm impliquant la colonisation d'une surface, une des solutions est de concevoir des matériaux qui dans l'idéal empêcheraient ou en tout cas réduiraient significativement la quantité de microorganismes vivants adhérents.

Concernant les matériaux, deux paramètres physiques ont une importance primordiale dans l'adhérence et la colonisation bactérienne : la topographie et le caractère hydrophile ou hydrophobe de la surface.

Une surface possède par définition des caractéristiques propres aux matériaux qui la composent. Il est cependant possible de modifier les propriétés initiales d'une surface pour la rendre plus ou moins hydrophobe ou pour lui conférer des propriétés bactéricides. La modification d'une surface peut être obtenue par le biais de traitements physiques ou chimiques, et par greffage ou coating de diverses molécules.

Une autre approche envisageable pour maîtriser le développement de biofilm est de réduire de manière sensible les sources nutritionnelles et énergétiques des bactéries. Pour cela, il est nécessaire d'agir sur les quantités de matières organiques biodisponibles présentes dans l'eau.

Dans le cadre du traitement des eaux de surface pour produire de l'eau potable, l'eau d'alimentation des membranes contient des matières organiques naturelles. Ces matières organiques sont ubiquitaires et proviennent généralement de la décomposition ou de l'humification des organismes animaux et végétaux.

Lors du processus de filtration d'eau par osmose inverse, plusieurs prétraitements sont utilisés pour éviter de détériorer les modules membranaires mais également pour réduire le colmatage.

L'efficacité de la coagulation pour réduire la matière organique dissoute dans l'eau a été clairement démontrée [72]. Selon l'optimisation du protocole de coagulation, une diminution du carbone organique dissous (COD) de 29 à 43% et du CODB de 30 à 38% est obtenue.

Cependant, dans la plupart des cas, la coagulation n'a pas d'effet sur le carbone organique assimilable (COA) correspondant à la fraction de matière organique labile directement utilisable par les microorganismes. Ceci est probablement dû au faible poids moléculaire des composés non humiques.

Les filtres à sable ou à charbon actif peuvent améliorer la purification de l'eau de manière biologique. En effet, des biofilms s'installent sur les grains de sables ou de charbon des filtres et utilisent les molécules organiques et inorganiques contenues dans l'eau pour leur développement [73].

Comme les microorganismes sont véhiculés par une phase liquide, une autre approche possible est d'agir directement sur la quantité de bactéries dans le liquide. Logiquement, plus la densité bactérienne dans le liquide est faible, plus le nombre de bactéries capables de coloniser la surface sera faible.

Une des méthodes utilisées pour maîtriser les populations microbiennes est basée sur l'utilisation de biocides. Des biocides fréquemment utilisés pour assainir l'eau sont le chlore (Cl_2) ou les dérivés chlorés comme l'acide hypochloreux (HClO), le dioxyde de chlore (ClO_2) ou l'hypochlorite de sodium (NaOCl).

Ces composés sont des oxydants qui réagissent avec différentes structures cellulaires affectant ainsi de nombreuses voies métaboliques et physiologiques. Ils peuvent endommager les membranes bactériennes. De plus fortes doses d'oxydant conduisent à la dégradation des acides nucléiques bactériens. Une concentration en chlore comprise entre 1 et 3 mg/L aboutit à une réduction significative (de 1 à plusieurs logs selon les conditions) des bactéries en biofilm.

Un autre biocide fréquemment utilisé pour le traitement de l'eau est l'ozone. C'est un agent oxydant puissant dont le mode d'action se rapproche de celui du chlore.

La maîtrise des populations bactériennes planctoniques peut également être appréhendée par l'irradiation par des rayonnements ultraviolets (UV) de la phase liquide véhiculant les microorganismes. L'irradiation UV peut avoir deux conséquences majeures sur les microorganismes. Le premier effet connu est l'effet bactéricide qui consiste en l'éclatement direct de la membrane cellulaire du fait de l'irradiation. Le second, est l'effet bactériostatique qui se traduit par la modification du capital génétique des microorganismes.

III .4.2.2 Stratégies curatives

Il existe donc différentes façons de prévenir la colonisation d'un support mais cette prévention n'est jamais totale. De plus, une stratégie préventive risque de sélectionner des microorganismes résistants. Il est donc également nécessaire de mettre en place une stratégie curative basée sur l'identification, le ciblage et la destruction des différents constituants du biofilm au cours de son développement [48].

1-Traitements chimiques non enzymatiques

Les traitements chimiques non enzymatiques peuvent être divisés en plusieurs catégories : les traitements oxydants, les traitements acides, les traitements alcalins, les traitements par des chélateurs d'ions métalliques et enfin des traitements par des agents tensioactifs également appelés surfactants [74].

Les traitements chimiques, en modifiant les paramètres chimiques du milieu environnant, induisent le décrochage et ou la mort des microorganismes. Les traitements alcalins sont généralement efficaces pour réduire la quantité de colloïdes et de matière organique dans les dépôts de colmatage membranaire. Ils permettent de détruire une bonne partie des souillures biologiques, des matières organiques naturelles et une partie des matières minérales. Les traitements par chélateurs induisent, par la capture d'ions métalliques, le décrochage de matières inorganiques, organiques et biologiques. Les traitements acides ne permettent pas aux membranes d'osmose inverse retrouver un flux aussi important qu'avec des traitements alcalins quelque soit l'origine de dépôt de colmatage [74].

Des traitements moins corrosifs comme les agents tensioactifs (détergents) peuvent être utilisés. Il existe plusieurs catégories d'agents tensioactifs (anioniques, cationiques, non ioniques). Le traitement par des tensioactifs anioniques à pH basique montre une bonne efficacité de nettoyage, tandis que le traitement par des tensioactifs cationiques est peu probant. Les tensioactifs non ioniques réduisent les quantités de biofilm et de microorganismes vivants mais avec une efficacité moindre [48].

2-Traitements enzymatiques

Les traitements enzymatiques utilisent des enzymes qui se fixent spécifiquement à un substrat pour induire une réaction biologique. D'après la littérature, les préparations nettoyantes à base d'enzymes sont parmi les plus efficaces pour le traitement des souillures de type biologique comme les biofilms . Les avantages des traitements enzymatiques sont leur spécificité pour une cible, les températures optimales d'utilisation n'excédant en général pas 50°C, un pH d'utilisation optimal de l'ordre du pH physiologique, une durée d'action assez courte si la concentration en enzyme est optimale [48].

III.5 Procédés de prétraitement de l'osmose inverse

III.5.1 Prétraitement conventionnel [23]

Le prétraitement conventionnel est encore très majoritairement utilisé dans les usines de dessalement. La filière de prétraitement conventionnel dans une usine de dessalement comporte généralement les étapes suivantes (figure III.14) :

- **Préfiltration grossière** : le rôle principal de la préfiltration est d'éliminer les gros matériaux qui peuvent endommager les installations et réduire l'efficacité globale du procédé de traitement.

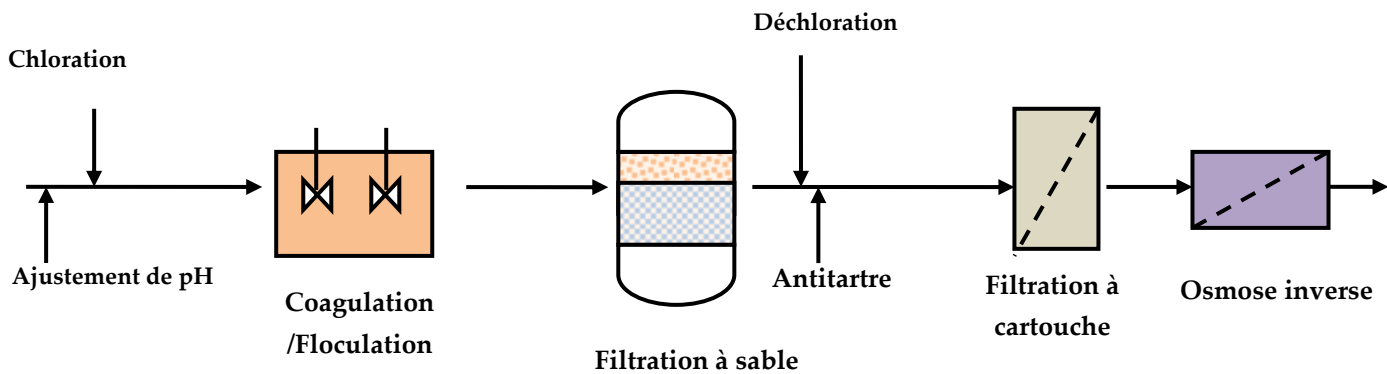
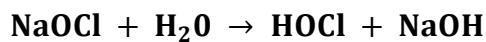
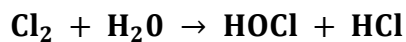


Figure III.14 : Prétraitement conventionnel typique

- **Chloration** : la chloration est nécessaire pour désinfecter et éviter la croissance biologique qui cause le biocolmatage de la membrane. Le chlore est ajouté sous la forme d'hypochlorite de sodium (NaOCl) ou de gaz dichlore (Cl_2) qui est hydrolysé sous la forme d'acide hypochloreux (HOCl).



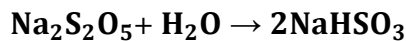
Dans l'eau, l'acide hypochloreux se dissocie en ions hydrogène (H^+) et hypochlorite (OCl^-).



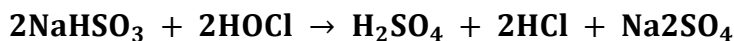
La somme du Cl_2 , NaOCl , HOCl et OCl^- constitue le chlore résiduel libre. Une concentration en chlore résiduel libre de 0,5 à 1,0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ doit être maintenue le long de la filière de prétraitement pour empêcher le colmatage de la membrane.

- **Ajustement du pH** : l'addition d'acide comme l'acide sulfurique (H_2SO_4) est nécessaire pour empêcher l'entartrage par CaCO_3 .
- **Coagulation et floculation** : les coagulants sont ajoutés pour que les particules colloïdales puissent s'agglomérer. Pour améliorer la procédure de floculation, des floculants comme les polymères cationiques ou anioniques sont également rajoutés. Les coagulants les plus utilisés sont le chlorure ferrique (FeCl_3), le sulfate ferrique ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), le sulfate d'aluminium ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$).
- **Filtration sur sable mono- ou bicouche** : la filtration sur sable est nécessaire pour éliminer les agglomérats produits lors de la coagulation.
- **Déchloration et antitartre** : la déchloration doit être effectuée avant l'osmose inverse car le chlore résiduel peut détériorer les membranes d'osmose inverse. Des fournisseurs de membranes donnent une dégradation de la membrane après des temps de contact de 200 à 1 000 heures avec une concentration en chlore résiduel libre de 1 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ pour des membranes composites. La dégradation sera plus rapide dans le cas de solutions alcalines et de températures élevées.

Normalement, le métabisulfite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) est utilisé pour la déchloration, pour son efficacité et son faible prix. Dans l'eau, il produit du bisulfite de sodium :



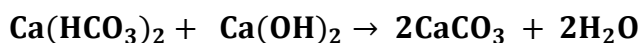
Le bisulfite de sodium réduit l'acide hypochloreux :



Le métabisulfite de sodium est nécessaire théoriquement à 1,34 mg pour 1,0 mg de chlore résiduel. En pratique pour enlever 1 mg de chlore résiduel libre, il faut typiquement 3,0 mg de métabisulfite de sodium.

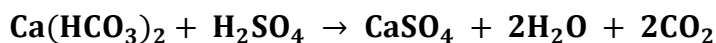
L'entartrage peut être éliminé par différents traitements chimiques [75] :

- a- **Précipitation à la chaux** : ce procédé est employé lorsque la dureté carbonatée est due essentiellement aux ions Ca^{2+} . En revanche, l'addition de chaux entraîne la précipitation du CaCO_3 avant la membrane suite à la modification du pH.



Cette technique présente des inconvénients inhérents à l'emploi de la chaux et à la quantité de boues produite, mais celles-ci sont facilement déshydratées. Ce procédé permet également de traiter de manière efficace les problèmes de turbidité.

- b- Décarbonatation à l'acide :** l'addition d'un acide fort, H_2SO_4 ou HCl , déplace les carbonates sous forme de gaz carbonique



- c- Germination ou ensemencement :** ce système consiste à provoquer les dépôts sur des germes cristallins que l'on a introduits dans la solution à raison de 10 à 20 g. L⁻¹. Ces germes peuvent être du carbonate de calcium, du sulfate de calcium ou du sulfate de baryum. Les risques de « prise en masse » au cours des arrêts existent et peuvent expliquer le faible développement de ce procédé.
- d- Adoucissement sur résines de l'eau de mer :** l'adoucissement de l'eau de mer consiste à remplacer les ions calcium par des ions sodium. Le procédé consiste à faire circuler l'eau de mer sur des résines cationiques acides fort saturées en ion sodium, où se produit un échange ionique.
- e- Inhibiteurs d'entartrage :** c'est ce procédé qui est le plus souvent utilisé. Les produits chimiques nommés « tartriques » sont injectés à très faible dose (quelques ppm) dans l'eau d'alimentation. Ils ont la propriété d'éviter ou de minimiser les dépôts qui se font sur la membrane. Les trois principales familles de produits antitartre utilisées dans le dessalement de l'eau de mer sont les polyphosphates, les organophosphonates et les polymères carboxyliques.
- **Filtration à cartouche :** la dernière étape du prétraitement conventionnel est la filtration sur cartouche avec une taille de maille de 5 à 10 µm pour protéger les membranes d'osmose inverse.

Le choix du prétraitement conventionnel doit donc être adapté selon la qualité de l'eau brute pour assurer la meilleure qualité de l'eau possible en amont des membranes d'osmose inverse . Les inconvénients du procédé de prétraitement conventionnel sont :

- Variation de qualité de l'eau d'alimentation vers les membranes d'osmose inverse
- Difficultés d'enlever des particules plus petites que 10-15 μm
- Grande taille de l'installation due à la vitesse de filtration faible
- Addition de coagulant qui influence les performances des membranes d'osmose inverse
- Consommation de réactifs chimiques
- Consommation considérable d'espace et de main d'œuvre

III.5.2 Prétraitement par les procédés membranaires

En raison des limitations du prétraitement conventionnel qui viennent d'être évoquées, un intérêt croissant s'est porté sur l'utilisation de procédés membranaires basse pression tels que la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF) et la nanofiltration (NF). Les avantages majeurs des procédés membranaires sont les suivants [76] :

- Flux de l'osmose inverse significativement élevé
- Plus faible consommation de produit chimique
- Meilleure compacité (-33 %)
- Augmentation de la durée de vie des membranes d'osmose inverse
- Capacité de fonctionnement à une qualité de l'eau d'alimentation variée
- Désinfection et nettoyage de l'osmose inverse moins nécessaire

Chapitre IV
Matériel et méthode

L'objectif de ce chapitre est de rassembler les éléments techniques nécessaires à la réalisation de ce travail. Avant tout, il faut choisir de membranes usagées sur les trois sites industriels. Nous avons ainsi réalisés les essais d'autopsie pour comprendre le phénomène de vieillissement.

V.1 Description sommaire des trois sites industriels

IV.1.1 Station de dessalement Mainis (Ténès)

La station de dessalement est située dans la zone d'expansion touristique de Mainis, à environ 6 km à l'ouest de la ville de Ténès et 60 km de la ville de Chlef. Elle s'étend sur une superficie de 6100 m² (figure IV.1 et figure IV.2).

La station de dessalement a été mise en service en juillet 2007 pour satisfaire les besoins en eau potable de la région de «Ténès ». Basée sur le principe d'osmose inverse, elle est conçue pour traiter essentiellement les eaux salées provenant de la Méditerranée avec une capacité de 5000 m³/j.



Figure IV.1 : Photo de la station de dessalement de Mainis.



Figure IV.2 : La situation de la station.

IV.1.1.1 Composition de l'eau brute

La prise d'eau de mer doit permettre d'obtenir à l'entrée de l'usine de dessalement une eau de la meilleure qualité possible, en particulier du point de vue matières en suspension. Dans ce cadre, deux technologies peuvent être utilisées : les forages côtiers et les prises d'eau de surface.

Pour l'alimentation en eau brute de la station de dessalement de Mainis, la prise des eaux marines à 600 m de la côte se fait par un tuyau d'aspiration muni d'une crépine d'un diamètre de 500 mm (figure IV.3). Le captage est effectué à environ 8 m de profondeur et fournit une eau brute composée essentiellement d'éléments inorganiques, dont les chlorures, le sodium les sulfates et par une dureté dépassant les 400 mg/l.

La plupart des matières organiques marines (environ 75 %) sont sous forme de carbone organique dissous. La température de l'eau d'alimentation de la station varie de 25°C en hiver à 35°C en été.



Figure IV.3 : Tuyau de captage de l'eau de mer.

IV.1.1.2 Prétraitement et système d'osmose inverse :

Le prétraitement est fondamental dans une filière incluant des membranes hautes pression car il permet de protéger la membrane vis-à-vis du colmatage minéral, organique ou bactérien qui engendrerait rapidement un dysfonctionnement de l'étape membranaire.

A l'entrée de la station, l'eau brute subit (figure IV.4) :

Une **préfiltration grossière** pour l'élimination des gros matériaux qui peuvent endommager les installations et réduire l'efficacité globale du procédé de traitement. Une **coagulation/floculation** avec du FeCl_3 , suivie d'une décantation est utilisée pour l'élimination des substances qui possèdent une très petite taille (particules colloïdales causant la turbidité) et celles qui sont dissoutes (matières organiques causant la coloration de l'eau).

Les **4 filtres à sable** retiennent les matières en suspension et les coliformes non retenues pu être retenues par le décanteur. Les filtres à cartouches de 5 microns situés juste en aval de la pompe haute pression lui apportent une sécurité.

Le pH de l'eau brute est ajusté à 7 par introduction de l'acide sulfurique à 99% afin d'éviter la formation de dépôts de carbonate de calcium .La réduction du chlore se fait par addition de bisulfite de sodium, afin de ne pas endommager les membranes et pour protéger les tuyaux contre la corrosion et en même temps acidifie légèrement l'eau d'apport.

Le système d'osmose inverse regroupe six unités identiques et indépendantes ayant chacune une capacité de 833 m³/j. Chaque unité comporte 11 carters de pression positionnés en parallèle pour former deux trains. Le carter de pression abrite 7 modules spirales en polyamide (CPA3 Hydranautics) montés en série (figure IV.5).

Le système d'osmose inverse travaille avec un taux de conversion de 45% et avec une pression appliquée en amont de chaque unité de 55 bars.

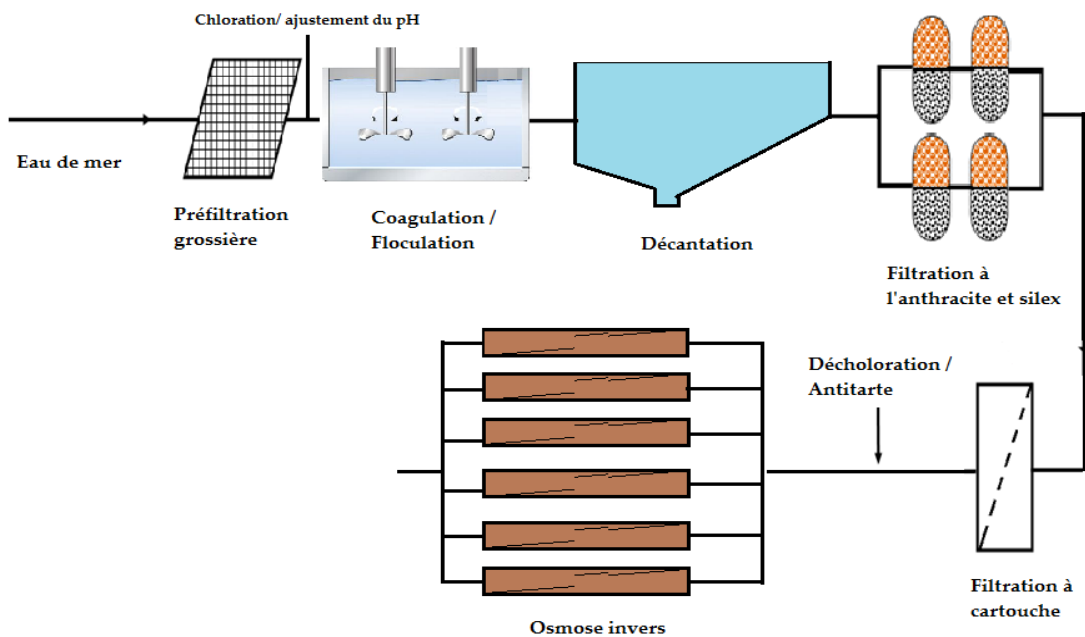


Figure IV.4 : Prétraitement et système d'osmose inverse (station de dessalement Ténès).

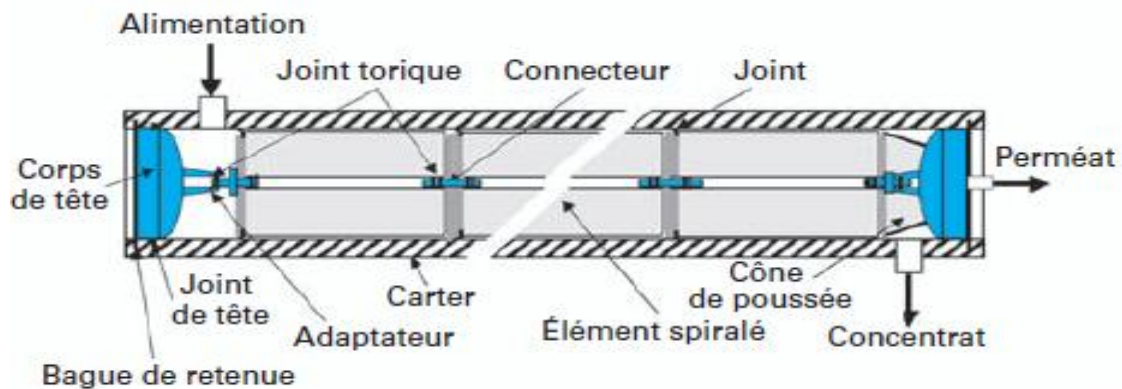


Figure IV.5 : schéma d'assemblage d'élément spirale au sein d'un module.

IV.1.2 Station de traitement de l'eau de l'usine CERAMIT (Sidi Akkacha)

L'usine de CERAMIT est implantée dans le périmètre de la commune de Sidi Akkacha, Daïra de Ténès, wilaya de Chlef, sur une parcelle de terrain d'une superficie globale de 520.00 m² (figure IV.6).

Elle est délimitée :

- Au Nord par la RN n° 19 (Chlef - Ténès),
- Au Sud par un terrain agricole,
- A l'est par l'entreprise Sonaric,
- A l'ouest par une piste et l'entreprise CCLS (Coopératives des Céréales et des Légumes Secs).

L'usine de CERAMIT de Sidi Akkacha a pour activité la fabrication des articles sanitaires pour l'aménagement de salle de bain tel que : Lavabo, receveur douche...etc.

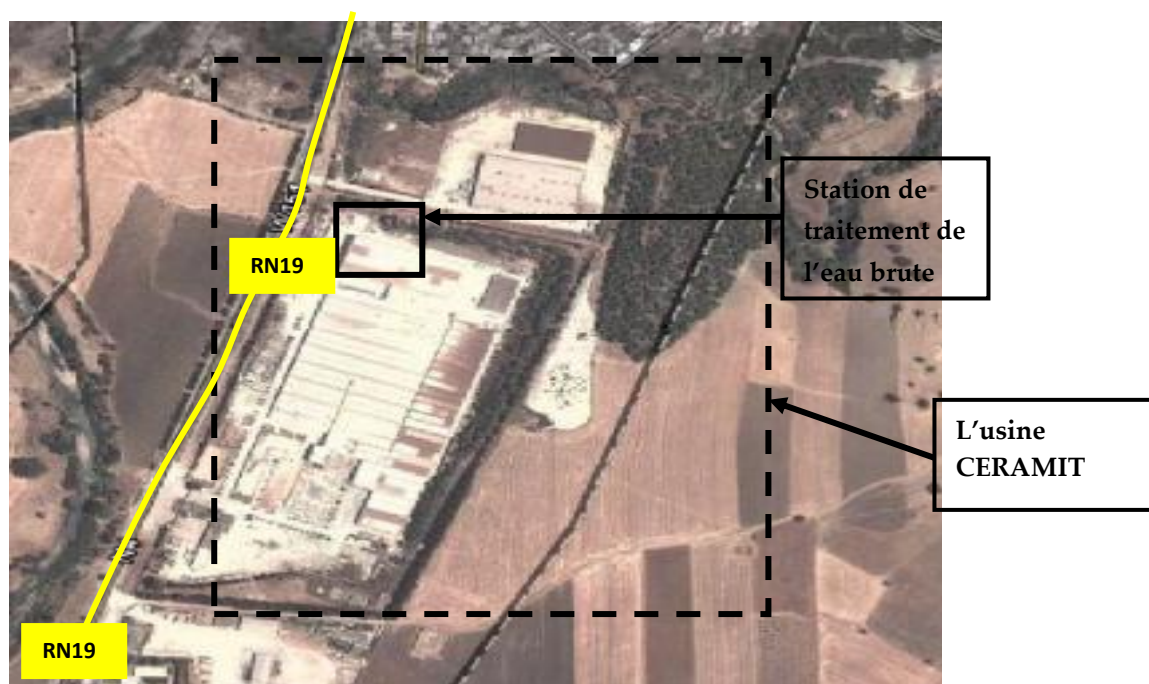


Figure IV.6 : Situation de l'usine CERAMIT de Sidi Akkacha.

IV.1.2.1 Composition de l'eau brute

Pratiquement tous les procédés de fabrication des céramiques sanitaires utilise l'eau, comme :

- Matière première de prime importance pour les industries céramiques, il s'ajoute directement aux mélanges de pâtes céramiques.
- Véhicule d'échange de chaleur. Il remplit cette fonction lors du refroidissement des circuits hydrauliques, des compresseurs, etc.
- Agent de nettoyage. Il sert à nettoyer les installations, les unités de préparation des matières premières, les moules, les unités de coulage.....

L'eau utilisée dans les procédés de fabrication est une eau de forage caractérisée par une salinité de 10mg/l, une dureté élevée et une faible teneur en Carbone Organique totale (COT).

IV.1.2.2 Prétraitement, système d'osmose inverse

L'unité de Céramit fixe les normes de qualité de l'eau utilisée dans les procédés de fabrication des céramiques sanitaires, notamment les paramètres physico-chimiques. Pour cela, elle est équipée d'une station de traitement d'eau basée sur le principe d'osmose inverse.

Le prétraitement est assuré par :

- Un **filtre à sable** pour la rétention des particules en suspension
- Un **filtre à charbon actif** pour l'adsorption des microorganismes et des particules.
- Un **filtre à cartouche** de 5 microns situés juste en aval de la pompe haute pression lui apporte une sécurité.
- L'ajout de **l'hypochlorite de sodium** pour l'élimination des microorganismes.

Le système d'osmose inverse regroupe 5 carters de pression positionnés en parallèle pour former deux étages. Le carter de pression abrite 7 modules spiralés en polyamide (TW30HP Filmtec) montés en série. La disposition des modules est étagée par rapport au rétentat (Figure IV.7).

Le système d'osmose inverse travaille avec un taux de conversion de 65% et avec une pression appliquée en amont de chaque unité de 28 bars.

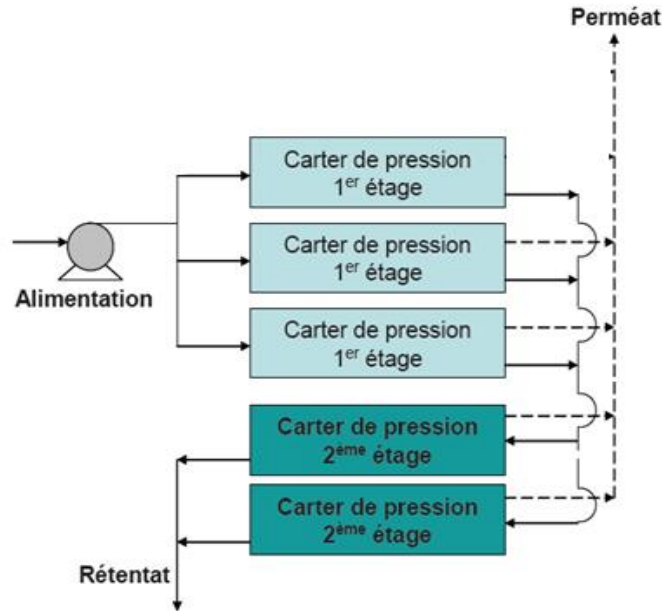


Figure IV.7 : Installation d'osmose inverse à deux étages / l'usine de CERAMIT.

IV.1.3 Station de traitement de l'eau de l'usine Chlore (Mostaganem) :

L'usine de chlore est située dans la zone d'expansion touristique de Salamandre, à 3 km à l'ouest de la ville de Mostaganem, près de la Côte méditerranéenne, (figure IV.8).

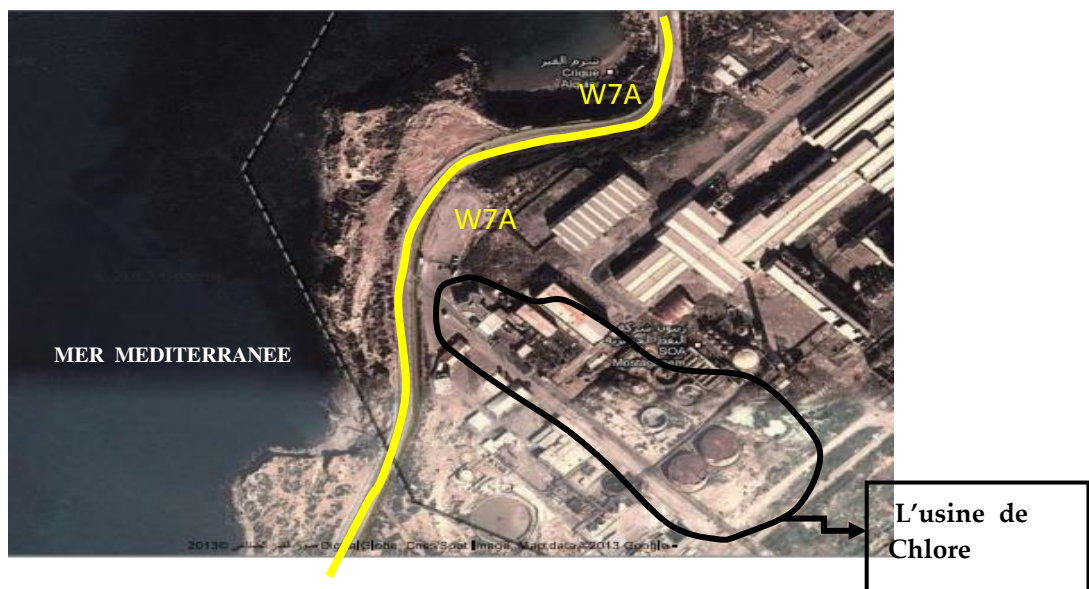


Figure IV.8 : La situation de l'usine chlore /Mostaganem.

L'usine de chlore nécessite de l'eau très pure chimiquement, physiquement et biologiquement. Pour cela, l'eau utilisée dans le procédé de fabrication est une eau potable acheminée vers la station de traitement basée sur le procédé d'osmose inverse.

IV.1.3.1 Prétraitement et système d'osmose inverse :

Les prétraitements utilisés pour éviter de détériorer les modules membranaires et pour réduire le colmatage sont :

- 1- Un **filtre à sable**
- 2- Un **filtre à charbon actif**
- 3- Un **filtre à cartouche** de 5 microns
- 4- Une **chloration** avec l'acide hypochloreux et l'hypochlorite de sodium.

Le **système d'osmose inverse** comporte deux lignes indépendantes. Chaque ligne renferme 6 carters de pression. Chaque carter de pression abrite 7 modules spiralés en polyamide (SWC3, Hydranautics) montés en série. Le système d'osmose inverse travaille avec un taux de conversion de 80% et avec une pression appliquée en amont de chaque ligne de 24 bars (Figure IV.9).

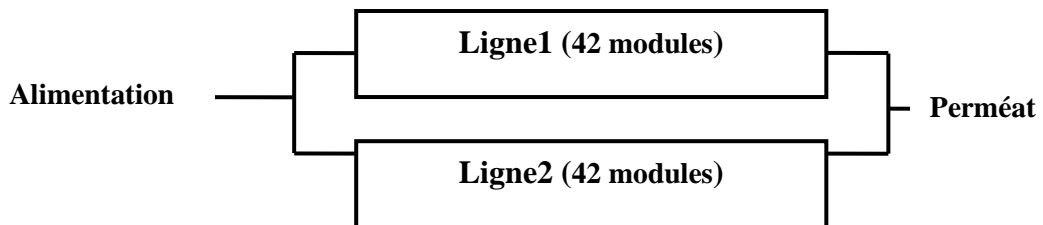
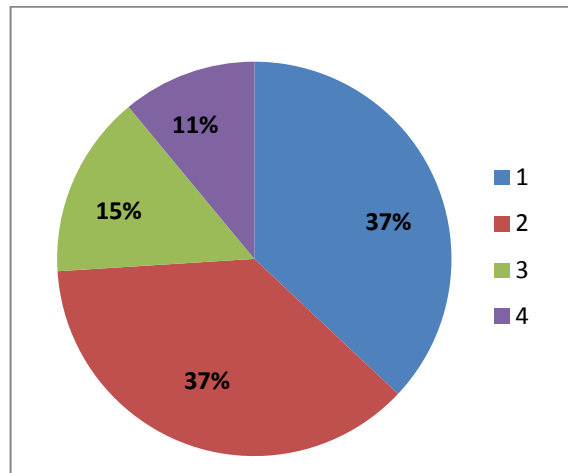


Figure IV.9 : Installation d'osmose inverse / l'usine de chlore.

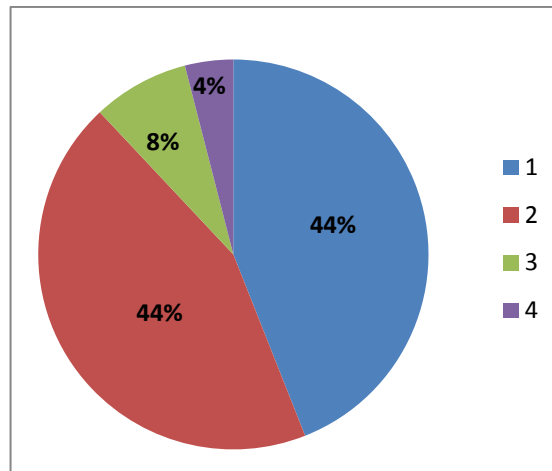
IV.2 Les performances des systèmes d'osmose inverse utilisés dans les trois sites industriels :

D'après une analyse effectuée sur l'historique de mesures des performances de membranes dans les trois sites, on constate qu'il existe quatre difficultés majeures (figure IV.10) :

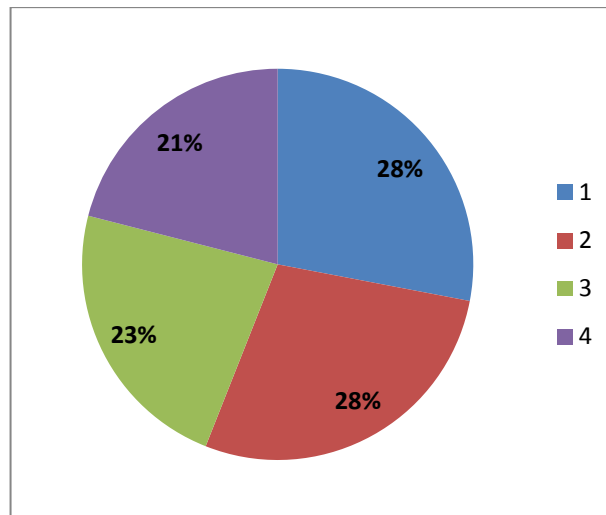
- 1- Une augmentation de la perte de charge dont les causes possibles sont :
 - Colmatage
 - Polarisation de la concentration trop élevée
- 2- Une diminution du débit de perméat dont les causes possibles sont :
 - Dégradation de la qualité de l'eau brute
 - Colmatage
- 3- Augmentation de débit du perméat dont les causes possibles sont :
 - Modification de la membrane par des agents d'oxydation,
 - Utilisation de produits chimiques inadéquats
 - Fonctionnement de l'installation hors des valeurs recommandées.
 - Polarisation de la concentration trop élevée
- 4- Une diminution du taux de rétention dont les causes possibles sont :
 - Détérioration de la membrane
 - Utilisation de produits chimiques inadéquats
 - Fonctionnement de l'installation hors des valeurs recommandées



a-Systèmes d'osmose inverse /Station de dessalement de l'eau de mer Ténès



b-Systèmes d'osmose inverse /Usine CERAMIT (Sidi Akkacha)



c-Systèmes d'osmose inverse /Usine chlore (Mostaganem)

Figure IV.10 : La chute des performances des membranes d'osmose inverse utilisées dans les trois sites industriels

Une autre analyse du taux de remplacement des modules membranaires sur les trois sites permet d'apporter les résultats complémentaires suivants (figure IV.11) :

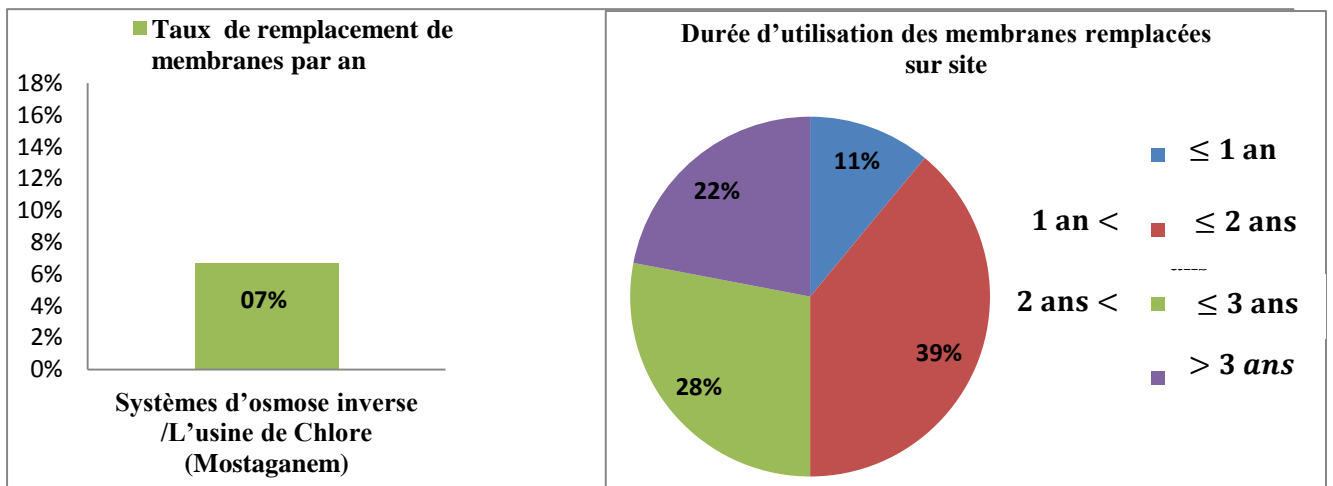
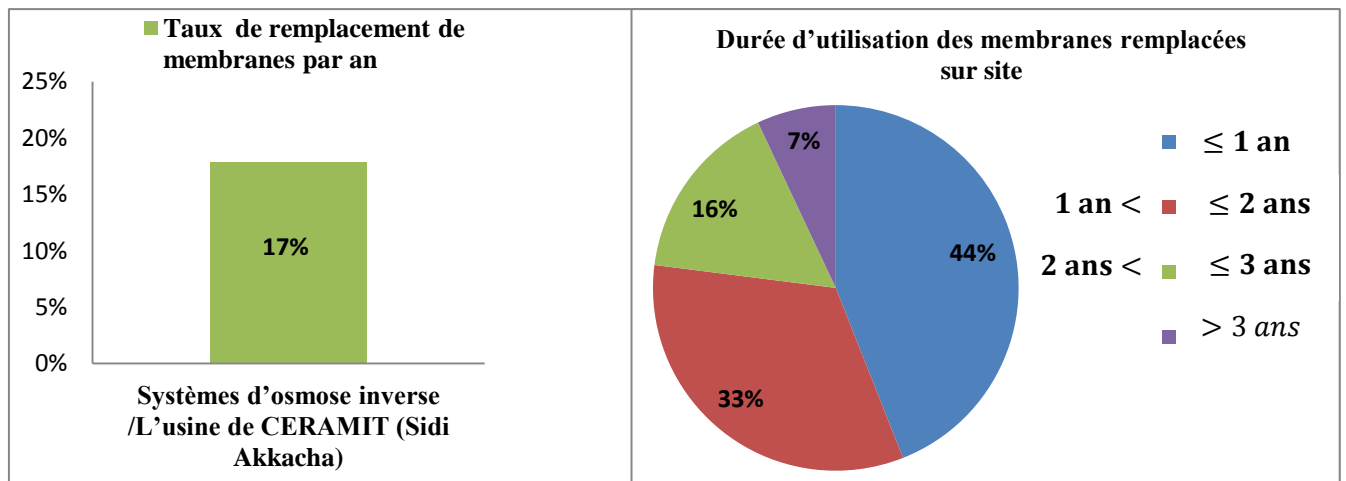
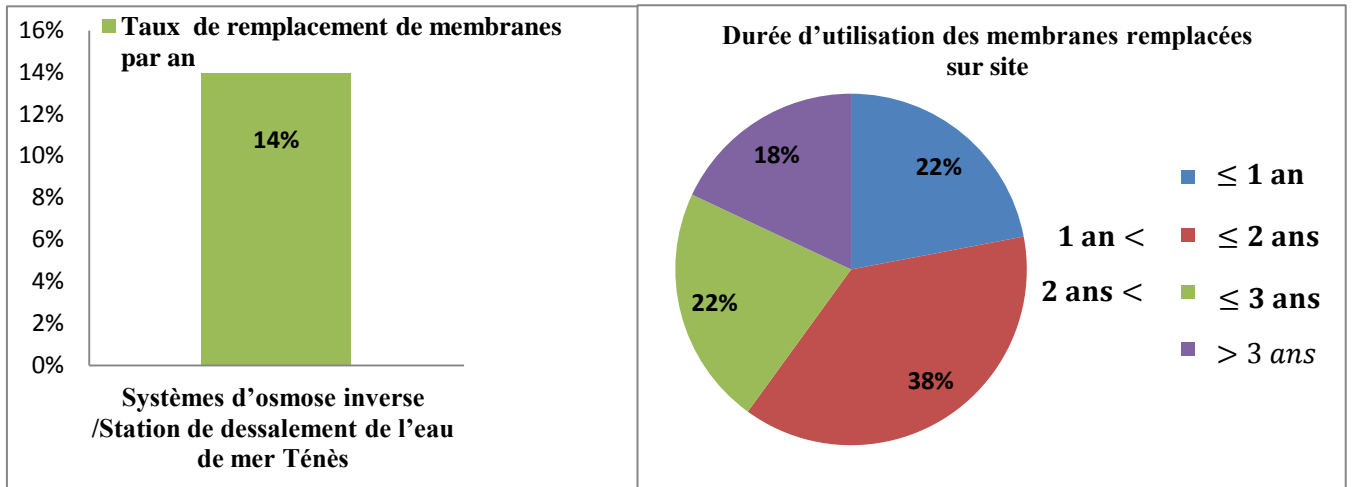


Figure IV.11 : Taux de remplacement des membranes d'osmose inverse dans les trois sites

Les deux analyses précédentes montrent clairement que les membranes d'osmose inverse sur les trois sites tendent à subir un vieillissement responsable d'une accélération de la détérioration de performances. Dans la plupart des cas, les effets de vieillissement sont peu ou mal connus à l'échelle locale et des mesures globales (flux, pression transmembranaire, débit de perméat, taux de rétention...) ne permettent pas de les caractériser. L'autopsie des membranes d'osmose inverse devient essentielle pour analyser et comprendre les liens entre l'évolution des propriétés observables à l'échelle macroscopique et à l'échelle à laquelle se déroule le vieillissement. Elle permettra de déterminer les causes du vieillissement et donc de prévoir le mode d'emploi des membranes afin d'améliorer les performances des systèmes d'osmose inverse et augmenter la durée de vie.

IV.3 Autopsie des membranes

L'autopsie est utilisée pour décrire une série d'observation et d'essais effectués sur des membranes usagées. Elle comprend les étapes suivantes :

IV.3.1 La sélection d'échantillons représentatifs

L'approche adoptée dans ce travail repose sur une étude comparative des membranes d'osmose inverse sur les trois sites industriels après usage. De chaque station, on a récupéré un module pour réaliser les essais d'autopsies.

La sélection d'échantillons de membranes usagées est basée sur l'historique de mesure des performances (taux de rétention, flux de perméat, perte de charge.....) sur site. Les éléments membranaires possédant des performances détériorées doivent être choisis pour l'autopsie. Les membranes usagées sélectionnées pour l'autopsie doivent être soigneusement retirées du carter de pression pour éviter toute contamination externe, enveloppées par la suite dans des sacs imperméables et envoyées au laboratoire le plus rapidement.

Les membranes qui ont été choisies sont de types composites, asymétriques et montées dans des modules spiralés (figure VI.12). Elles possèdent les dénominations commerciales suivantes :

- **CPA3** fabriquée par **Hydranautics**, employée pendant deux années pour la production de l'eau ultrapure dans l'usine de Chlore (Mostaganem).
- **SWC3** fabriquée par **Hydranautics**, employée pendant deux années pour le dessalement d'eau de mer dans la station de dessalement (Ténès).
- **TW30HP** fabriquée par Filmtec, employée pendant une année pour le dessalement des eaux saumâtres dans l'usine de céramique (Sidi Akkacha).



Module CPA3 complet



Module SWC3 complet



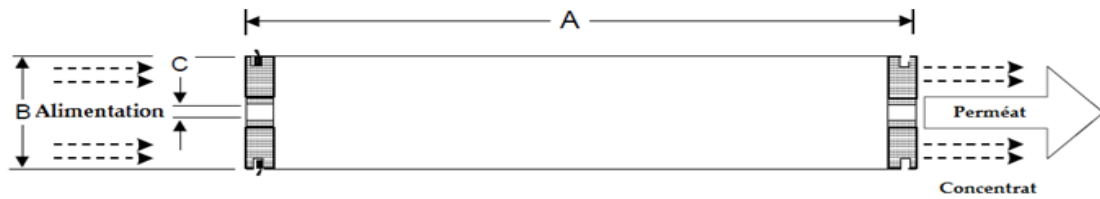
Module TW30HP- complet

Figure VI.12: Photos des modules complet.

IV.3.1.1 Membrane CPA3(Mostaganem)

La membrane CPA3 est de type composite dont la couche active est en polyamide aromatique monté sur modules spiralés de 0,2m de diamètre et de 1m de longueur avec une surface active de 37.1 m² (figure IV.13).

Les caractéristiques et les conditions d'utilisation recommandées par le fabricant de la membrane CPA3 sont regroupées dans le tableau IV.1.



A (mm)	B (mm)	C (mm)	Poids (kg)
1016	200	28.6	16.4

Figure IV.13 : Dimensions des modules CPA3 et SWC3.

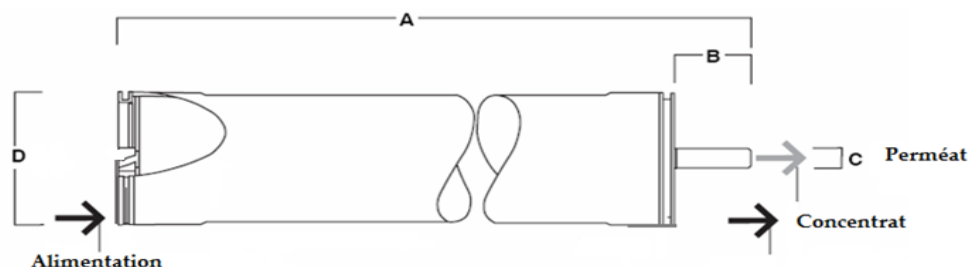
IV.3.1.2 Membrane SWC3 (Sidi Akkacha)

La membrane SWC3 est une membrane composite dont la couche active est en polyamide aromatique. Comme la CPA3, la SWC3 est mise dans des modules spiralés de 0,2m de diamètre et de 1m de longueur avec une surface active de 37.1 m² (figure IV.13). Les autres caractéristiques de la membrane SW3 sont présentées au tableau IV.1.

IV.3.1.3-Membrane TW30HP

La membrane TW30HP est une membrane composite dont la couche active est en polyamide aromatique. Cette membrane est placée dans des modules spiralés de 0,117m de diamètre et de 1m de longueur avec une surface active de 07.00 m² (figure IV.14).

Les caractéristiques et les conditions d'utilisation recommandées par le fabricant de la membrane TW30HP sont regroupées dans le tableau IV.1.



A(mm)	B(mm)	C(mm)	D(mm)
1049	56	19	117

Figure IV.14 : Dimensions du module TW30HP.

**Tableau IV.1 : Caractéristiques des membranes CPA3, SWC3, TW30HP
et recommandations d'utilisation fournies par les fabricants.**

Membrane		CPA3	SWC3	TW30HP
		Hydranautics	Hydranautics	Filmtec
Performance	Flux de perméation	46.76 L/h/m ²	27.63 L/h/m ²	27.04 L/h/m ²
	Rétention NaCl	99.70%	99.70%	99.00%
	Perméabilité hydraulique Lp * L.h ⁻¹ .m ² .bar ⁻¹	1.08	1.1	1.12
Type	Module	Spirale	Spirale	Spirale
	Matériau	Polyamide aromatique	Polyamide aromatique	Polyamide aromatique
	Surface	31.70 m ²	31.70 m ²	07.00 m ²
Conditions d'utilisation	Pression appliquée maximale	41.6 bar	82.7 bar	15.5 bar
	Exposition totale au chlore actif	0.1 mg/l	0.1 mg/l	0.1 mg/l
	Température maximale alimentation	45°C	45°C	45°C
	pH (plage d'utilisation conseillée)	2-10.8	2-11	2-13
	Turbidité maximale alimentation	1.00 NTU	1.00 NTU	1.00 NTU

* Performances d'osmose inverse obtenues sur site lors de montage de membranes neuves.

IV.3.2 Observation visuelle externe des membranes usagées

L'observation visuelle externe a pour but d'apprécier l'état de dégradation des différents composants des membranes usagées tels que :

- les joints d'étanchéité (coté rétentat et coté perméat)
- Les enveloppes extérieures.
- Les têtes d'empotage.

IV.3.3 La dissection des membranes usagées

La découpe des modules est réalisée en retirant les têtes d'empotage à chaque extrémité et en sciant la coque en fibre de verre en surface à l'aide d'une scie (figure IV.15). Les feuillets en contact avec la coque sont retirés et ne sont pas conservés. Les feuillets de membrane liés aux tubes collecteurs sont récupérés.

De plus, les espaceurs côté alimentation (grille plastique) positionnés sur la couche active sont retirés afin d'éviter tout frottement avec cette dernière.



a- SWC3



b- CPA3



c- TW30HP

Figure IV.15 : Photos de la dissection des membranes usagées.

IV.3.4 Observation visuelle interne des membranes usagées

L'observation visuelle interne des feuilles membranaires, des espaceurs et des enveloppes intérieurs a pour but de déterminer les dommages subis. A cette étape d'autopsie, le colmatage des membranes est généralement bien visible et la couleur des dépôts peut renseigner sur leur nature.

IV.3.5 Observation microscopique des feuilles de membranes usagées

a- Principe

Le microscope optique utilisé est le modèle Lieca. Il est constitué de bas en haut:

- La lumière placée tout en bas.
- Le condenseur qui condense la lumière sur la préparation
- La platine sur laquelle repose l'échantillon
- L'objectif qui permet d'agrandir l'image 5-10-20x
- L'oculaire qui agrandit 10 x l'image.

Le microscope Lieca permet des grossissements jusqu'à 200x correspondant à un champ d'observation de 1 millimètre environ. Le mode d'observation le plus classique est en lumière réfléchie pour observer l'état de surface des membranes usagées.

Des coupons avec des surfaces de 1cm² sont découpés des feuilles de membranes usagées d'OI, placés sur le support puis observés au microscope Lieca.

IV.3.6 Quantification et identification du dépôt de colmatage

Durant les travaux de quantification, plusieurs échantillons issus de zones différentes des modules ont été étudiés, les échantillons appelés A, B et C sont issus des membranes 1, 2 et 3, situées à l'extérieur, au centre et à l'intérieur de chaque module usagé.

La quantification est effectuée par la méthode de raclage manuel des dépôts colmatants : d'une part, des surfaces de membranes usagées de 9 cm² sont raclées très doucement avec une spatule, les dépôts sont récupérés dans des boites de Pétri. D'autre part, les dépôts raclés des côtés alimentation et rétentat sont aussi quantifiés (figure IV.16).

Après l'étape de quantification, les dépôts raclés sont séchés à l'étuve à 105 °C ± 5°C pendant 24h, pesés avec une balance électronique à affichage numérique pour la détermination de la masse sèche des colmatants, calcinés dans un four réglable à 550 °C ± 5°C pendant 6 heures (annexe 1) et pesés pour une deuxième fois pour déterminer la nature des colmatants présentées en colmatants organiques ou minérales.

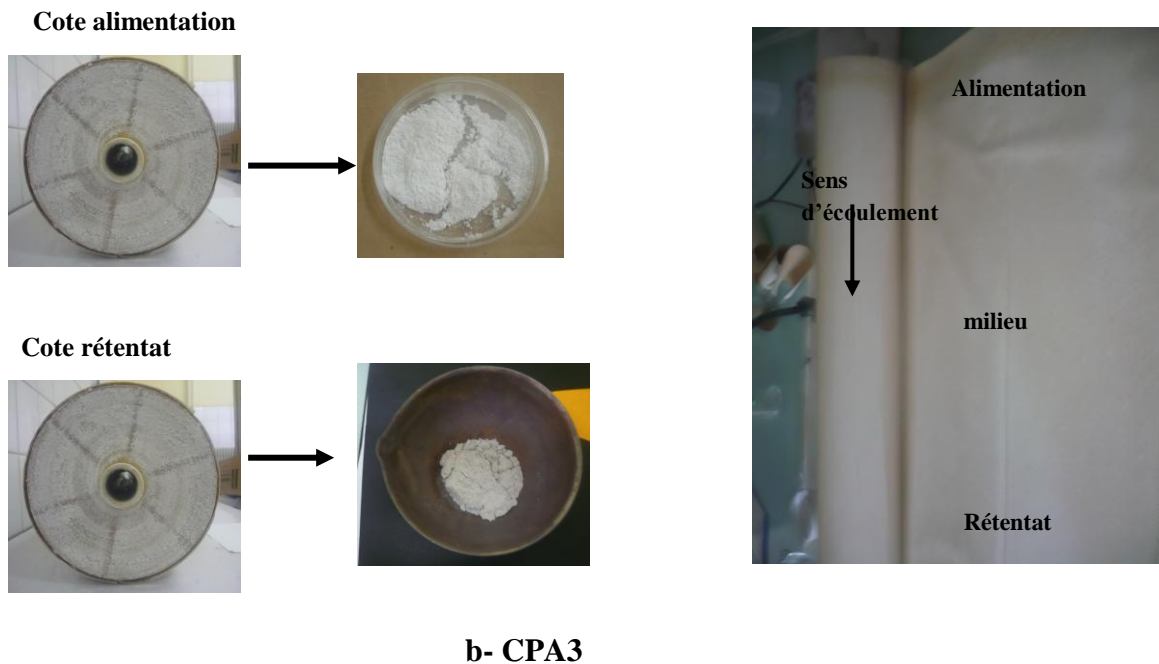
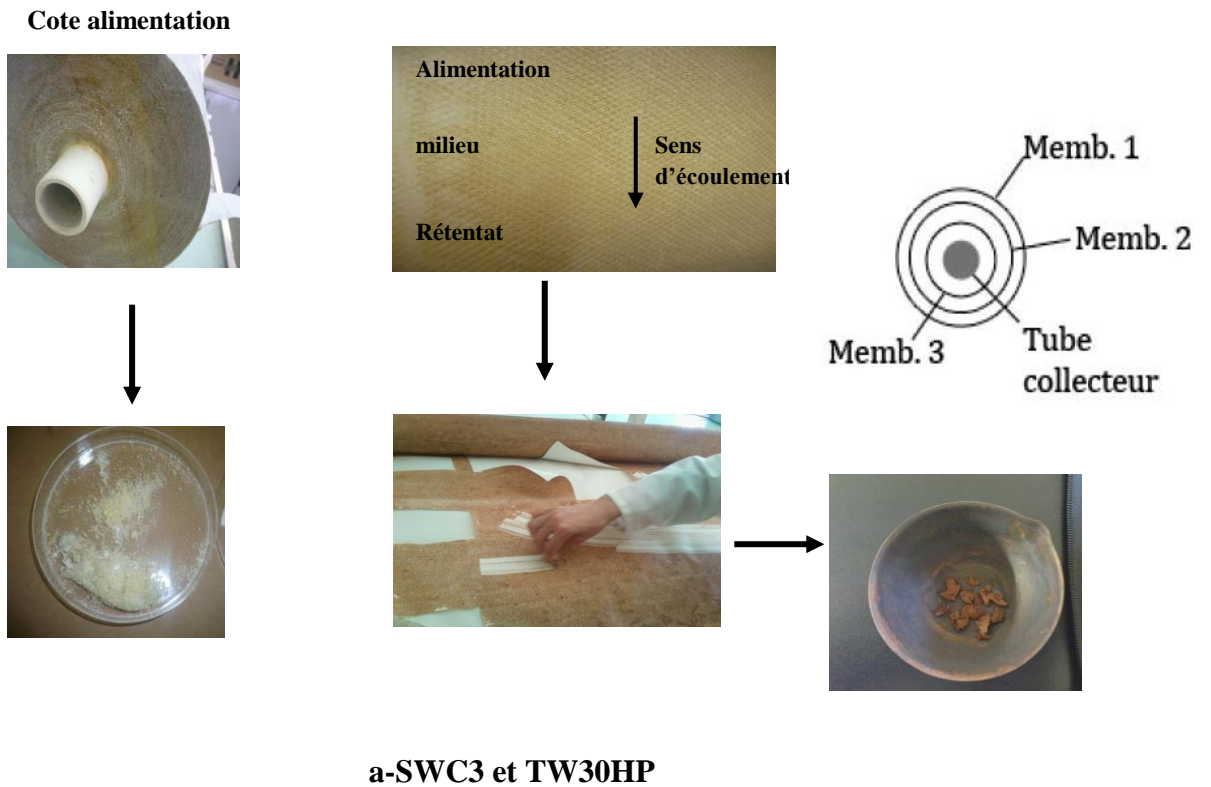


Figure IV.16 : Quantification des dépôts colmatant.

IV.3.7 Analyse du dépôt de colmatage par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode absorbance (FT-IR).

a- Principe

Le principe de fonctionnement est basé sur l'interaction matière-rayonnement. Par l'action d'un rayonnement incident, une molécule est capable de passer d'un niveau d'énergie E_1 à un niveau supérieur E_2 . On parle de spectroscopie infrarouge lorsque le rayonnement incident a une longueur d'onde de l'ordre du micromètre et que seules les énergies vibrationnelles et rotationnelles des molécules sont modifiées.

D'un point de vue général (figure IV.17), le matériel utilisé est un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier. Comme son nom l'indique, le principe est basé sur une transformée de Fourier. Une source émet un faisceau infrarouge (étape 1) qui traverse un interféromètre (étape 2). Le faisceau traverse ensuite l'échantillon (étape 3) et est analysé par un détecteur (étape 4). Un traitement informatique (étape 5) basé sur une transformée de Fourier transforme le signal obtenu par le détecteur en un spectre infrarouge (étape 6) de l'échantillon correspondant.

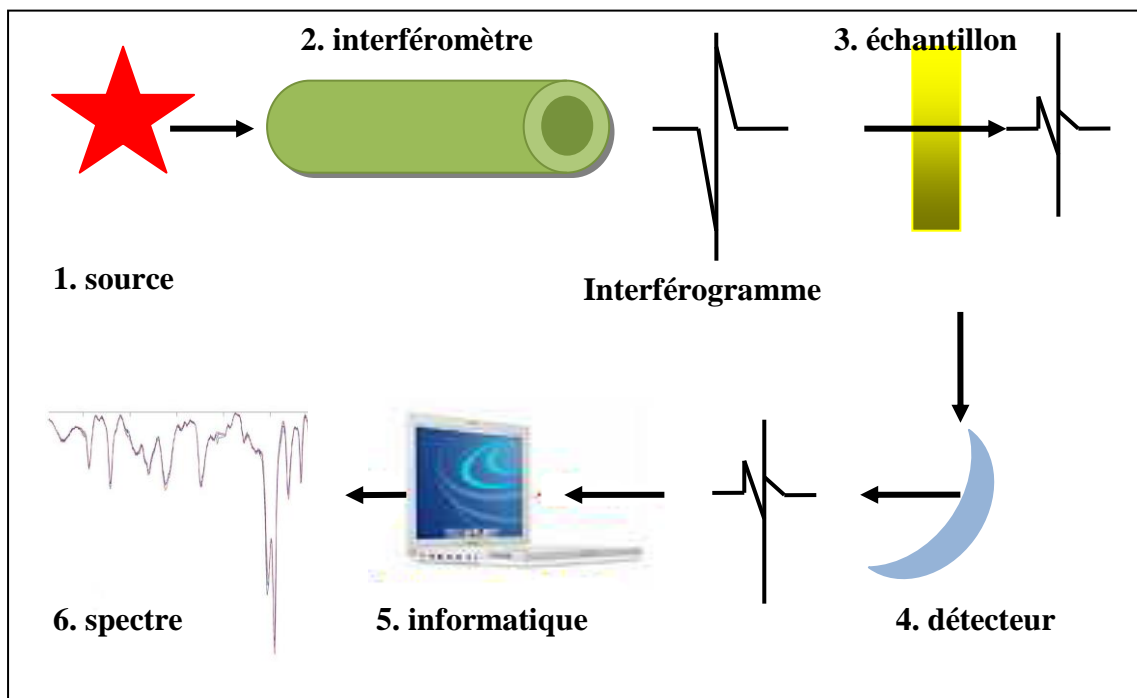


Figure IV.17 : Schéma général du principe de fonctionnement d'un spectromètre IR-TF.

L'interféromètre est composé de deux miroirs plans perpendiculaires, dont l'un est fixe et l'autre mobile. Une séparatrice semi-réfléchissante est située au centre et inclinée à 45° du rayonnement infrarouge incident. Celle-ci sépare le faisceau incident en deux faisceaux vers les miroirs qui les réfléchissent vers la séparatrice. Les deux signaux émergents sont de mêmes amplitudes mais peuvent être en phase ou déphasés selon la position du miroir mobile. Le signal ainsi obtenu est appelé Interférogramme.

Le calcul du spectre de transmission se fait alors en plusieurs étapes. Il faut d'abord acquérir le signal de la référence c'est à dire sans échantillon (S_0), puis il faut acquérir le signal avec l'échantillon (S_1) et le spectre de transmission est obtenu point par point par le calcul du rapport S_1/S_0 . La transmittance est la capacité d'un milieu à transmettre une énergie incidente. L'absorbance quant à elle est la capacité d'un milieu à absorber l'intensité lumineuse d'un rayonnement incident. Elle s'exprime en fonction de la transmittance par la formule suivante :

$$A = -\log T$$

Où T est la transmittance exprimée par le rapport S_1/S_0 .

Le spectre est la moyenne de nombreux signaux obtenus après avoir effectué plusieurs acquisitions (scans) de l'échantillon. Le nombre de scans est ici de 32.

Les informations obtenues à partir des spectres peuvent être qualitatives et quantitatives. D'un point de vue qualitatif, les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé. Les spectres obtenus sont donc spécifiques de ce matériau. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupements chimiques présents (annexe 2). Un même groupement peut donner lieu à plusieurs types de vibrations (élongations ou déformations, symétriques ou asymétriques) et donc, à des absorptions à différentes fréquences, ou nombres d'ondes.

D'un point de vue quantitatif, l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupement chimique responsable de l'absorption. En mesurant l'aire du signal caractéristique, il est possible de comparer la proportion d'un groupement chimique donné par rapport à un autre. Dans ce cas, les informations obtenues sont semi-quantitatives.

a- Instrumentation

Le matériel utilisé pour l'étude est un spectromètre IR-TF Tensor-27 (Bruker Optik, Ettlingen, France) (figure 18).



Figure IV.18 : Photo représentant un spectromètre IR-TF Tensor-27.

Les composants optiques constituant ce type d'appareillage sont les suivants :

- La source excitatrice fournie par un Global émettant dans le moyen infrarouge (2,5 à 25 μm).
- Le faisceau passe ensuite par une ouverture et éventuellement par une roue de filtre avant de traverser l'interféromètre Rocksolid.
- Par un jeu de miroirs, le faisceau est ensuite dirigé vers la plaque sur lequel a été préalablement déposé l'échantillon à analyser.
- L'échantillon est traversé par le faisceau qui est ensuite envoyé vers le détecteur.

b- Application

Des échantillons de dépôts de colmatage, prélevés aléatoirement sur les feuillets de membranes usagées, sont séchés dans une étuve à 105 °C pendant 24 heures avant analyse en FTIR. En effet, l'eau absorbe fortement à 1640 cm^{-1} [77] correspondant aux vibrations de déformation de la liaison OH. Elle peut donc représenter un signal parasite pour la bande dont le maximum d'absorption est autour de 1650 cm^{-1} . Donc le séchage résous ce problème.

Quelques grains de produit séché est dispersé dans du chlorure de sodium et une pastille est réalisée (figure IV.19) (annexe 3).

Ensuite, les pastilles réalisées sont placées tels quels sur le support d'analyse. L'acquisition des spectres s'effectue à l'interface solide-air à température ambiante ($20 \pm 2^\circ\text{C}$). Les spectres sont collectés à une résolution de 2cm^{-1} .

Chaque spectre obtenu est une moyenne de 32 scans et est enregistré sous le logiciel OPUS. Enfin, pour chaque spectre, une ligne de base est effectuée pour ne garder que les signaux spécifiques à l'échantillon à analysée.

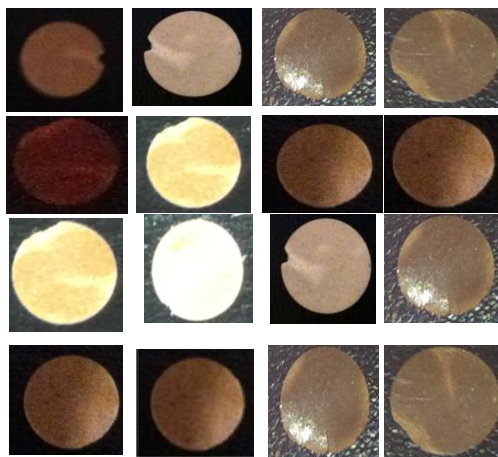


Figure IV.19 : Photos des pastilles réalisées.

Après enregistrement des spectres, les pastilles sont calcinées à une température appropriée. Cette calcination peut avoir pour objet la transformation d'une substance peu visible en IR en une autre qui absorbe avec plus de netteté (par exemple les sulfures, qui peuvent être transformés en sulfates), ou bien l'élimination des matières organiques par calcination à 550°C en atmosphère oxydante. Après calcination on reconstitue une pastille, qui est analysée, dans les mêmes conditions.

IV.3.8 Analyse du biocolmatage par dénombrement des bactéries

a- Principe

L'importance du biocolmatage dans les membranes usagées d'OI a été déterminée par la méthode de dénombrement des bactéries. Plusieurs modalités techniques peuvent être proposées. La plus habituelle est la culture en boîte de Pétri (figure IV.20). Un volume de la suspension brute ou des délutions est étalé à la surface d'un milieu gélosé ou incorporé au milieu avant sa solidification. Après incubation à une température convenable, le nombre de colonies apparues correspond au nombre de cellules microbiennes présentes dans le volume analysé de la suspension. Pour donner à la méthode le maximum de garantie et de précision, la suspension doit être rendue rigoureusement homogène par agitation mécanique. Le nombre de colonies retenu après lecture des boîtes devra être compris entre 30 et 300. Il faut remarquer que les chainettes, les amas ou les agglomérats microbiens ne donnent qu'une seule colonie. C'est pourquoi les résultats sont exprimés en unités formant colonies (UFC).

b- Application

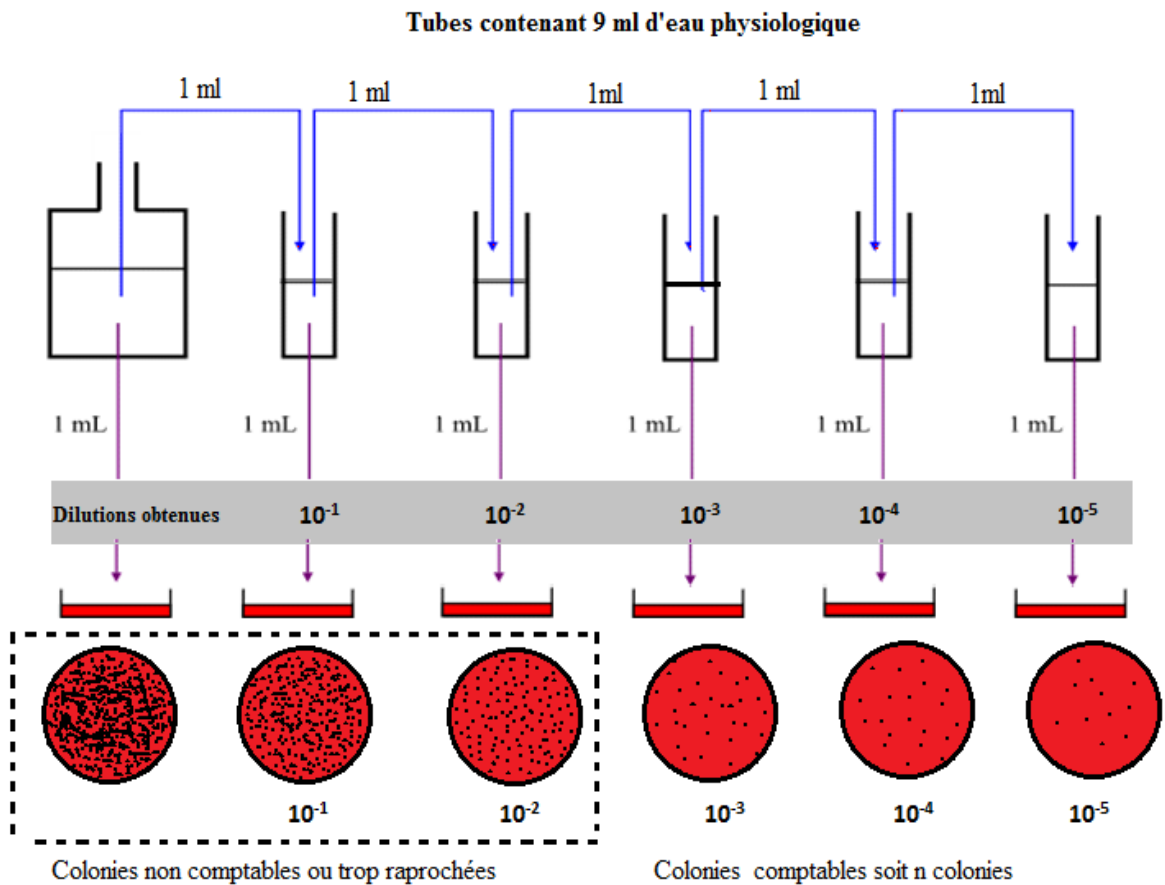
Des coupons de membranes usagées avec une surface de 9cm² ont été découpés de zones différentes des modules, raclés très doucement avec le doigt en portant des gants en caoutchouc; le dépôt est récupéré dans 100 ml d'eau ultrapure. Le mélange obtenu est homogénéisé manuellement par agitation. Le dénombrement des bactéries est effectué immédiatement pour éviter toute contamination extérieure. Pour cela, on prépare le matériel suivant:

- 1- Un tube à essai contenant le mélange homogénéisé .
- 2- Des tubes à essai contenant 9 ml d'eau physiologique stérile (l'eau physiologique est une solution aqueuse de chlorure de sodium de concentration massique 9,0 g/L . Elle est préparée à partir d'eau distillée et de chlorure de sodium).
- 3- Des pipettes stériles graduées à 1 ml et des poires d'aspiration.
- 4- Des boîtes de Pétris.
- 5- Une gélose PCA

A partir du mélange homogénéisé, on réalise une série de dilutions décimales (1/10, 1/100, 1/1000.....). On utilise dans ce but les tubes contenant 9 ml d'eau physiologique stérile, et on reporte, de tube en tube, un millilitre de chaque dilution.

Dans la série de boîte de Pétri stériles, on mélange un millilitre de chaque dilution avec le contenu d'un flacon de gélose fondue et refroidie à 40-45°C. On laisse alors solidifier la gélose, puis les boîtes sont mises à incuber à 30°C pendant 72 heures.

Chaque bactérie vivante donne, en se multipliant, une colonie visible à l'œil nu. Si la culture est très dense, les colonies sont confluentes dans les premières boîtes. On choisit la boîte où le nombre de colonies (n) est compris entre 30 et 300.



$N = n/d$ avec N : nombre de bactéries par 1 ml et d : la dilution choisie

Figure IV.20 : Dénombrement par dilutions et incorporation en gélose.

IV.3.9 Lavage des membranes usagées

Des coupons d'une surface d'environ 9 cm² sont découpées pour effectuées les lavages. Ces lavages sont identiques pour l'ensemble des membranes usagées. Ils consistent en une immersion des coupons pendant 30 min dans les solutions de nettoyage suivants :

- Une solution d'acide chlorhydrique (0,50 %)
- Une solution d'acide citrique (2,00 %)
- Une solution d'hydroxyde de sodium (0,10 %)

Une fois les traitements de nettoyages effectués, les coupons de membranes sont rincés avec de l'eau ultrapure pour déterminer l'efficacité de nettoyage (figure IV.21).

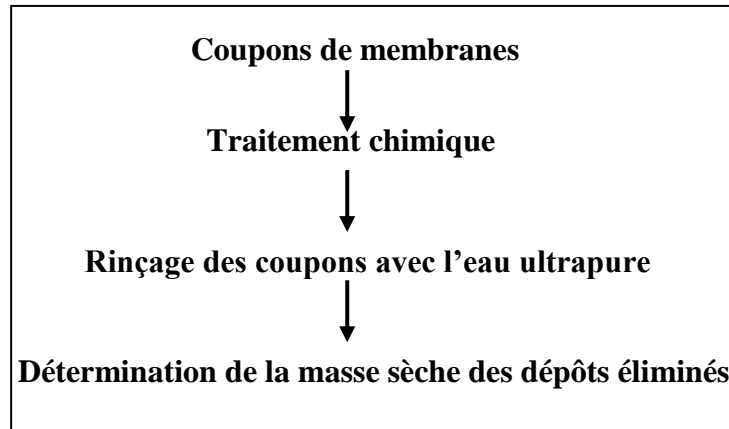


Figure IV.21 : Protocole expérimental des essais de lavages

IV.3.10 Détermination des paramètres de transfert des membranes usagées

IV.3.10.1 Echantillons de membranes d'OI

Les échantillons de membrane d'OI ont été systématiquement extraits des modules spiralés CPA3, SWC3 et TW30HP.

a- Préparation des échantillons de membranes d'OI

Des échantillons de membrane d'OI sont extraits de feuillets préalablement isolés de coque enveloppant chaque module spiralé. Les feuillets en contact avec les coques sont retirés et ne sont pas conservés. Des coupons de membranes ont été découpés dans ces feuilles dans des sections ne présentant pas de défauts (rayures ou marques) visibles au fur et à mesure des besoins.

b-Conservation des échantillons de membrane OI

Les échantillons sont placés dans un bain d'eau ultrapure pendant 24 h. Le bain est renouvelé périodiquement les 6 premières heures afin de rincer tous les colmatants déposés. Le bain contenant les échantillons de membrane est ensuite conservé à 4 °C.

Enfin, les échantillons sont placés dans un bain d'eau ultrapure à température ambiante environ 1 h avant tout essai d'osmose inverse.

IV.3.10.2 Solutions et protocole d'osmose inverse

a- Solutions aqueuses pour les essais en osmose inverse

Les essais d'osmose inverse ont été réalisés afin de suivre la perméabilité à l'eau et la sélectivité de membranes d'OI en présence d'une solution synthétique de NaCl à 1.8 g.L⁻¹ préparée à partir d'eau ultrapure et de NaCl de qualité analytique.

b- Eau ultrapure

L'eau ultrapure (eau UP) utilisée, en particulier, pour la conservation des membranes d'OI, pour les essais en osmose inverse et pour toutes les procédures de rinçage est produite par le système de purification **Milli-Q (Millipore™)** couplant un traitement par échange d'ions et une étape de désinfection avec une lampe UV. Les caractéristiques physicochimiques et bactériologiques principales de l'eau UP sont fournies dans le tableau IV. 2.

**Tableau IV.2 : Caractéristiques principales de l'eau ultrapure Milli-Q
(valeurs moyennes)**

Paramètre	Valeur
Résistivité à 25 °C	18,2 MΩ.cm
COT	< 0,1 mg.L ⁻¹
pH < 0,1 ufc.mL ⁻¹	6 – 7
Nombre de bactérie	< 0,1 ufc.mL ⁻¹

c- Montage d'osmose inverse

Les essais d'osmose inverse sont réalisés dans une cellule Osmoseur (Hydranautics). Un schéma détaillé de l'installation est fourni (figure IV.22).

Des échantillons de membranes d'OI de 2600 cm² (1 m×0.26 m) et des espaceurs sont enroulés autour d'un collecteur de perméat fournis avec la cellule d'osmose inverse (figure VI.23). Un réservoir cylindrique de 10 L est utilisé pour conserver la solution d'alimentation. La solution d'alimentation est pompée depuis le réservoir, filtrée à travers la cellule d'osmose inverse et recirculée vers le réservoir au moyen de deux pompes reliées en série (annexe 4).

Durant l'osmose inverse d'une solution aqueuse, le perméat et le rétentat sont continuellement récupérées et recyclées dans le réservoir d'alimentation afin de maintenir une concentration en sel et un pH constants. Ces paramètres sont contrôlés en continu à l'aide d'une électrode à pH (HI213 ; HANNA) et d'un conductimètre équipé d'une sonde de conductivité (HI2316 ; HANNA), immergés dans le réservoir d'alimentation.

La perte de charge longitudinale et la pression appliquée sont mesurées en continu à l'aide de deux manomètres de pression placés en entrée et sortie de la cellule d'osmose inverse. Enfin la vitesse de circulation tangentielle est ajustée à l'aide d'une vanne de régulation positionnée en sortie des pompes montées en série.

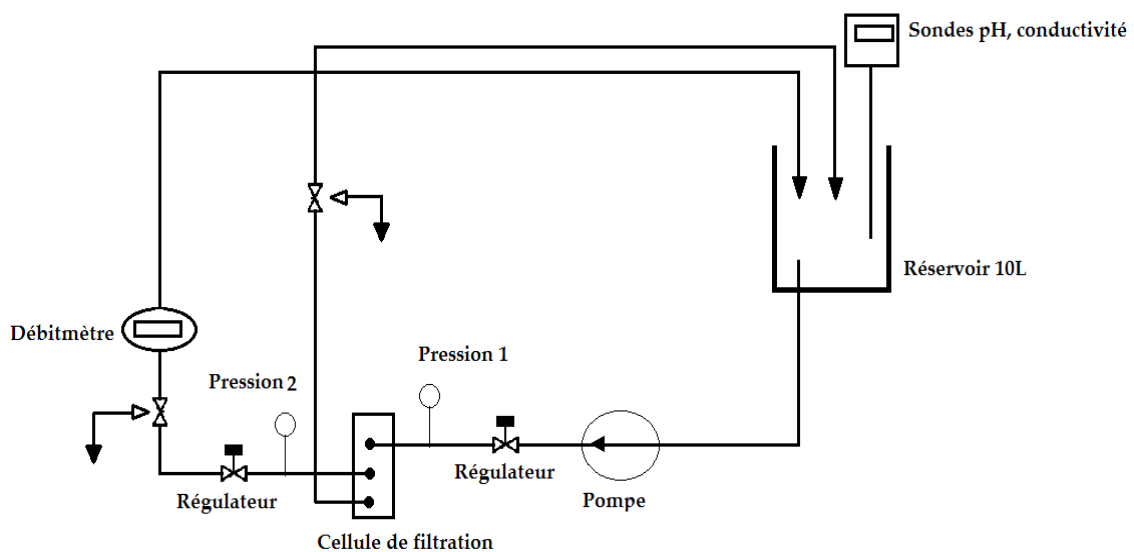


Figure IV.22: Schéma fonctionnel du montage d'osmose inverse.



Figure IV. 23: Montage des membranes usagées dans la cellule osmoseur.

IV.3.10.3 Grandeurs de transfert

a- Paramètres de transfert expérimentaux

Les grandeurs de transfert couramment suivies pour évaluer les performances et le fonctionnement de l'osmose inverse sont le flux de perméat et le taux de rejet d'un soluté (Equations IV-1 et IV-2) :

$$J_{\text{perm},s} = L_p(\Delta P - \pi) \quad (\text{IV} - 1)$$

Dans cette équation, $J_{\text{perm},s}$ dépend de la perméabilité à l'eau durant l'osmose inverse d'un soluté, L_p , de π la pression osmotique, et de ΔP la différence de pression de part et d'autre de la membrane .

$$R_{\text{obs}} = 1 - \frac{C_p}{C_0} \quad (\text{IV} - 2)$$

Le taux de rejet observé R_{obs} est déterminé par des mesures de la concentration d'un soluté dans le coeur de la solution, C_0 , et dans le perméat C_p .

Pour les applications en osmose inverse, la pression osmotique peut être déterminée pour une concentration molaire de la solution à partir de la relation de Van't Hoff :

$$\pi = iCRT = iCT \cdot 0,083 \quad (\text{IV} - 3)$$

La pression osmotique peut être correctement déterminée à partir de la relation de Van't Hoff pour une solution de NaCl dans les plages de concentration de 0 g/l à 10 g/l, (figure IV.24).

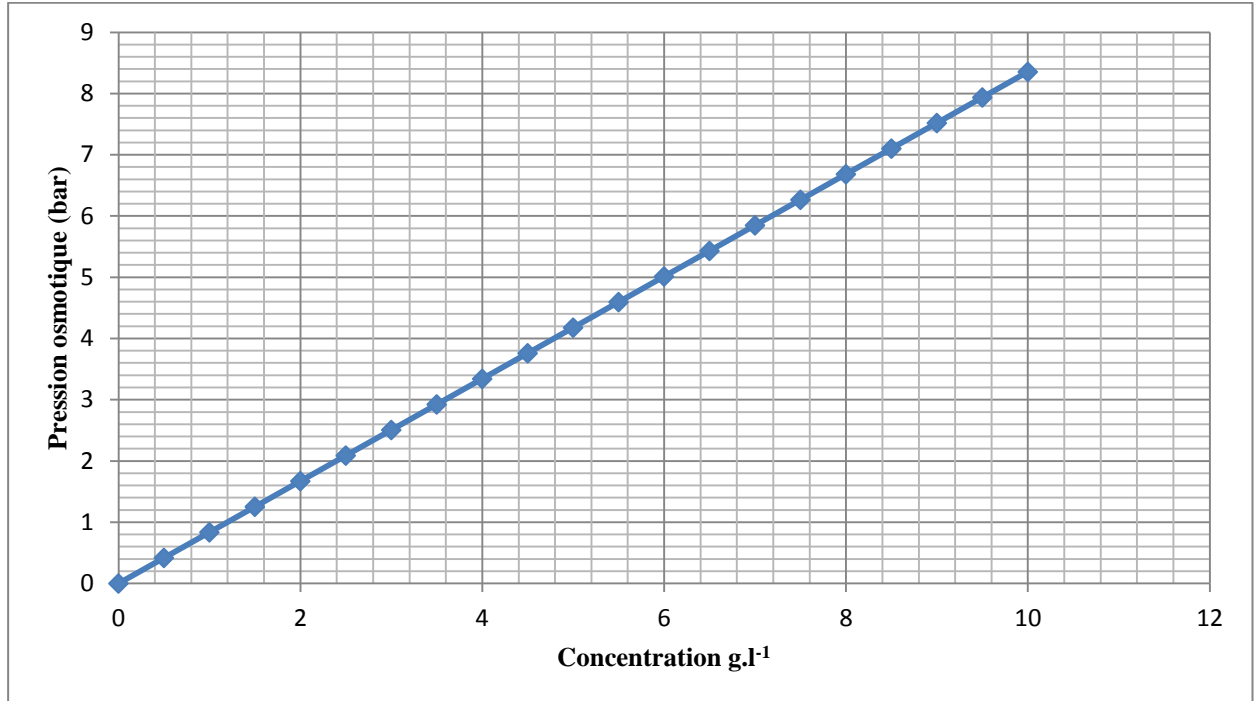


Figure IV.24 : Pression osmotique de NaCl déterminée à partir de la relation de Van't Hoff en fonction de la concentration.

b-Perméabilité à l'eau et sélectivité en osmose inverse

Les propriétés de transfert et de sélectivité des membranes usagées sont suivies durant l'osmose inverse d'une eau ultrapure et d'une solution synthétique de NaCl.

Dans une première étape, l'eau ultrapure est introduite dans le réservoir d'alimentation. Les pressions mises en jeu variaient de 0, 2, 4,6,8 et 10 bars dans une séquence de montée en pression puis d'abaissement de la pression appliquée (de 10 à 0 bars). Le flux de perméat est mesuré périodiquement par pesée pour chaque pression appliquée après une durée de stabilisation de 5 min.

Dans une deuxième étape, une solution synthétique de NaCl est introduite dans le réservoir d'alimentation et complète le volume d'eau ultrapure initial du réservoir de sorte à atteindre la concentration molaire du soluté souhaitée. Les pressions mises en jeu variaient de 0, 2, 4,6,8 et 10 bars dans une séquence de montée en pression puis d'abaissement de la pression appliquée (de 10 à 0 bars). La perméabilité à l'eau et le taux de rétention sont déterminés à partir des équations IV-1 et IV-2, respectivement. Les concentrations dans la solution d'alimentation et dans le perméat sont déterminées par conductivité.

c-Méthodes d'analyse des solutions

Dans le cas de l'osmose inverse de la solution synthétique de NaCl, les concentrations dans la solution d'alimentation et dans le perméat sont déterminées à partir de mesures de la conductivité. A cet effet, une courbe d'étalonnage reliant la conductivité à la concentration massique de NaCl a été établie (figure IV.25) pour des gammes de concentration allant de 0 à 2 g.L⁻¹ (plage de conductivité en $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$).

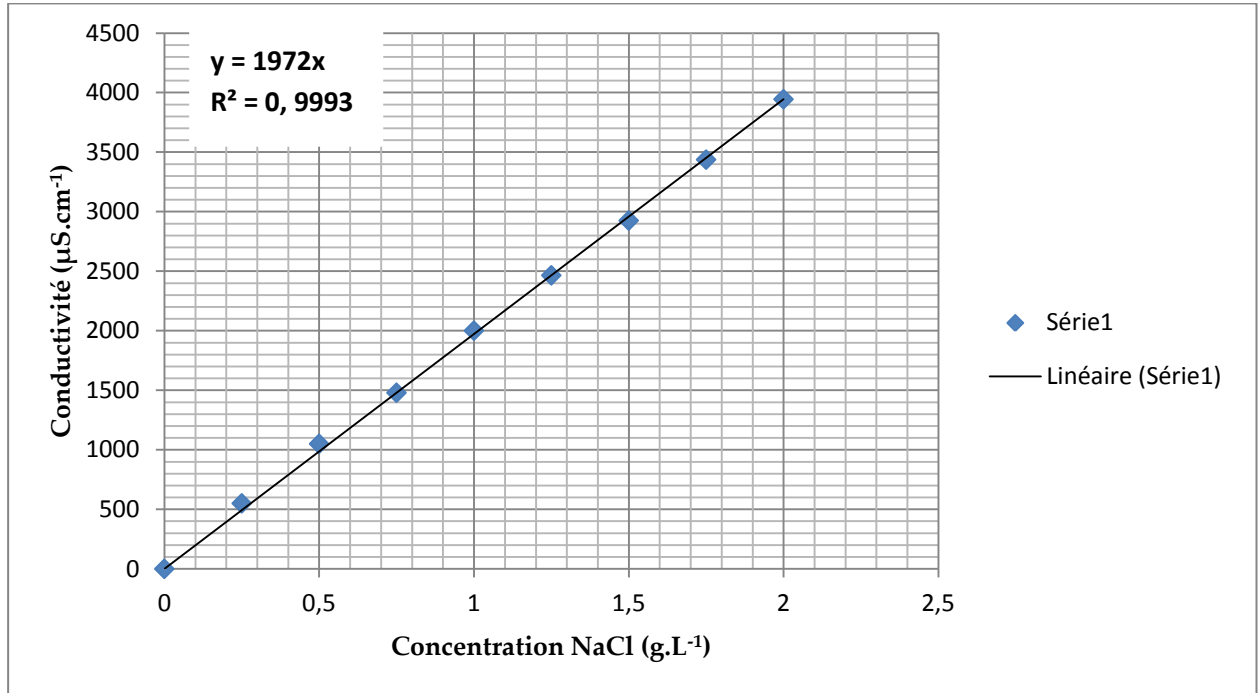


Figure IV.25 : Courbe d'étalonnage conductimétrique réalisée pour une solution aqueuse de NaCl de concentrations de 0 à 2 g.L⁻¹.

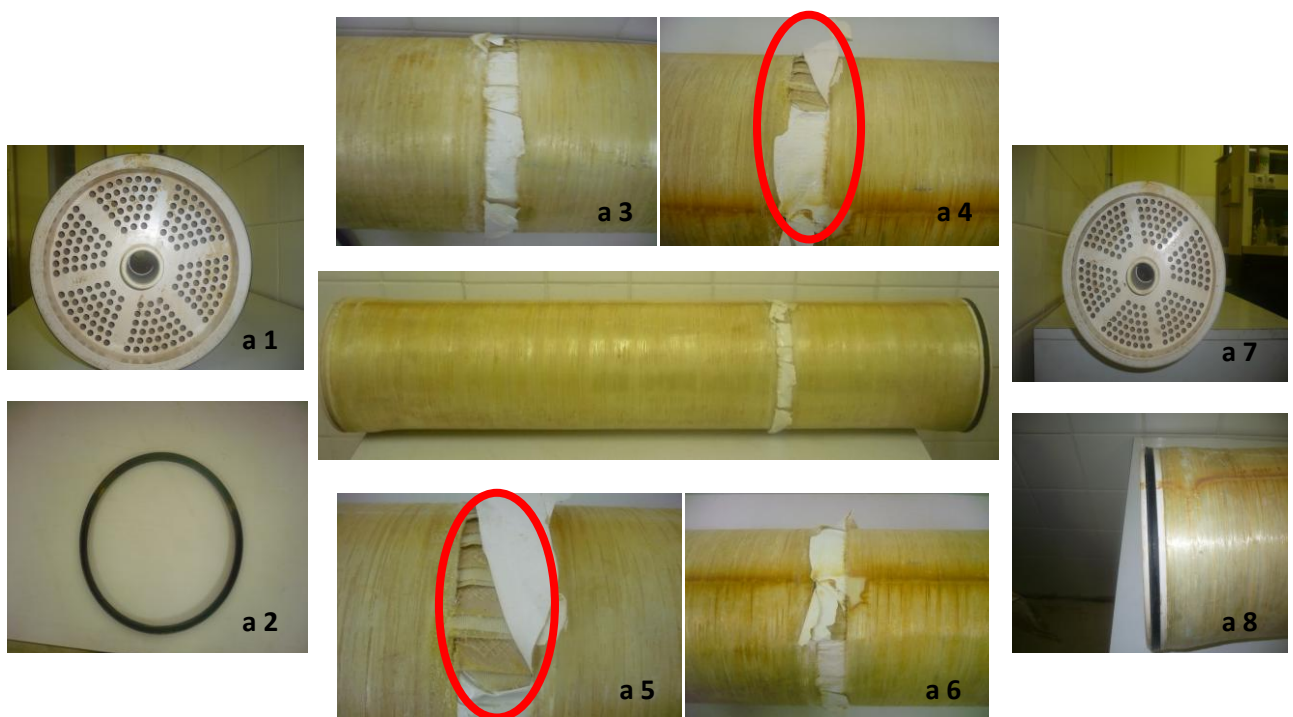
Chapitre V
Résultats et discussion

V.1 Résultats d'observation visuelle externe, interne et microscopique de membranes usagées

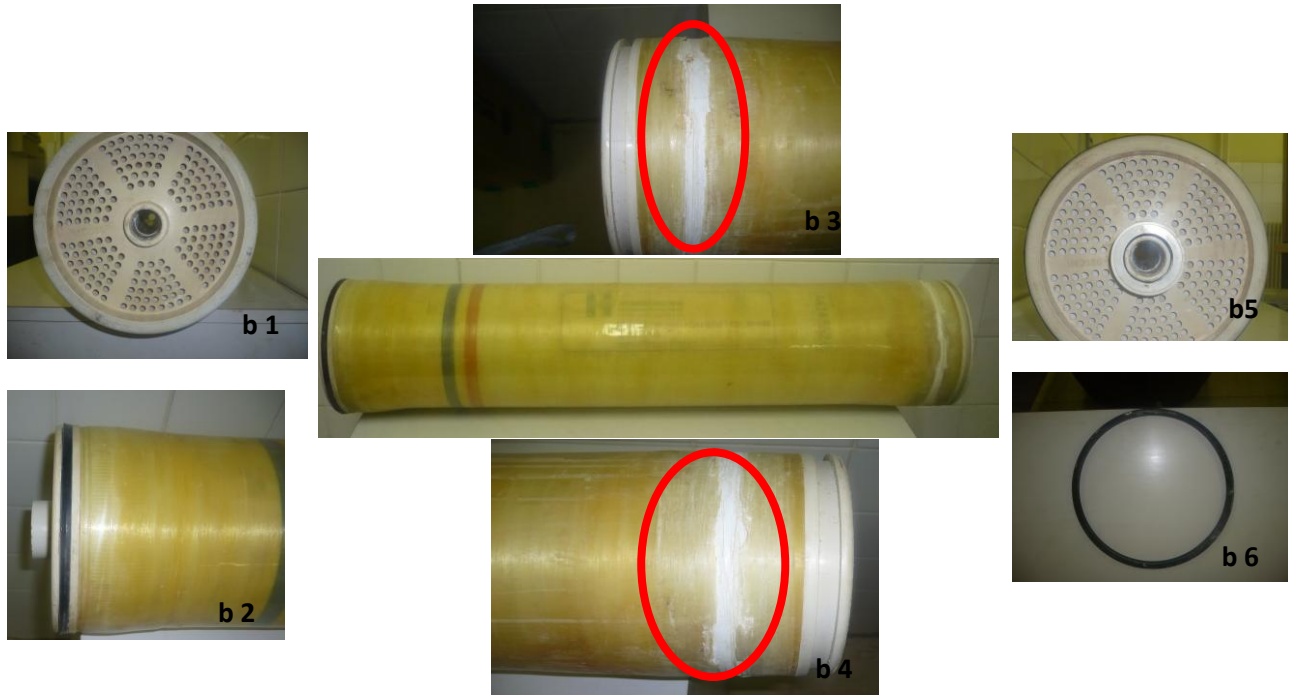
V.1.1 Observation visuelle externe

L'observation visuelle externe des modules usagés d'osmose inverse ne montre aucune dégradation physique notable dans le module usagé prélevé sur l'usine de CERAMIT (figure V.1 : c1, c2, c3 et c4) tandis que pour les deux modules usagés prélevés sur la station de dessalement et sur l'usine de Chlore, la dégradation se produit par coupure des enveloppes extérieures en fibre de verre (figure V.1 : a3, a4, a5 et a6 /b3 et b4).

Pour savoir les causes provoquant cette dégradation, des visites dans la station de dessalement et dans l'usine de Chlore ont permis de constater que plusieurs modules usagés enlevés ont la même dégradation physique (coupure des enveloppes extérieures) (figure V.2), donc la dégradation observée peut être causée par une forte pression mise en service ou par un mauvais montage des modules membranaires dans les carters de pression.



a- SWC3



b- CPA3



c- TW30HP

Figure V.1: Photos d'observations visuelles externes des membranes usagées.

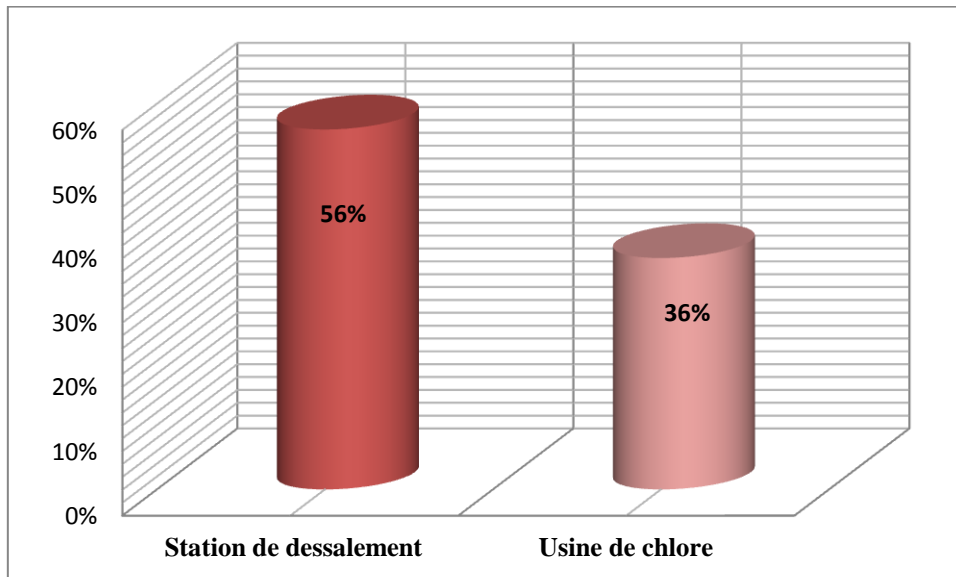
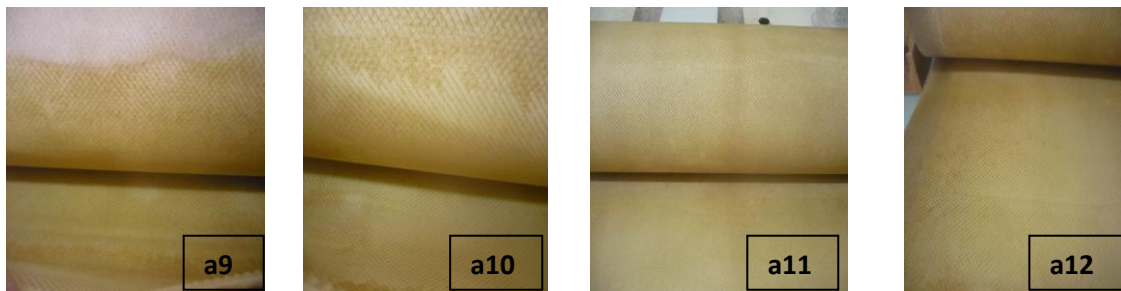
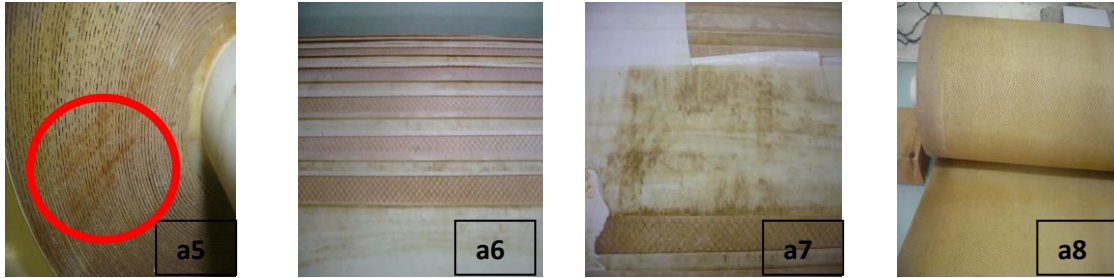
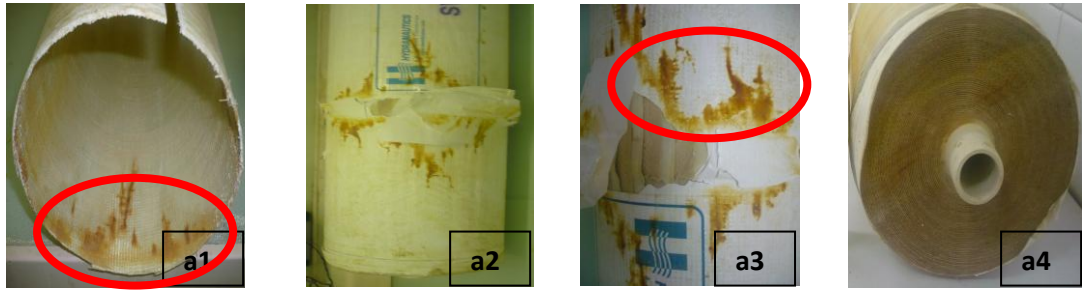


Figure V.2 : Taux de modules usagés subis une coupure dans les enveloppes extérieurs.

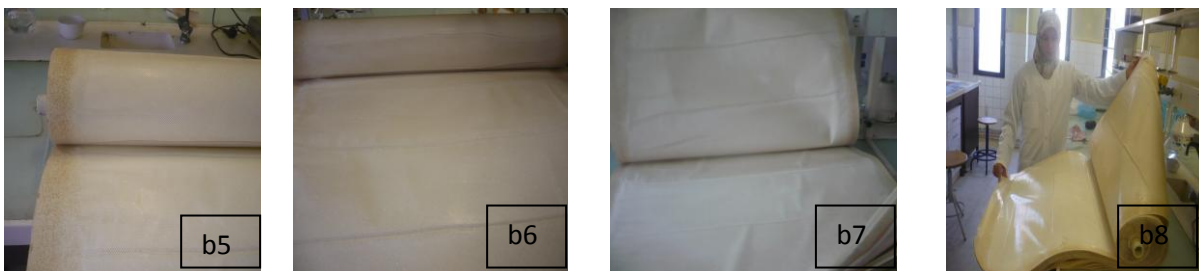
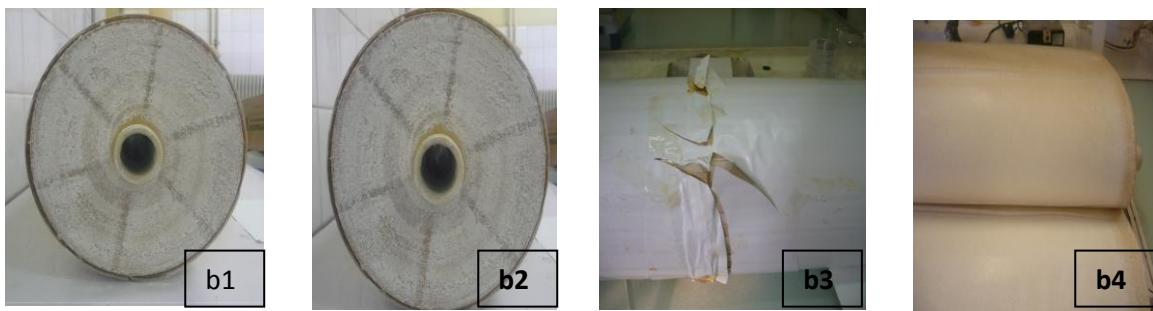
V.1.2 Observation visuelle interne

Après l'étape de la dissection, par observation visuelle interne, la coupure des enveloppes intérieures de modules SWC3 et CPA3 est clairement observé (figure V.3 : a2, a3 et b3). Des traces de couleurs rouges sont bien visibles sur la surface de la coque en fibre de verre, sur l'enveloppe intérieure et sur le côté alimentation du module SWC4 (figure V.3 : a1, a3 et a5). Ainsi, une couche brune d'aspect visqueux déposée sur la totalité des feuilles membranaires SWC3, CPA3 et TW30HP est observée (figure V.3 : a8,..., a12). Les côtes alimentation et rétentat de la membrane CPA3 sont fortement recouverts par un dépôt blanc (figure V.3 : b1 et b2).

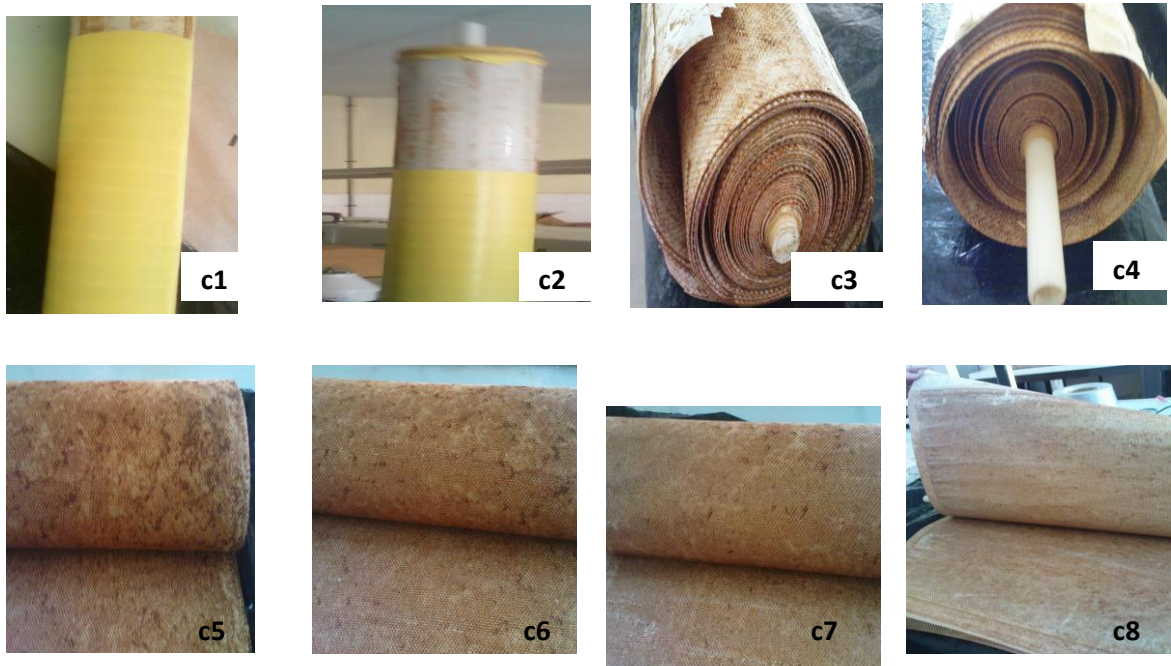
La présence de coupures dans les enveloppes intérieures (SWC3, CPA3) confirme que les modules membranaires dans la station de dessalement et dans l'usine de chlore sont mal montés dans les carters de pression ou subis des pressions élevés, ainsi la coloration en rouge de certaines parties de module SWC3 peut signifier l'existence de fuites d'oxyde de fer provenant des carters de pression oxydés. Le recouvrement de la totalité de surfaces membranaires par une couche indique la présence de matières colmatantes, dont la nature reste encore à déterminer.



a-SWC3



b- CPA3



c- TW30HP

Figure V.3 : Photos d'observation visuelle interne des membranes usagées.

V.1.3 Observation microscopique

L'observation en microscopie des échantillons révèle l'importance de dépôt colmatant dans la TW30HP, la SWC3 et la CPA3. Sur les membranes TW30HP et SWC3 en fonctionnement depuis respectivement une année et deux années sur sites, les colmatants sont très importants dans toute la surface membranaire (alimentation, milieu et rétentat), alors que pour la CPA3 (2 ans), ils sont présents majoritairement dans les côtes alimentation et rétentat et faiblement présents dans les feuilles (figure V.4). Ces observations sont confirmées par une analyse de quantification des colmatants. Pour cela, un ensemble de 81 échantillons de membrane de surface de 9 cm² a été utilisé pour l'étude des quantités de dépôt.

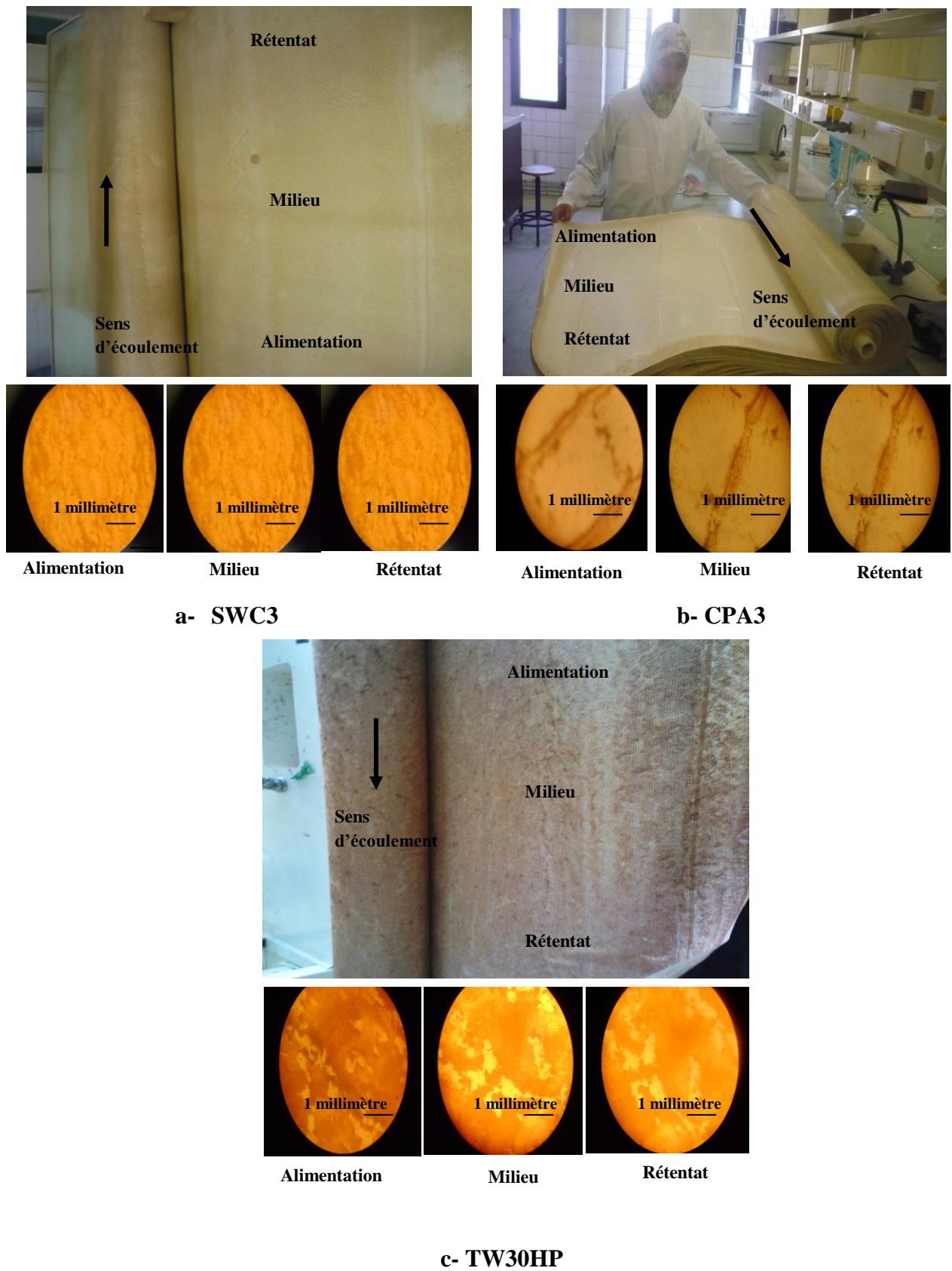


Figure V.4 : Photos d'observation microscopique de membranes usagées.

V.2.Résultats de la quantification de dépôts colmatants

Les figures ci- dessous donnent la quantité de dépôts récupérée aux différentes zones de membranes usagées. Elles montrent que le colmatage est très important dans la membrane TW30HP et moins important dans les deux autres membranes (SWC3 et CPA3). Ce phénomène est certainement dû au prétraitement et au nombre de nettoyages qu’ont subis les membranes en fonctionnement.

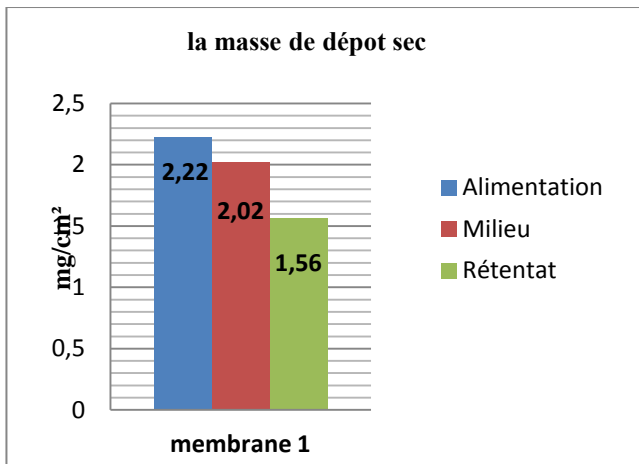
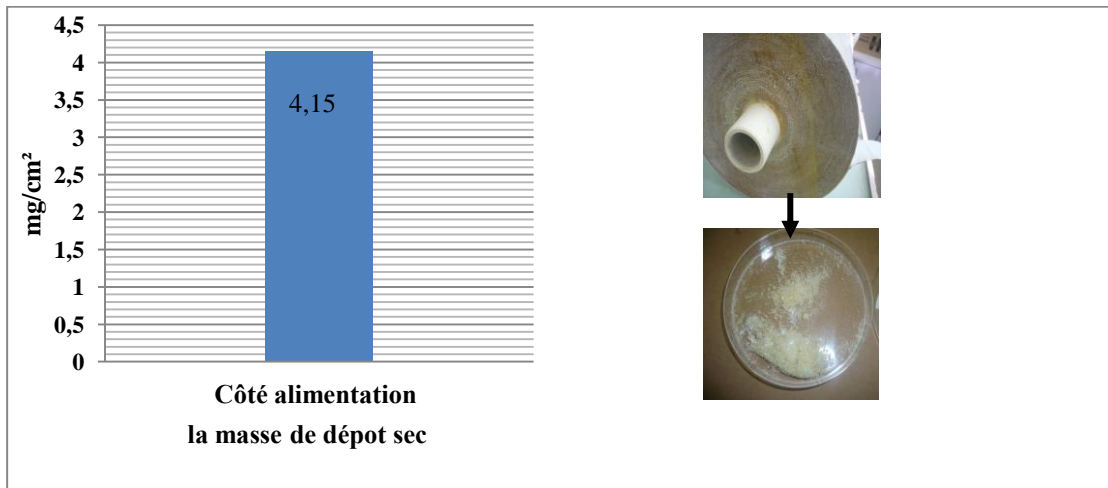


Tableau V.1 : Quantité de dépôt sec dans la membrane1(SWC3)

	membrane1			Moyenne
	quantité de dépôt sec mg/cm²			
Alimentation	2.24	2.20	2.22	2.22
Milieu	1.99	2.04	2.03	2.02
Rétentat	1.49	1.58	1.61	1.56

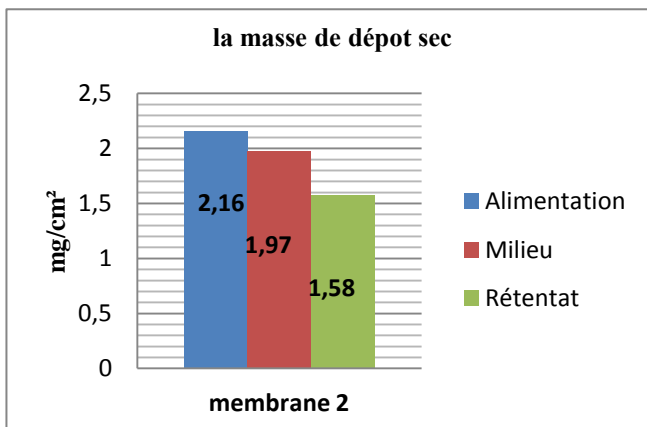


Tableau V.2 : Quantité de dépôt sec dans la membrane2(SWC3)

	Membrane2			Moyenne
	quantité de dépôt sec mg/cm²			
Alimentation	2.17	2.12	2.19	2.16
Milieu	1.86	2.05	2	1.97
Rétentat	1.64	1.58	1.52	1.58

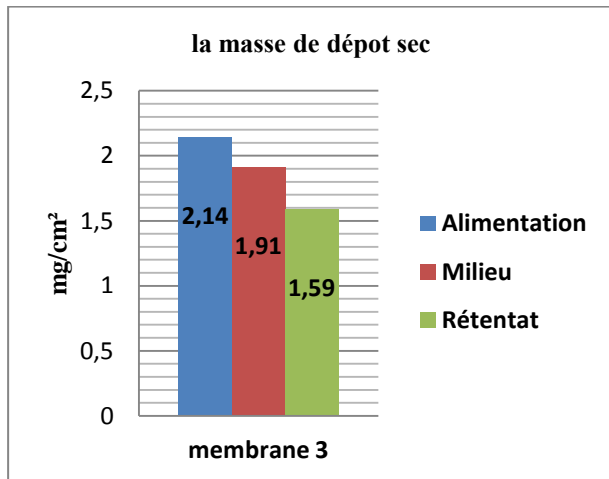


Tableau V.3 : Quantité de dépôt sec dans la membrane3(SWC3)

	Membrane3			Moyenne
	quantité de dépôt sec mg/cm²			
Alimentation	2.17	2.10	2.15	2.14
Milieu	1.98	1.89	1.86	1.91
Rétentat	1.56	1.62	1.59	1.59

Figure V.5 : Quantification des colmatants déposés sur la membrane usagée SWC3.

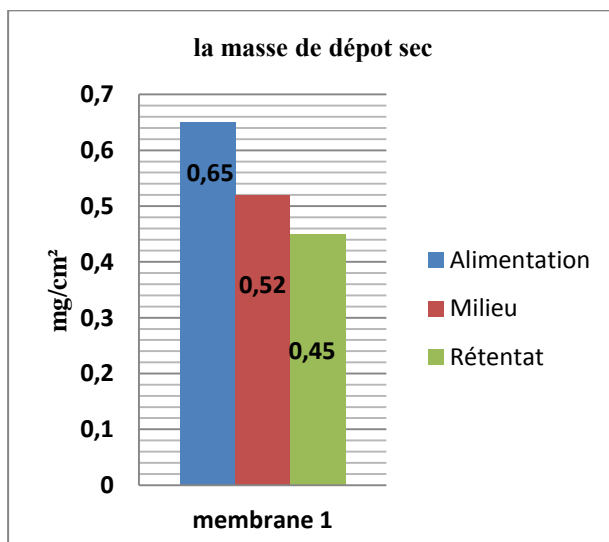
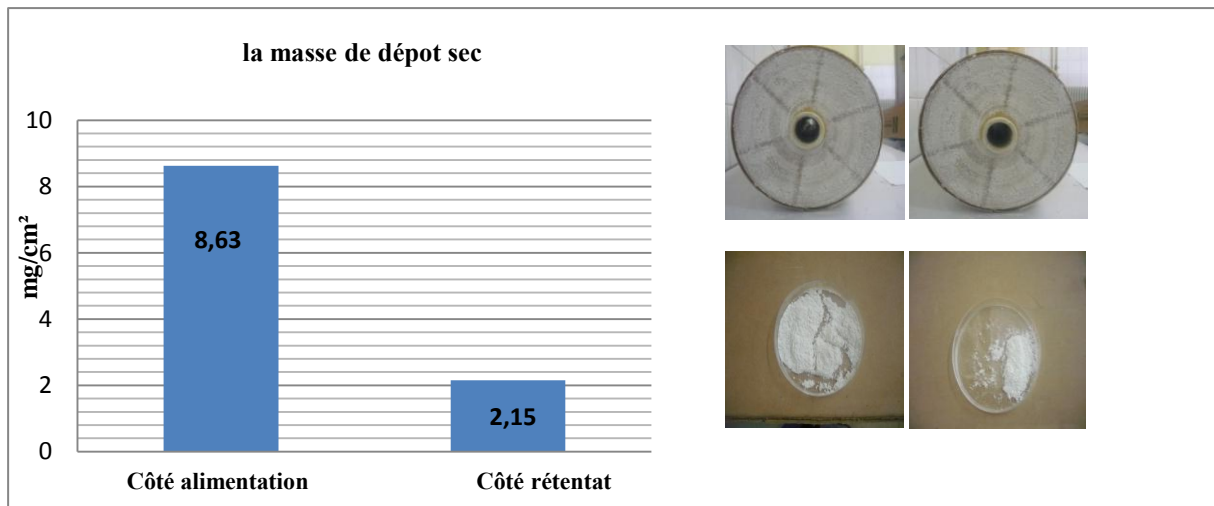


Tableau V.4 : Quantité de dépôt sec dans la membrane1 (CPA3)

	Membrane1			Moyenne
	quantité de dépôt sec mg/cm²			
Alimentation	0.70	0.64	0.61	0.65
Milieu	0.50	0.49	0.57	0.52
Rétentat	0.44	0.46	0.45	0.45

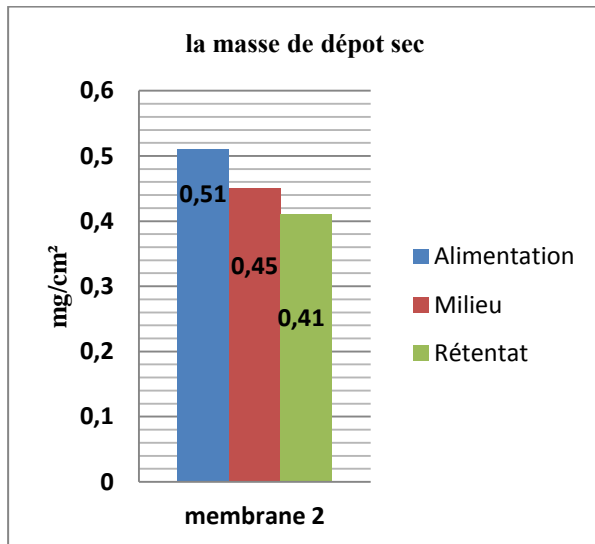


Tableau V.5 : Quantité de dépôt sec dans la membrane2 (CPA3)

	Membrane2			Moyenne
	quantité de dépôt sec mg/cm ²			
Alimentation	0.49	0.53	0.51	0.51
Milieu	0.48	0.43	0.44	0.45
Rétentat	0.43	0.41	0.41	0.41

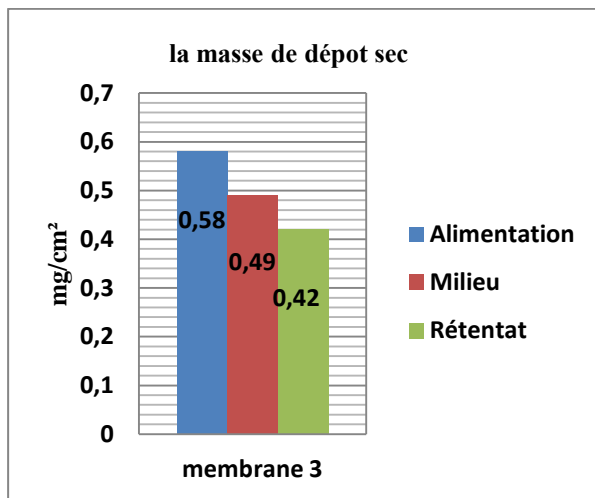


Tableau V.6 : Quantité de dépôt sec dans la membrane3 (CPA3)

	Membrane3			Moyenne
	quantité de dépôt sec mg/cm ²			
Alimentation	0.60	0.57	0.57	0.58
Milieu	0.51	0.50	0.46	0.49
Rétentat	0.41	0.40	0.45	0.42

Figure V.6 : Quantification des colmatants déposés sur la membrane usagée CPA3.

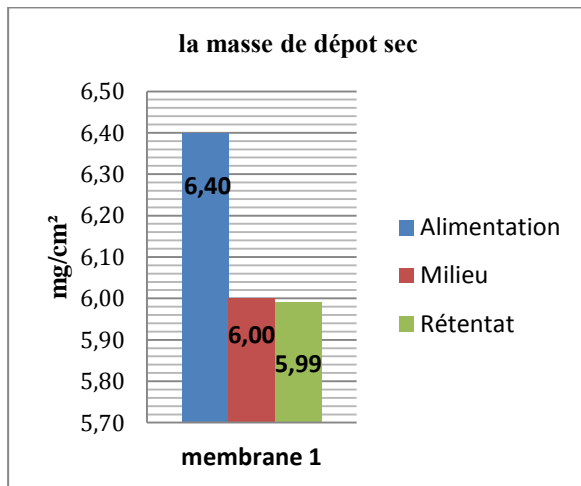


Tableau V.7 : Quantité de dépôt sec dans la membrane1 (TW30HP)

	Membrane1			Moyenne
	quantité de dépôt sec mg/cm²			
Alimentation	6.45	6.38	6.37	6.40
Milieu	5.90	6.02	6.08	6.00
Rétentat	5.95	6..04	5.98	5.99

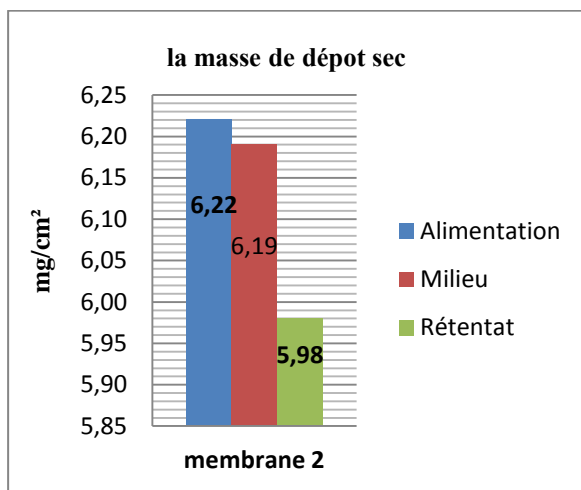


Tableau V.8 : Quantité de dépôt sec dans la membrane2 (TW30HP)

	Membrane2			Moyenne
	quantité de dépôt sec mg/cm²			
Alimentation	6.18	6.24	6.24	6.22
Milieu	6.17	6.20	6.20	6.19
Rétentat	6.04	5.99	5.91	5.98

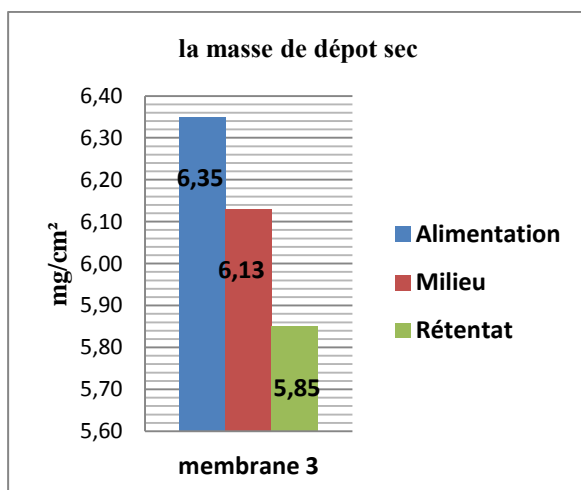


Tableau V.9: Quantité de dépôt sec dans la membrane1 (TW30HP)

	Membrane3			Moyenne
	quantité de dépôt sec mg/cm²			
Alimentation	6.28	6.37	6.40	6.35
Milieu	6.10	6.13	6.16	6.13
Rétentat	5.88	5.84	5.83	5.85

Figure V.7 : Quantification des colmatants déposés sur la membrane usagée TW30HP.

Les résultats obtenus dans cette première partie peuvent être résumés en cinq points clefs :

- 1) On a observé sur les sites de Ténès et de Mostaganem que les membranes d'osmose inverse sont soumises à des sollicitations mécaniques lors de leur fonctionnement. Ces sollicitations ont conduis à un vieillissement précoce de membranes aller jusqu'à la rupture mécanique des enveloppes extérieurs et intérieurs et générer une baisse de la qualité de l'eau osmosée.
- 2) Aucune rupture mécanique de membranes n'a été observée dans le site de Sidi Akkacha.
- 3) Un autre type du vieillissement a été observé sur les trois sites : le colmatage .Celui-ci est très important dans la membrane usagée **TW30HP** (6.40mg/cm²), moyennement important dans la membrane usagée **SWC3** (2.22mg/cm²) et peu important dans la membrane usagée CPA3 (0.65mg/cm²).
- 4) Ces résultats montrent un fort dysfonctionnement au niveau des prétraitements installés dans l'usine de CERAMIT et dans la station de dessalement.
- 5) La présence d'un dépôt de couleur blanc (8.63 mg/cm²) confirme l'existence d'un problème d'entartage dans les membranes usagées dans l'usine de chlore.

V.3.Résultats d'identification des composés colmatants

V.3.1 Résultats d'identification par calcination (perte au feu)

La perte au feu à 550 ° C qui est pris comme mesure de la matière organique et inorganique indique que la nature des colmatants est présentée comme suit :

1-Pour la membrane **SWC3** ; 58% de colmatants sont organique alors que 42% sont inorganique.

2-Pour la membrane **TW30HP** ; 45% de colmatants sont organique alors que 55% sont inorganique.

3-Pour la membrane **CPA3** ; 15% de colmatants sont organique alors que 85% sont inorganique.

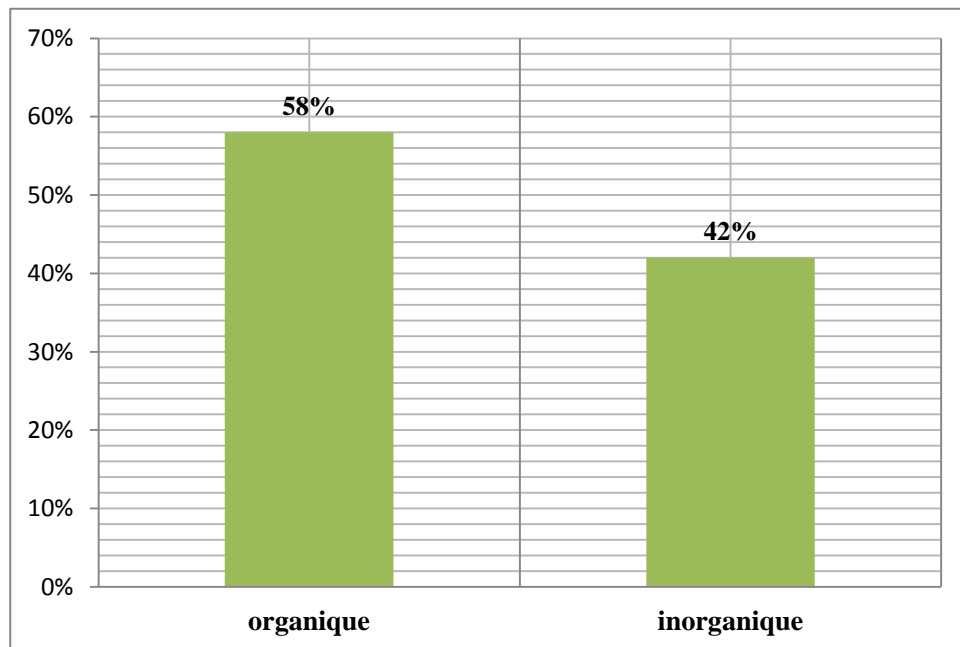
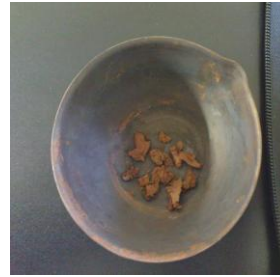


Figure V.8 : Teneur en matière organique et inorganiques des colmatants déposés sur la membrane SWC3.

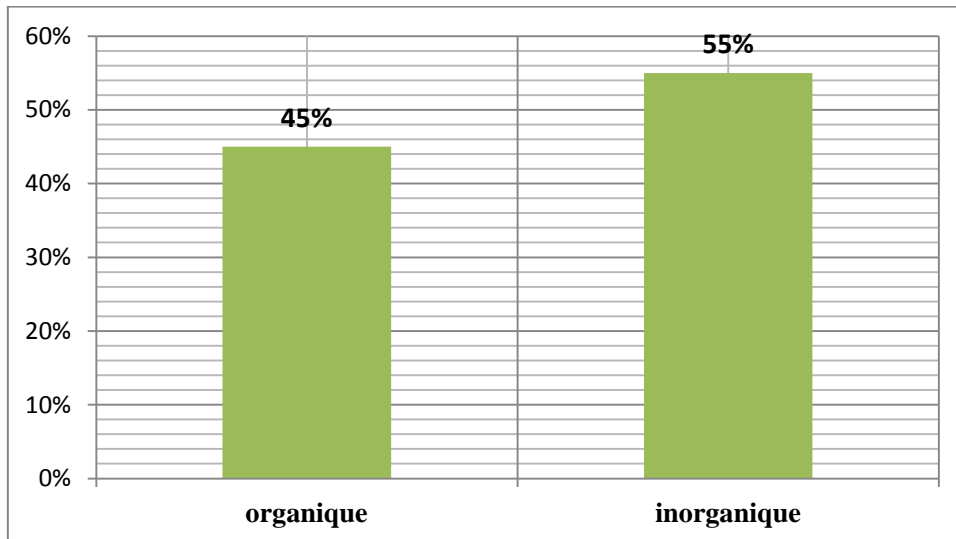


Figure V.9 : Teneur en matière organique et inorganiques des colmatants déposés sur la membrane TW30HP.

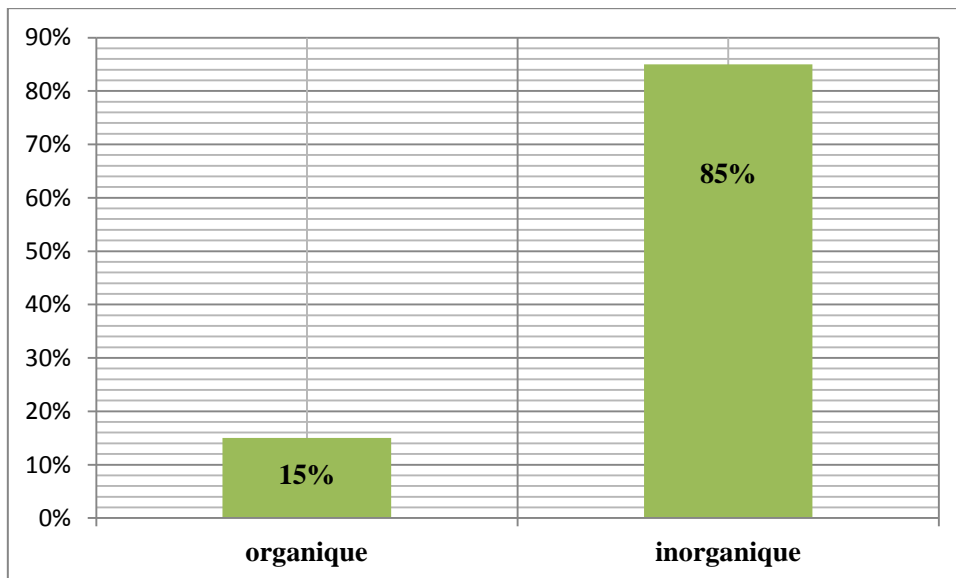


Figure V.10 : Teneur en matière organique et inorganiques des colmatants déposés sur la membrane CPA3.

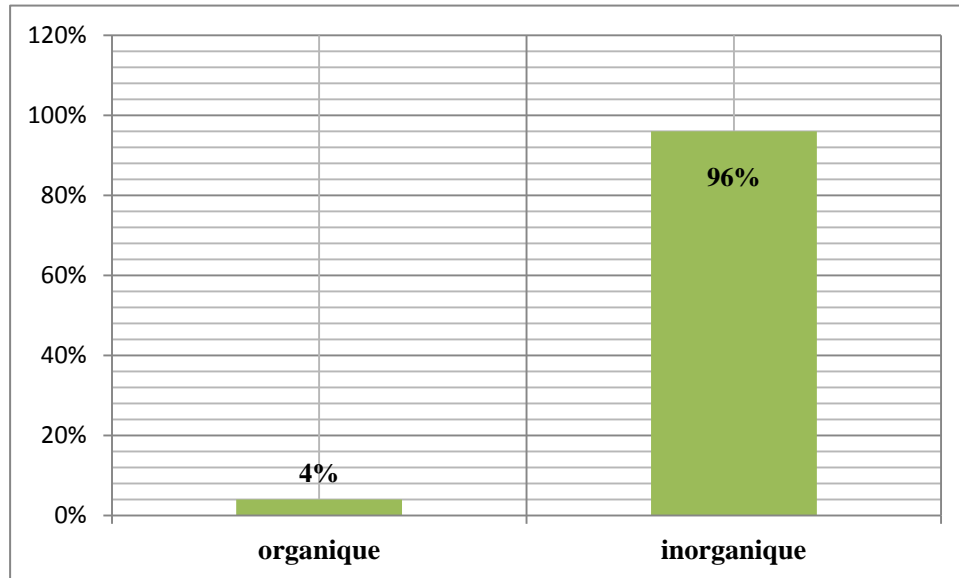
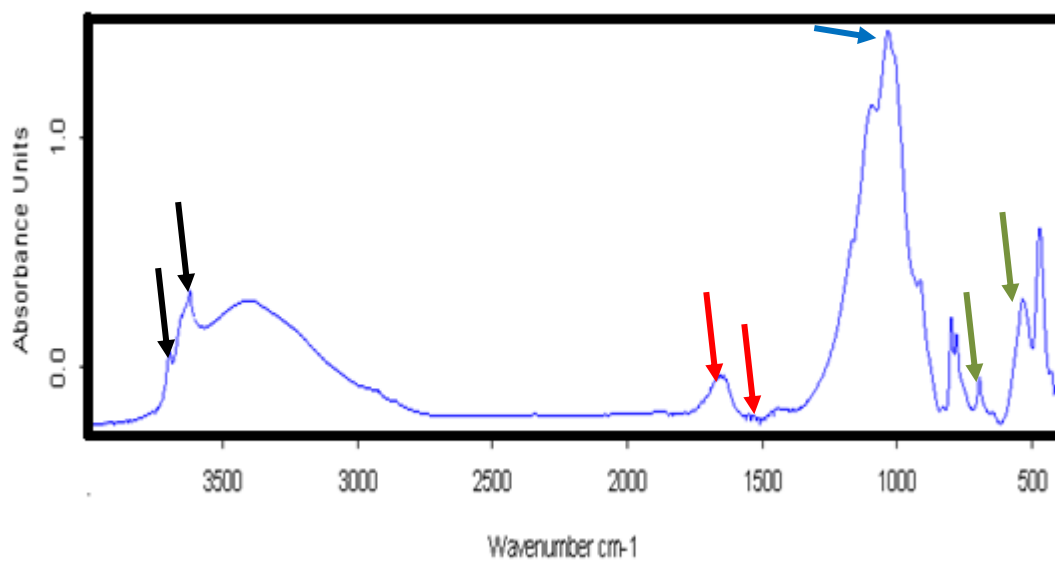


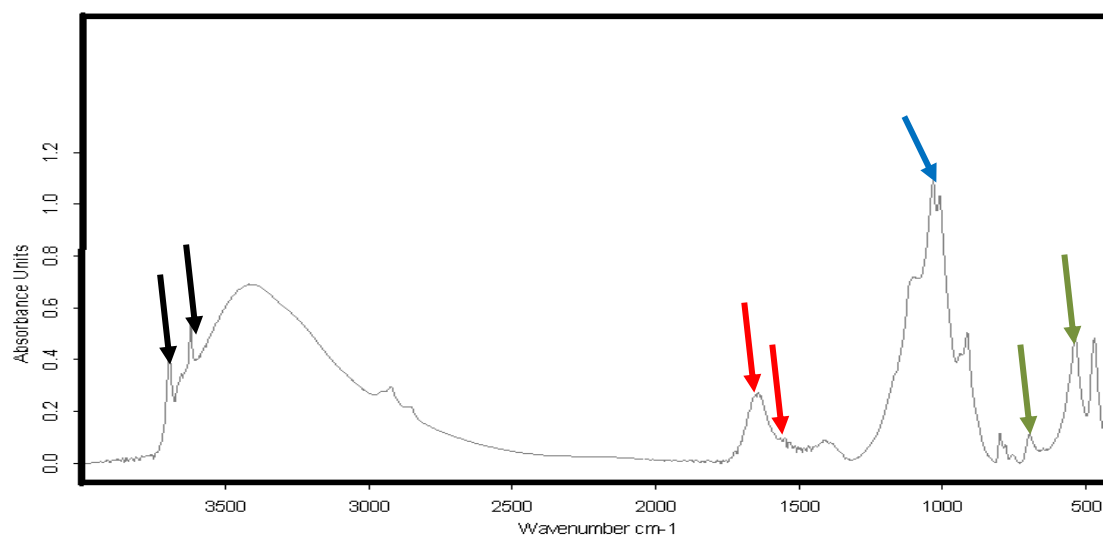
Figure V.11 : Teneur en matière organique et inorganiques des colmatants déposés sur les côtés alimentation / rétentat la membrane CPA3.

V.3.2 Résultats d'identification par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

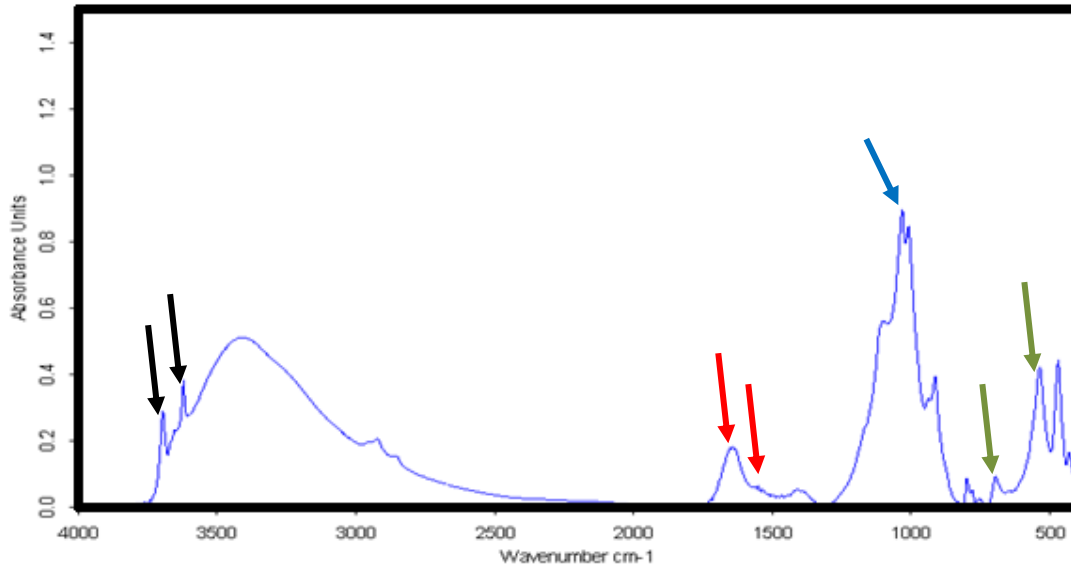
Les spectres IR des colmatants déposés sur les membranes d'osmose inverse usagées sont affichés sur la figure V.12. Pour les trois membranes, l'analyse infrarouge des colmatants montre l'apparition de pics à 1650 cm^{-1} (amide I) et à 1550 cm^{-1} (amide II). Ces deux pics indiquent la présence de protéines. Les pics 3695 cm^{-1} et 3620 cm^{-1} (bandes de silicate d'aluminium) sont visibles dans tous les spectres. Les bandes intenses Si-O ou Al-O du silicate sont aussi visible dans les spectres près de 1020 cm^{-1} . Un signal ($\approx 1040\text{ cm}^{-1}$) montre la matrice de polysaccharides. En outre le massif vers 575 cm^{-1} laisse supposer que, dans les colmatants, il existe des phosphates de structures amorphes. L'apparition de pic 613 cm^{-1} indique la présence de sulfate de fer.



a- SWC3



b- TW30HP



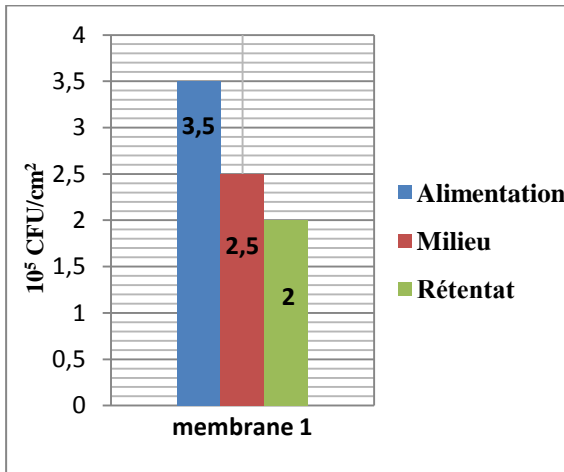
c- CPA3

Figure V.12 : Spectres infrarouge des colmatants déposées sur les membranes usagées. Les flèches noires désignent les bandes de silicate d'aluminium, les flèches rouges désignent les bandes d'amide I et d'amide II, la flèche bleue désigne les bandes intenses Si-O ou Al-O du silicate et les flèches vertes montrent le signal révélateur des phosphates (575 cm^{-1}) et de sulfate de fer (613 cm^{-1}).

V.3.3 Résultats des analyses du biocolmatage par dénombrement des bactéries

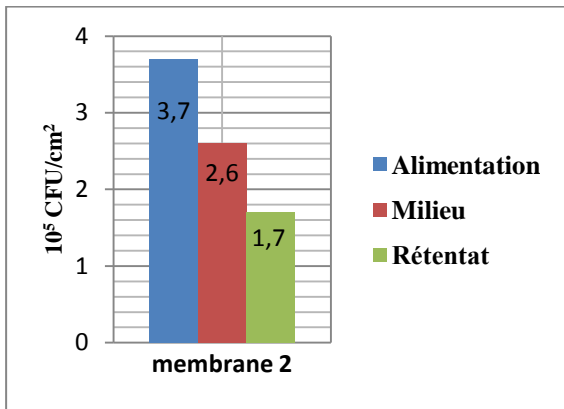
La perte au feu à $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ a indiqué la présence de 58%, 45% et 15 % de colmatants organiques dans les membranes SWC3, TW30HP et CPA3. Ces valeurs suggèrent que les membranes usagées peuvent avoir un biofilm. Comme l'ont montré nos analyses de dénombrement des bactéries (figure V.13, figure V.14 et figure V.15). Les unités formant colonies (UFC) comptées dans les membranes SWC3 et TW30HP sont au-dessus de la valeur 10^5 CFU/cm^2 . Pour la membrane CPA3, les valeurs de l'UFC sont au-dessous de 10^3 . Ces valeurs confirment l'existence de biocolmatage dans les trois membranes.

Tableau V.10 : Unités formant colonies dans la membrane1(SWC3)



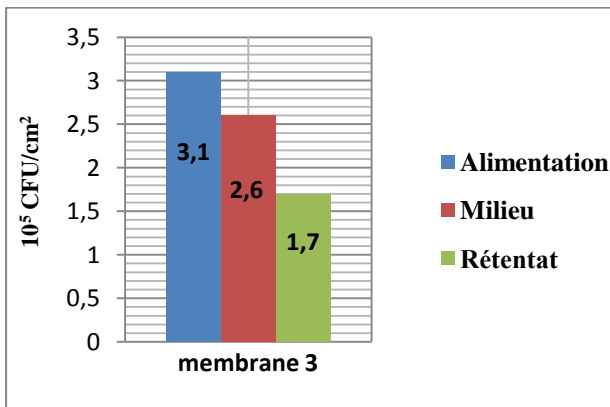
	membrane1			Moyenne
	Unités formant colonies 10^5 CFU/cm ²			
Alimentation	3.8	3.2	3.6	3.5
Milieu	2.7	2.1	2.7	2.5
Rétentat	1.6	1.9	2.5	2

Tableau V.11 : Unités formant colonies dans la membrane2(SWC3)



	Membrane2			Moyenne
	Unités formant colonies (UFC) 10^5			
Alimentation	3.8	3.5	3.7	3.7
Milieu	2.4	2.8	2.5	2.6
Rétentat	1.6	1.7	1.8	1.7

Tableau V.12 : Unités formant colonies (UFC) dans la membrane3(SWC3)



	Membrane3			Moyenne
	Unités formant colonies (UFC) 10^5			
Alimentation	3.3	3.1	2.9	3.1
Milieu	2.4	2.6	2.7	2.6
Rétentat	1.4	1.9	1.9	1.7

a-SWC3

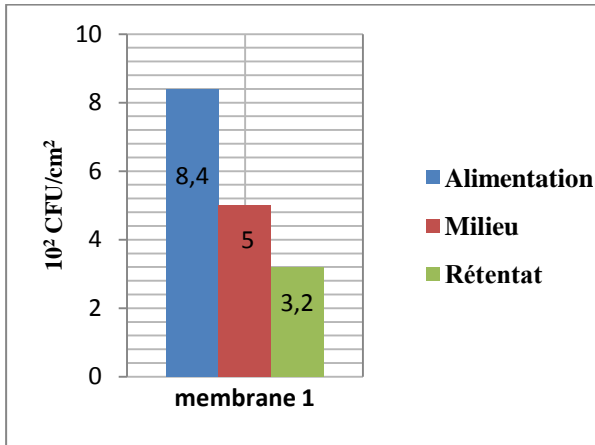


Tableau V.13 : Unités formant colonies (UFC) dans la membrane1(CPA3)

	Membrane1			Moyenne
	Unités formant colonies (UFC) 10^2			
Alimentation	8.6	8.4	8.2	8.4
Milieu	4.9	5.2	5	5
Rétentat	2.9	3.2	3.4	3.2

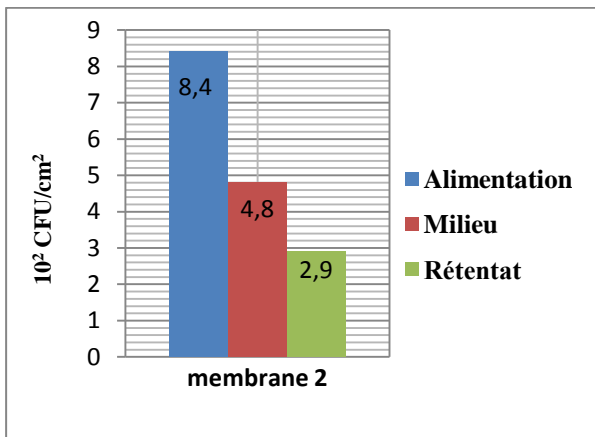


Tableau V.14 : Unités formant colonies (UFC) dans la membrane2(CPA3)

	Membrane2			Moyenne
	Unités formant colonies (UFC) 10^2			
Alimentation	8.4	8.4	8.5	8.4
Milieu	4.5	4.9	5	4.8
Rétentat	2.5	3.3	2.8	2.9

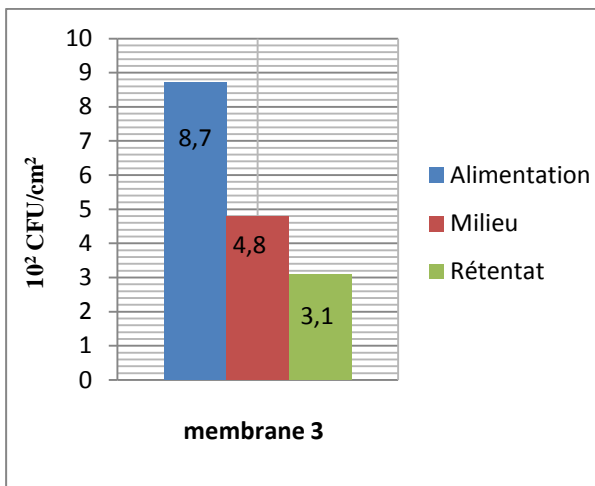
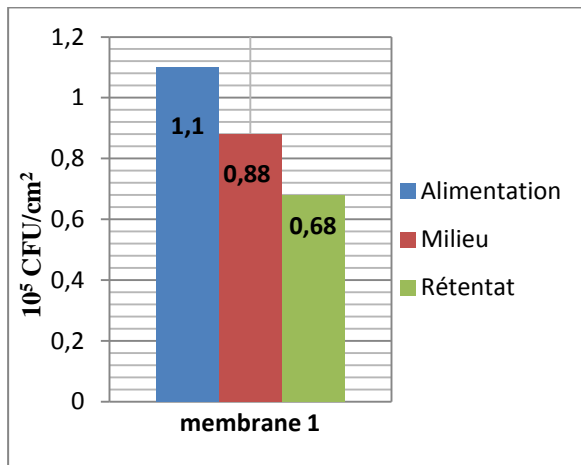


Tableau V.15 : Unités formant colonies (UFC) dans la membrane3(CPA3)

	Membrane3			Moyenne
	Unités formant colonies (UFC) 10^2			
Alimentation	9	8.8	8.2	8.7
Milieu	4.5	5	4.9	4.8
Rétentat	2.8	3.1	3.4	3.1

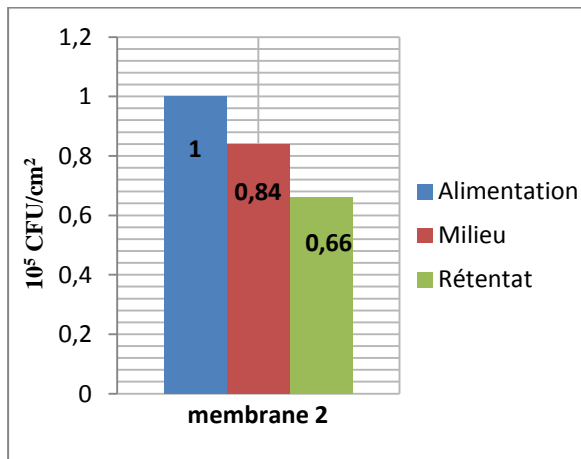
b- CPA3

Tableau V.16 : Unités formant colonies (UFC) dans la membrane1(TW30HP)



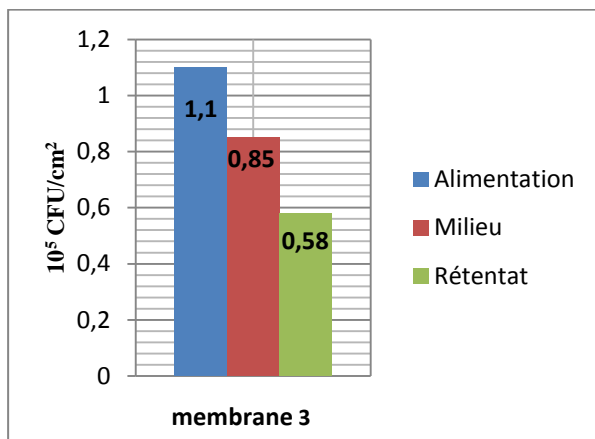
	Membrane1			Moyenne
	Unités formant colonies (UFC) 10 ⁵			
Alimentation	1.1	0.9	1.3	1.1
Milieu	0.85	0.91	0.87	0.88
Rétentat	0.65	0.7	0.68	0.68

Tableau V.17 : Unités formant colonies (UFC) dans la membrane2(TW30HP)



	Membrane2			Moyenne
	Unités formant colonies (UFC) 10 ⁵			
Alimentation	0.98	1.1	0.94	1
Milieu	0.83	0.89	0.81	0.84
Rétentat	0.62	0.68	0.68	0.66

Tableau V.18: Unités formant colonies (UFC) dans la membrane3(TW30HP)



	Membrane3			Moyenne
	Unités formant colonies (UFC) 10 ⁵			
Alimentation	1.4	0.93	0.89	1.1
Milieu	0.79	0.89	0.87	0.85
Rétentat	0.61	0.58	0.55	0.58

c- TW30HP

Figure V.13 : Résultats de dénombrement bactérien dans les trois membranes usagées.

V.4. Résultats d'efficacité de nettoyage de membranes usagées

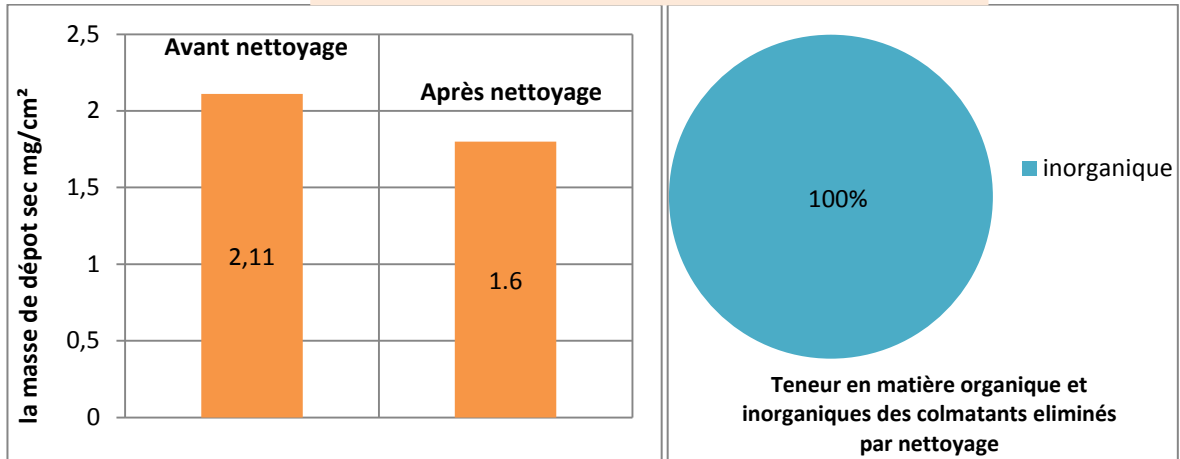
Par définition, le biofilm est très variable et hétérogène selon les microorganismes qui le composent, le support sur lequel il se fixe, les conditions environnementales (température, pression,.....) sous lesquelles il se développe. Les résultats d'identification précédemment décrits soulignent que le dépôt de colmatage dans la SWC3 et TW30HP est composé de matière organique et inorganique. Pour la membrane CPA3, le dépôt de colmatage est fortement composé de matière inorganique. Il est donc nécessaire de réaliser des essais d'efficacité de solutions de nettoyage. Des traitements basés sur des immersions dans des solutions de nettoyage ont été utilisés : une première immersion correspond à un traitement par l'acide citrique ayant pour rôle d'éliminer les dépôts inorganique et les dépôts inorganique colloïdale, une seconde immersion correspond à un traitement par l'acide chlorhydrique (acide plus fort que l'acide citrique) ayant pour rôle d'éliminer les dépôts inorganique et les dépôts inorganique colloïdaux et une troisième immersion correspond à un traitement par l'hydroxyde de sodium ayant pour rôle d'éliminer les dépôts organiques, les dépôts colloïdaux d'origine organique et inorganique et les dépôts biologiques.

Ces traitements sont testés sur des coupons de membranes extraites de modules usagées, l'efficacité des nettoyages est appréhendée par l'élimination de matière colmatante.

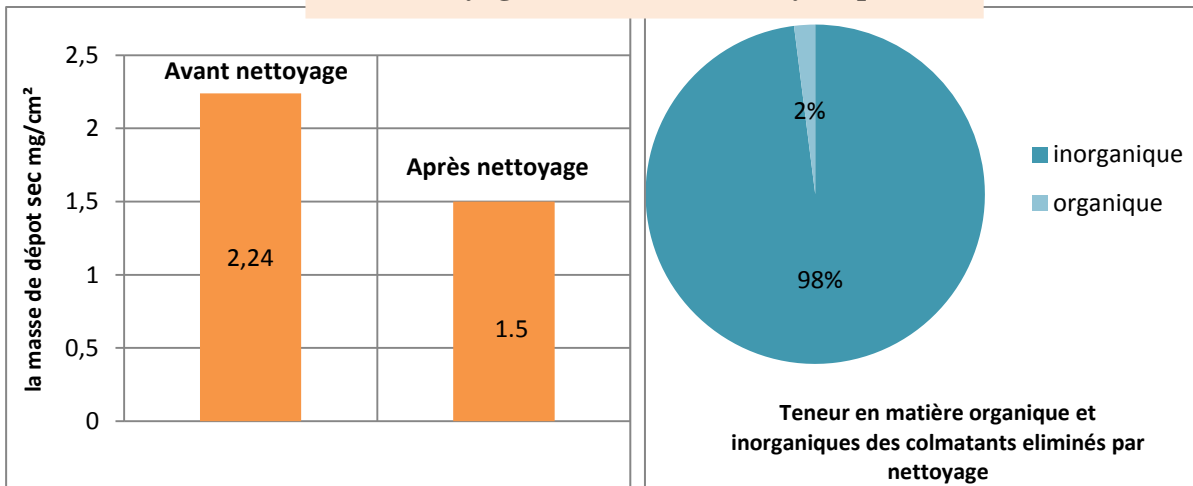
La figure (V.14) montre les résultats d'efficacité de nettoyage. Elle indique que tous les nettoyages ont une action sur la matière colmatante mais cette action n'est que partielle. Quel que soit le type de traitement appliqué, la comparaison des graphes avant et après nettoyage révèle une diminution de colmatants organique et inorganique.

Pour l'enlèvement des matières inorganique, le traitement chimique (acide citrique) est statiquement moins efficace que le traitement (acide chlorhydrique) et que le traitement (hydroxyde de sodium). Par contre le traitement (hydroxyde de sodium) est efficace pour l'enlèvement des matières organiques et inorganiques.

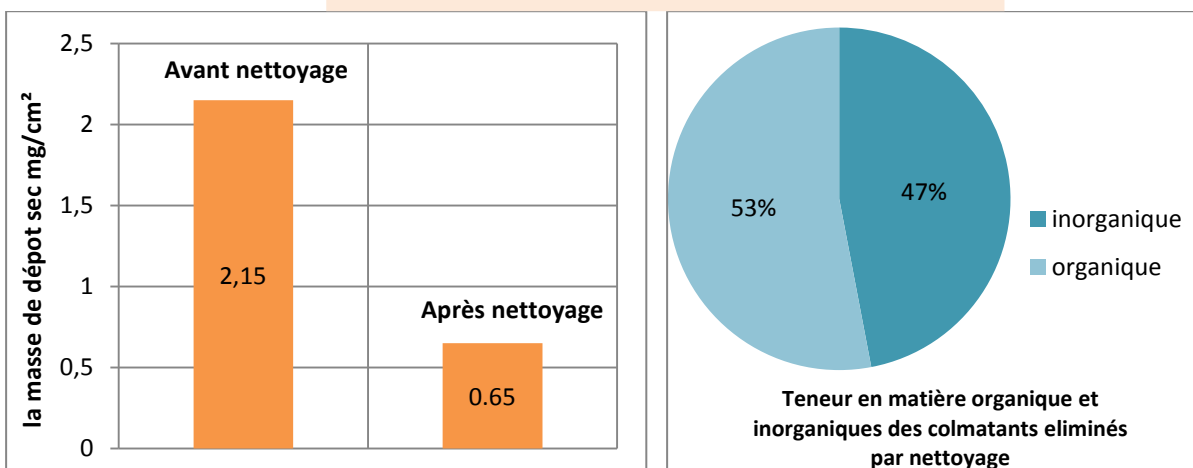
Nettoyage avec l'acide citrique



Nettoyage avec l'acide chlorhydrique

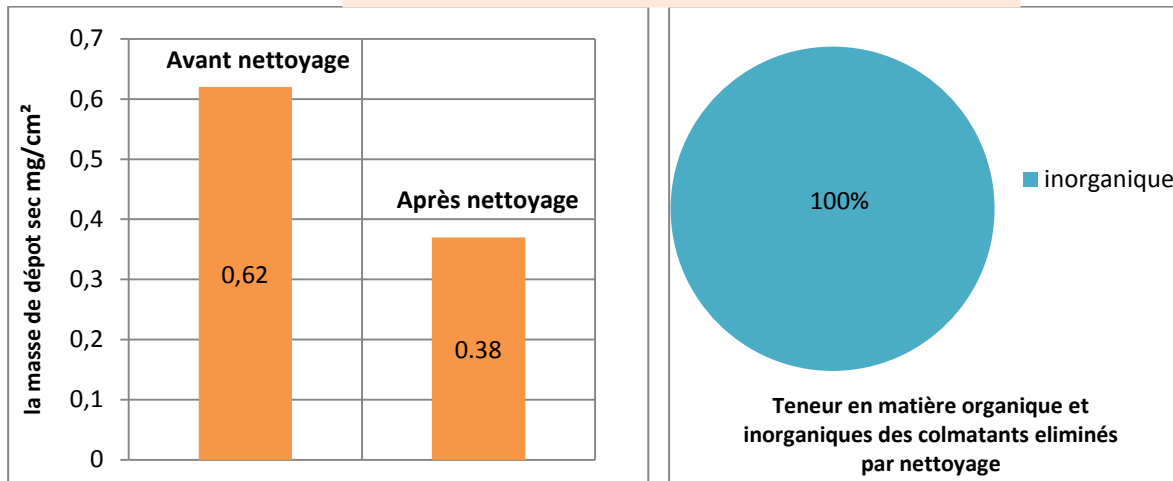


Nettoyage avec l'hydroxyde de sodium

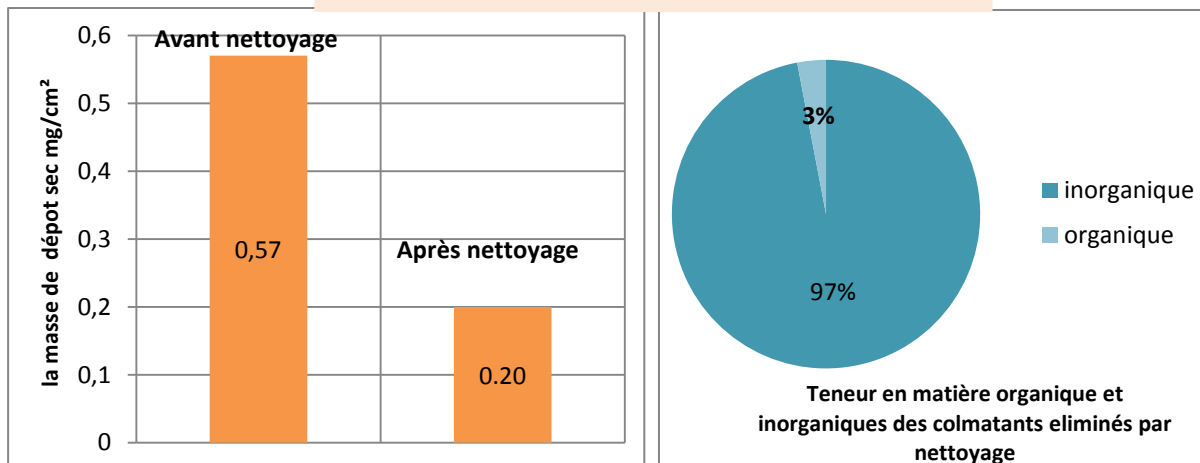


a- SWC3

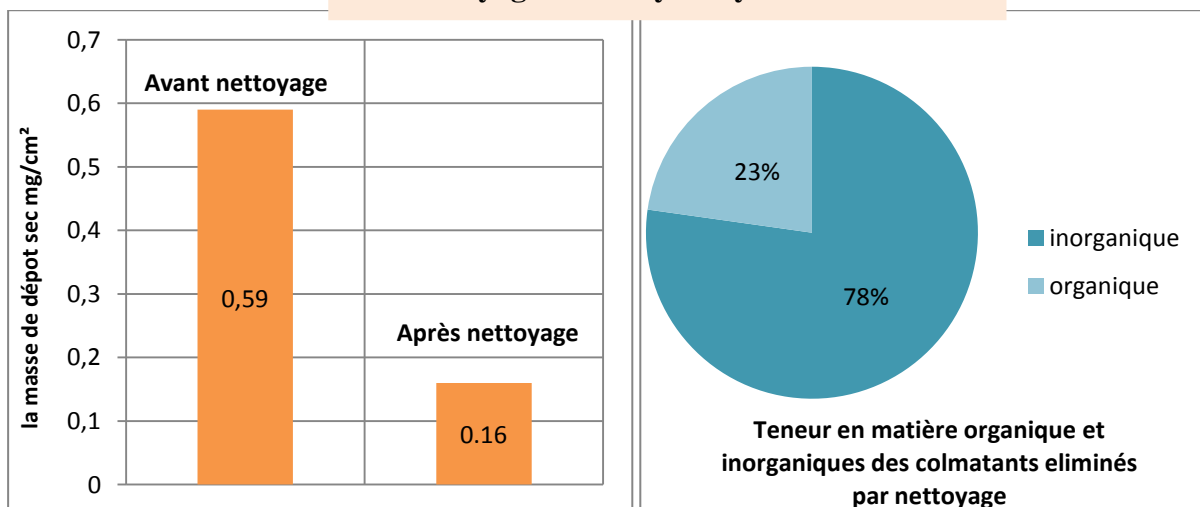
Nettoyage avec l'acide citrique



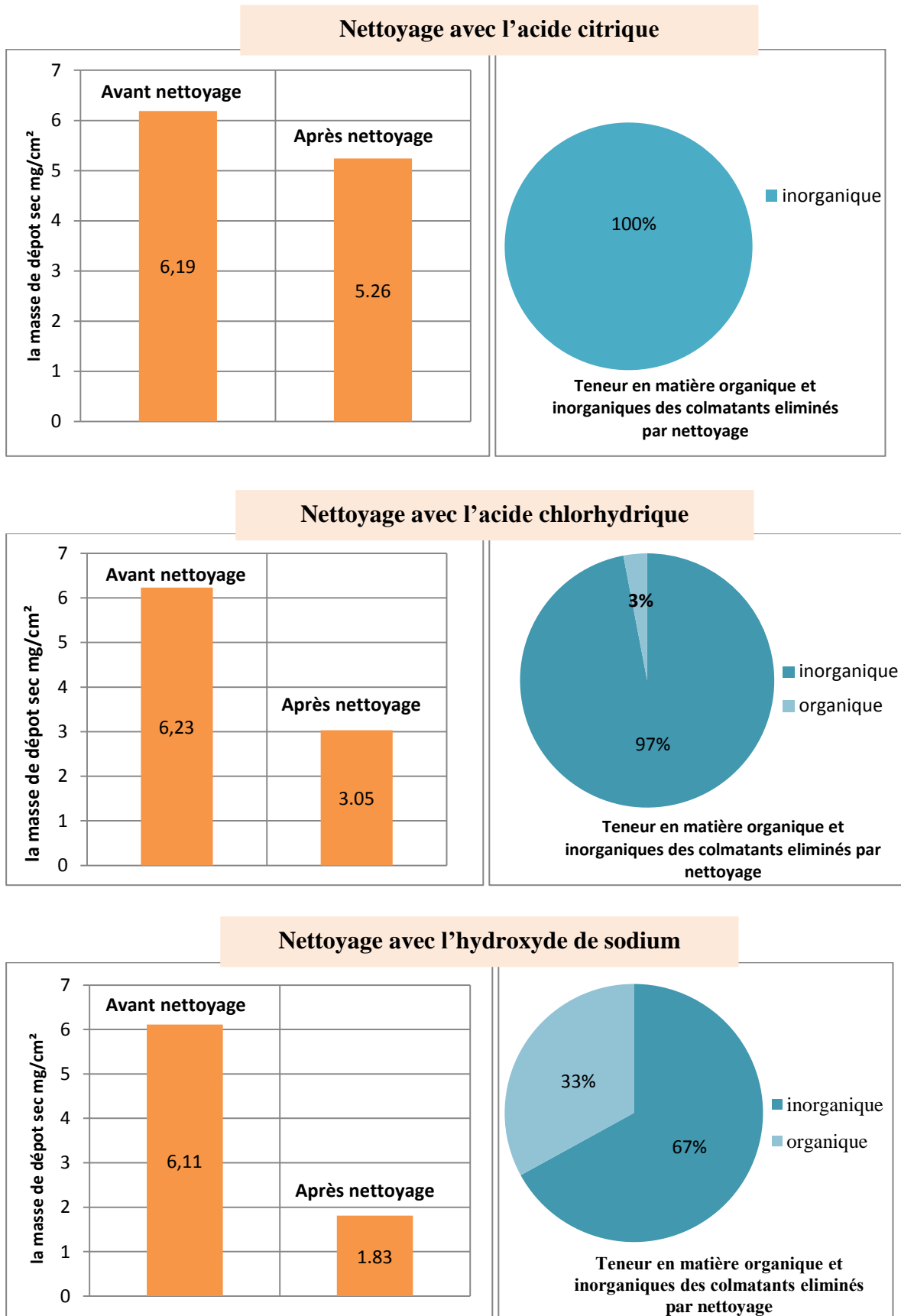
Nettoyage avec l'acide chlorhydrique



Nettoyage avec l'hydroxyde de sodium



b- CPA3



c- TW30HP

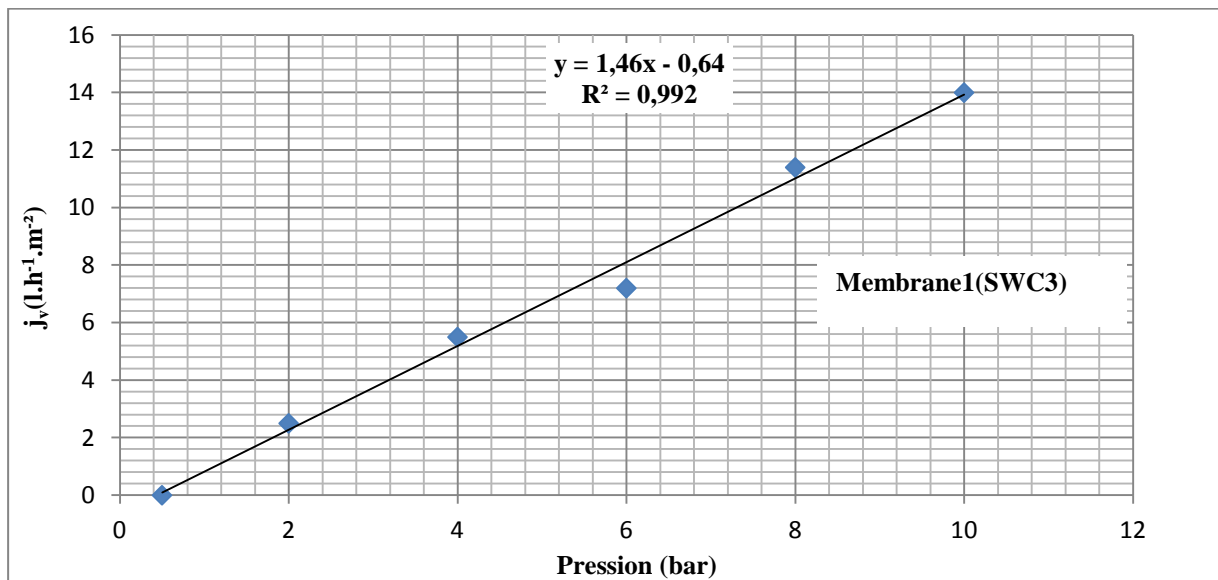
Figure V.14 : Résultats d'efficacité de nettoyage de membranes usagées

V.5. Perméabilités hydrauliques et pressions osmotiques

L'étude de l'état de vieillissement de membranes usagées a consisté à mettre en œuvre une démarche d'autopsie, suite à l'observation de changements dans les propriétés de filtration de membranes d'OI installées sur les sites. Ainsi, dans cette démarche d'autopsie, nous avons été amenés à étudier pour les membranes usagées, l'évolution des propriétés de productivité (perméabilité hydraulique) et d'efficacité (rétention de sels).

Pour mener à bien cette étude, nous avons utilisé trois échantillons de chaque membrane usagée. Les figures V.15, V.16 et V.17 présentent l'évolution du flux de perméat en fonction de la différence de pression transmembranaire pour les neuf échantillons de membranes usagées SWC3 ,CPA3 et TW30HP, en présence d'une solution synthétique de NaCl à 1.8 g.L⁻¹. Il s'agit de mesures de flux à l'eau salée pour des pressions allant de 0 à 10 bars. Trois séries de mesures ont été faites et l'on compare ici la moyenne de chaque série.

Les résultats obtenus montrent une évolution linéaire du flux de perméat conformément à la relation $J_{perm,s} = L_p(\Delta P - \pi)$.



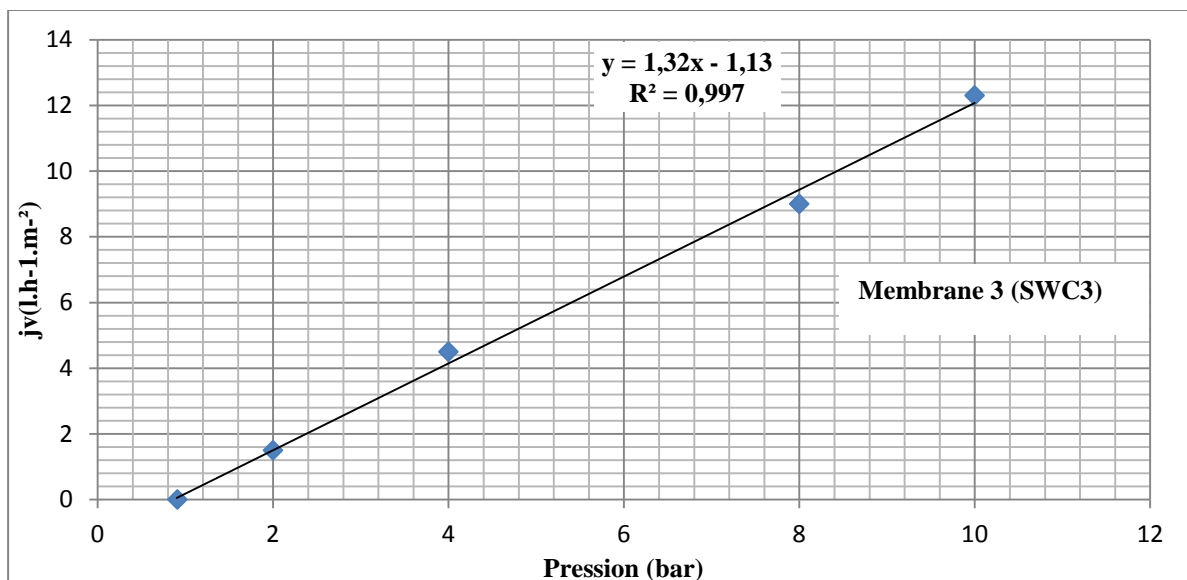
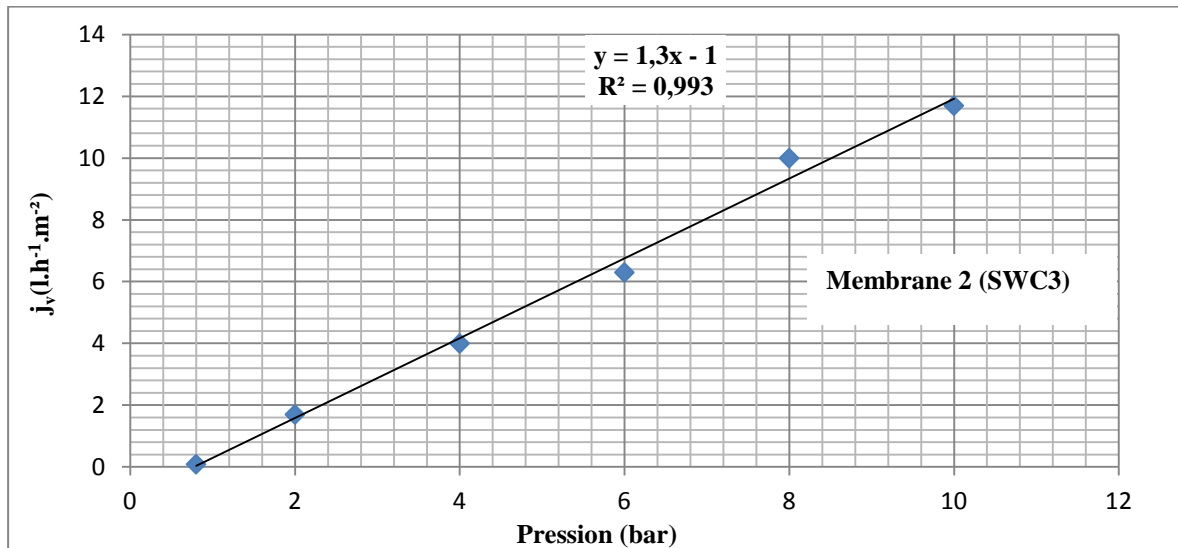


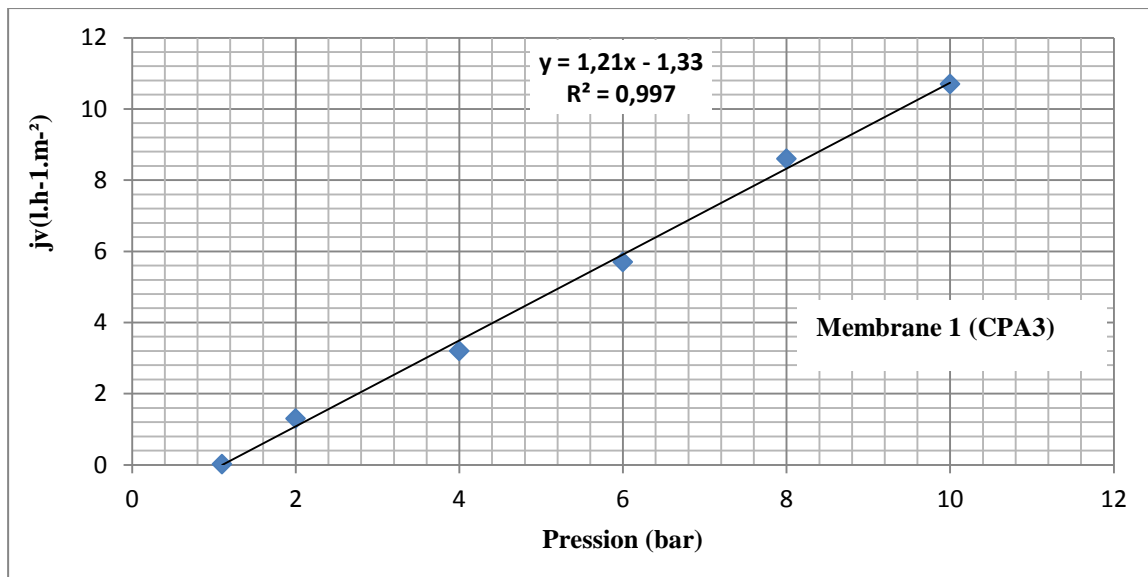
Figure V.15 : Perméabilités hydrauliques de la membrane SWC3 (membrane 1, membrane 2, membrane 3) de Ténès à l'eau saumâtre synthétique ($1,8 \text{ gL}^{-1}$).

La pente des droites donne accès à la perméabilité hydraulique (notée L_p) des membranes. Pour la membrane neuve SWC3, elle est de $1,1 \pm 0,2 \text{ L h}^{-1}\text{m}^{-2}\text{bar}^{-1}$ (Tableau IV.1), c'est un ordre de grandeur classique en OI. Les trois échantillons de la membrane usagés SWC3 (membrane 1, membrane 2, membrane 3) présentent des valeurs de la perméabilité hydraulique supérieures à la membrane neuve avec $1,46 \pm 0,2$, $1,3 \pm 0,2$ et $1,32 \pm 0,2 \text{ L h}^{-1}\text{m}^{-2}\text{bar}^{-1}$, respectivement.

La pression osmotique théorique de la solution de NaCl à 1.8 g.L^{-1} est de 1.5 bars. Sur l'axe des abscisses, on atteint cette valeur lorsque $\Delta P = 0$ conformément à la relation $J_{\text{perm},s} = L_P(\Delta P - \pi)$. Il s'agit de la valeur de la pression à partir de laquelle le phénomène d'osmose inverse a lieu. Dans le cas des échantillons de la membrane usagée SWC3, il est possible d'observer des valeurs plus faibles à 1.5 bars : pour la membrane 1, la valeur est de 0.44 bars, pour la membrane 2, la valeur est de 0.77 bars, alors que pour la membrane 3, elle est de 0.86 bars. Cela est une preuve d'un passage de sels plus important et donc d'une diminution de la pression osmotique pour la membrane usagée.

Pour la membrane neuve CPA3, la perméabilité hydraulique L_P est de $1,08 \pm 0,2 \text{ L h}^{-1}\text{m}^{-2}\text{bar}^{-1}$ (Tableau IV.1). Les trois échantillons de la membrane usagés CPA3 (membrane 1, membrane 2, membrane 3) présentent des valeurs de la perméabilité hydraulique supérieures à la membrane neuve avec $1,21 \pm 0,2$, $1,23 \pm 0,2$ et $1,24 \pm 0,2 \text{ L h}^{-1}\text{m}^{-2}\text{bar}^{-1}$, respectivement.

Pour les échantillons de la membrane usagée CPA3, on observe des valeurs de pressions osmotiques inférieures à 1.5 bars : pour la membrane 1, la valeur est de 1.1 bars, pour la membrane 2, la valeur est de 1.3 bars, alors que pour la membrane 3, elle est de 1 bars. Cela est une preuve d'un passage de sels peu important et donc d'une diminution de la pression osmotique pour la membrane usagée.



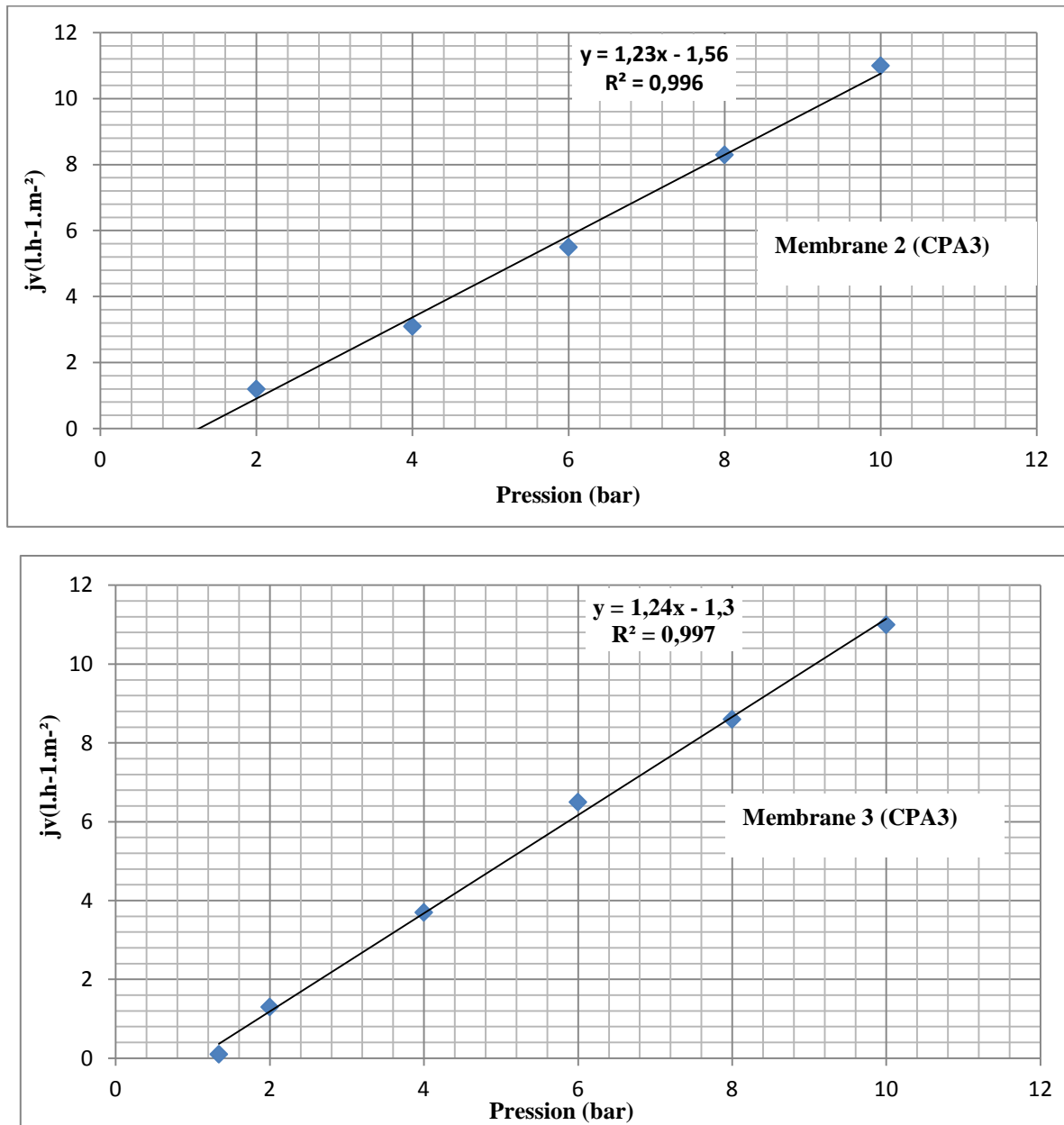


Figure V.16 : Perméabilités hydrauliques de la membrane CPA3 (membrane 1, membrane 2, membrane 3) de Mostaganem à l'eau saumâtre synthétique (1.8 gL⁻¹).

La figure V.17 montre que les trois échantillons de la membrane usagés TW30HP (membrane 1, membrane 2, membrane 3) présentent des valeurs de la perméabilité hydraulique supérieures à la membrane neuve ($1,12 \pm 0,2 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$) avec $1,19 \pm 0,2$, $1,22 \pm 0,2$ et $1,21 \pm 0,2 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$, respectivement. Les valeurs de pression osmotique sont de 1.3 bars, 1.1 bars et 1.2bars, respectivement. Donc comme la CPA3, la membrane usagée TW30HP a un passage de sels peu important.

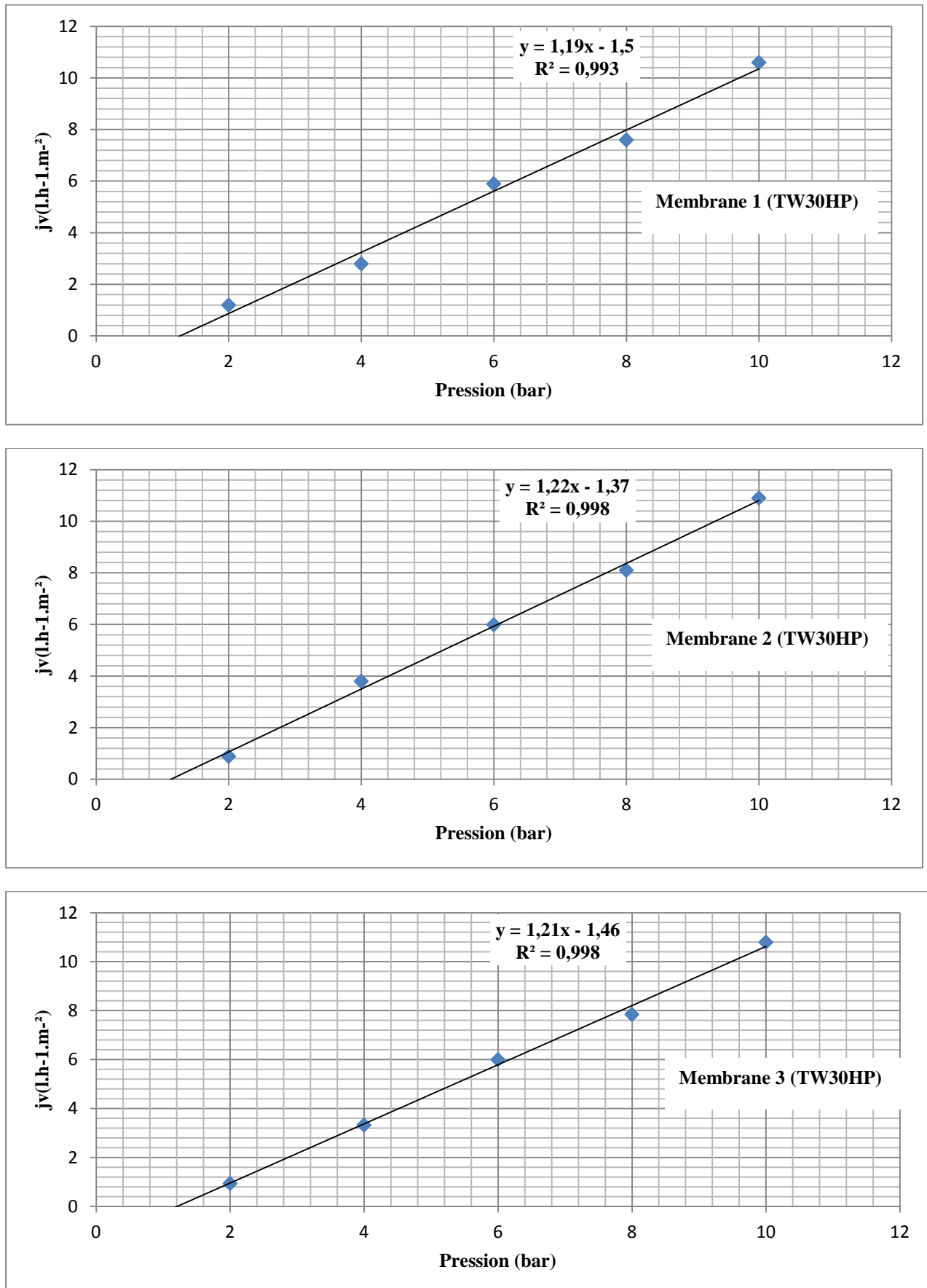


Figure V.17 : Perméabilités hydrauliques de la membrane TW30HP (membrane 1, membrane 2, membrane 3) de Sidi Akkacha à l'eau saumâtre synthétique (1.8 gL⁻¹).

V.6. Rétention des sels

Le taux de rétention représente l'efficacité de rétention des sels par la membrane. Une membrane d'OI présente généralement un taux de rétention supérieur à 90 %.

Les taux de rétention observés des échantillons de membranes usagées SWC3, CPA3 et TW30HP avec la pression transmembranaire appliquée apparaissent sur les figures V.18, V.19 et V.20 nettement inférieurs à celui de membrane neuve SWC3, CPA3 et TW30HP (tableau IV.1). Cela semble indiquer qu'une dégradation de membranes SWC3, CPA3 et TW30HP a eu lieu, ce que nous interprétons comme de la création de porosité à travers laquelle les sels peuvent passer, contrairement à l'OI qui est une membrane totalement dense.

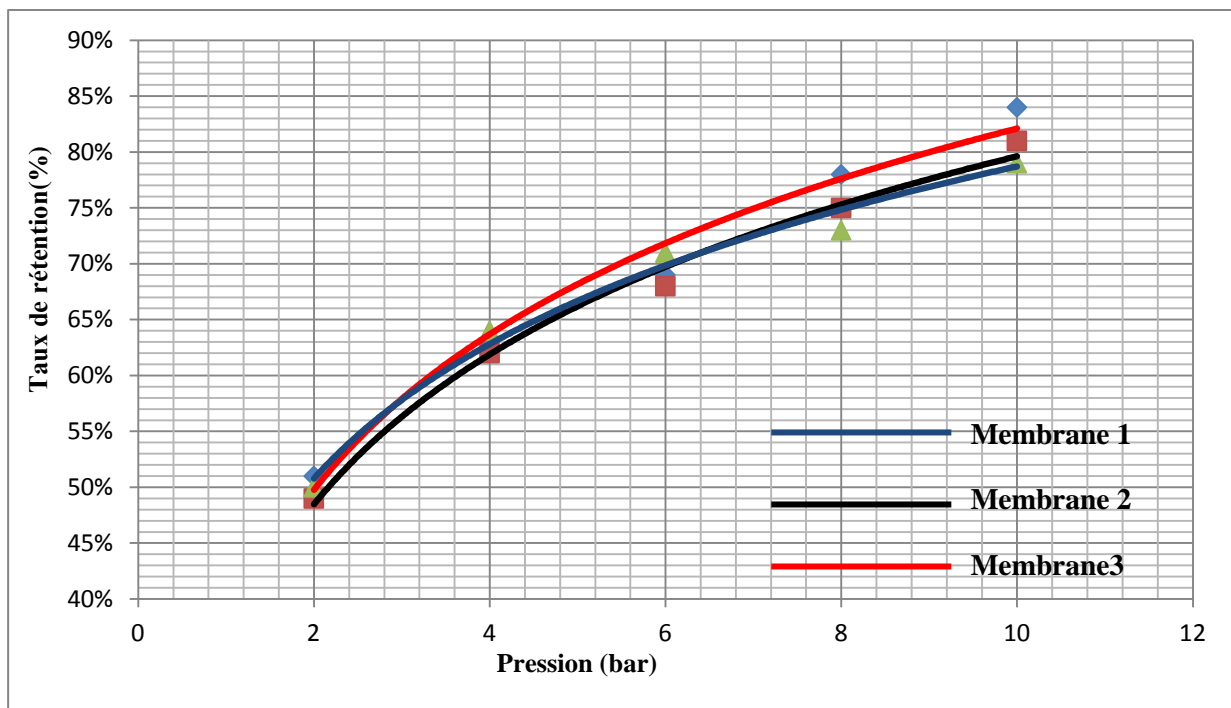


Figure V.18 : Évolution du taux de rétention des sels de la membrane SWC3 (membrane 1, membrane 2, membrane 3) en fonction de la pression transmembranaire.

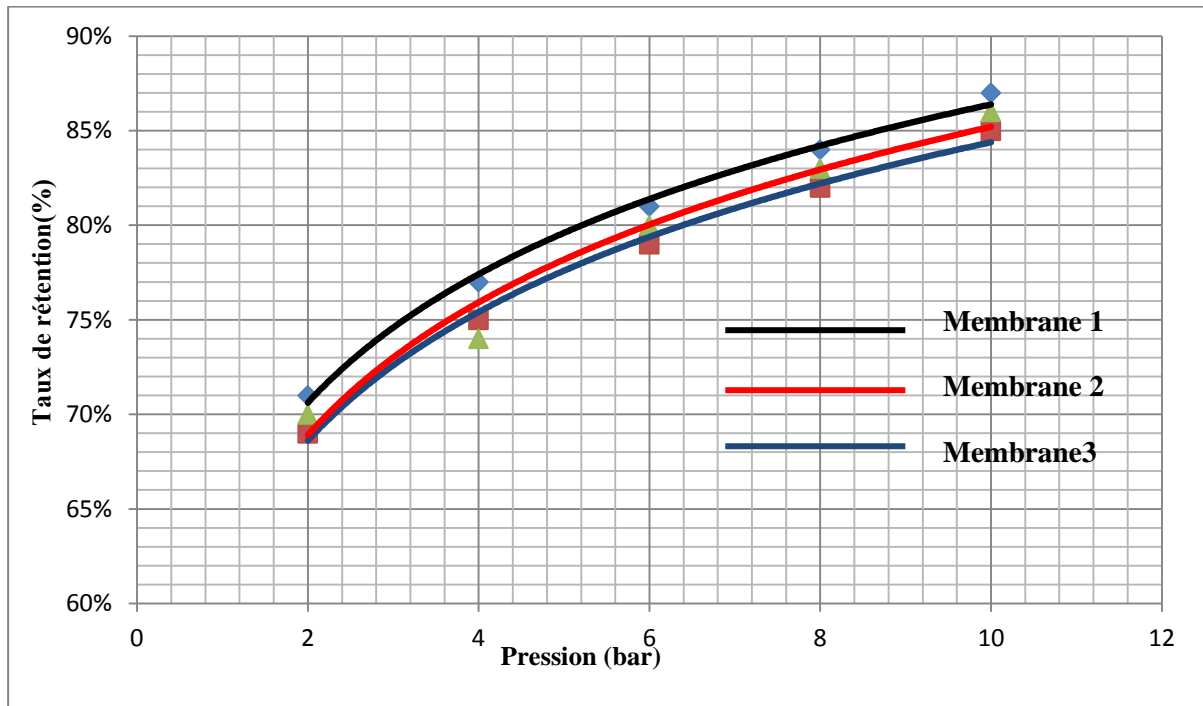


Figure V.19 : Évolution du taux de rétention des sels de la membrane CPA3 (membrane 1, membrane 2, membrane 3) en fonction de la pression transmembranaire.

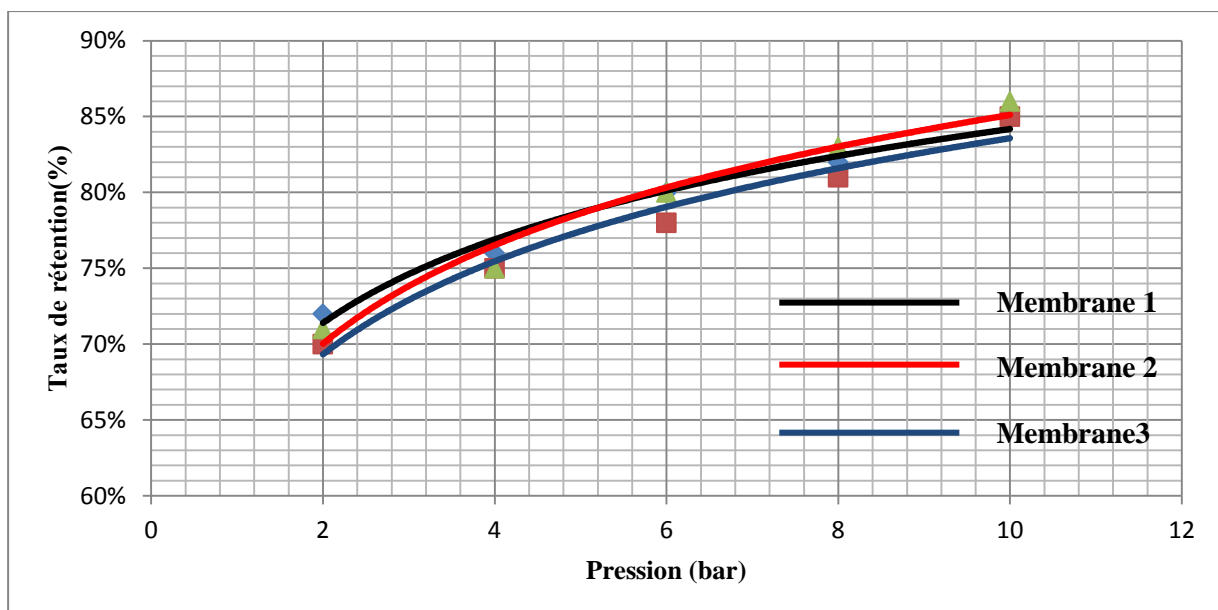


Figure V.20 : Évolution du taux de rétention des sels de la membrane TW30HP (membrane 1, membrane 2, membrane 3) en fonction de la pression transmembranaire.

Conclusion et perspectives

Le vieillissement de membranes est une limitation majeure des procédés membranaires. La diminution des performances du procédé est directement liée aux effets du vieillissement. Il est donc nécessaire d'améliorer la compréhension, à l'échelle locale des phénomènes impliqués dans le vieillissement. Ce travail de thèse a porté sur l'étude de l'état du vieillissement de membranes d'osmose inverse (OI) usagées prélevées en Algérie sur trois sites industriels : une unité de dessalement installée à Ténès, une unité de traitement des eaux installée dans l'usine de Céramit à Sidi Akkacha, une unité de traitement des eaux installée dans l'usine de Javel à Mostaganem.

L'utilisation de méthodes d'autopsie est apparue comme le meilleur moyen d'étudier le vieillissement de membranes. Les essais d'autopsie appliqués sur les membranes : CPA3 fabriquée par Hydranautics, employée pendant deux années pour la production de l'eau ultrapure à partir d'une eau potable dans l'usine de Chlore (Mostaganem), SWC3 fabriquée par Hydranautics, employée pendant deux années pour le dessalement d'eau de mer dans la station de dessalement (Ténès) et TW30HP fabriquée par Filmtec, employée pendant une année pour le dessalement des eaux saumâtre dans l'usine de céramique (Sidi Akkacha) révèlent que le vieillissement n'est pas lié avec l'emplacement géographique ou le fabricant de membranes.

Des observations visuelles externes, internes et microscopiques ont été effectuées pour apprécier l'état de dégradation de membranes usagées. Des résultats marquants ont été obtenus :

- Les membranes d'osmose inverse CPA3 et SWC3 sont soumises à des sollicitations mécaniques lors de leur fonctionnement. Ces sollicitations ont conduit à un vieillissement précoce causé par la rupture mécanique des enveloppes extérieurs et intérieurs.
- Pour le site de Sidi Akkacha, aucune rupture mécanique n'a été observée.
- Une couche de colmatants est déposée sur la totalité des feuilles membranaires SWC3, CPA3 et TW30HP.

Les méthodes de quantification et d'identification des dépôts colmatants ont aussi été utilisées. Des résultats marquants concernant l'importance et le type de colmatage ont ainsi été obtenus :

- Pour la membrane CPA3 utilisée pour le traitement d'une eau potable et précédée par les filières de prétraitement : filtration sur sable, filtration sur charbon actif, microfiltration et chloration. Le colmatage est peu important dans toutes les feuilles membranaires, très important dans les cotes alimentation/rétentat. Plus de 80% de dépôt colmatants ont la nature inorganique. Donc le colmatage de la CPA3 est causé principalement par l'entartrage.
- Pour la membrane SWC3 utilisée pour le dessalement d'eau de mer et précédée par les filières de prétraitement : coagulation/floculation, décantation, filtration sur sable , déchloration, anti-entartrage et microfiltration. Le colmatage est important dans toutes les feuilles membranaires. Il est causé principalement par la présence de dépôts organiques, inorganiques et biofilm.
- Pour la membrane TW30HP utilisée pour le dessalement des eaux saumâtres et précédée par les filières de prétraitement : filtration sur sable, filtration sur charbon actif, microfiltration et chloration. Le colmatage est très important dans toutes les feuilles membranaires. Il est causé principalement par la présence de dépôts organiques, inorganiques et biofilm.
- La durée de vie limitée de membranes usagées SWC3, CPA3 et TW30HP est expliquée par la présence des taux de dépôts colmatants élevés. Donc, les prétraitements utilisés dans les sites industriels sont peu efficaces.

L'étude d'efficacité de nettoyage de membranes usagées avec trois solutions de lavage (acide citrique, acide chlorhydrique et hydroxyde de sodium) a permis de tirer les résultats suivantes :

- Pour les trois membranes usagées, le nettoyage avec l'acide citrique n'élimine pas de manière significative la quantité des dépôts de colmatage.
- Le nettoyage avec l'acide chlorhydrique est partiellement efficace pour enlever de la matière inorganique.
- Le nettoyage avec l'hydroxyde de sodium est efficace pour enlever de la matière inorganique et organique.
- L'efficacité partielle pour éliminer les dépôts de colmatage, probablement co-responsable du colmatage irréversible.

L'étude d'évolution des propriétés de productivité (perméabilité hydraulique) et d'efficacité (rétention de sels) a permis d'indiquer qu'un vieillissement chimique de membranes SWC3, CPA3 et TW30HP a eu lieu.

Les résultats obtenus dans cette étude soulignent l'intérêt de réunir des approches de niveaux différents, mais complémentaires, pour une meilleure étude du vieillissement. Les perspectives à l'issue de ce travail sont :

- A l'échelle locale, il serait intéressant d'étudier l'origine du vieillissement. L'autopsie membranaires permettrait d'estimer les causes du vieillissement.
- Pour chaque site, les essais d'autopsie devront être appliqués sur un grand nombre de modules usagés pour confirmer les résultats obtenus.
- Les méthodes d'analyses utilisées dans cette thèse permettraient d'observer que les vieilles membranes d'OI (SWC3, CPA3 et TW30HP) ont de nouvelles propriétés de productivité (perméabilité hydraulique) et d'efficacité (rétention de sels). Il est possible alors d'envisager l'usage de ces vieilles membranes d'OI en prétraitement des membranes d'OI neuves, ce qui induirait une augmentation de la durée de vie de membranes d'OI.

Références bibliographiques

Références bibliographique

[1] **A. Maurel,**

"Techniques séparatives à membranes - Considérations théoriques ", Techniques de l'ingénieur j2 790, **2008**.

[2] **Szymczyka, Fievet P,**

"Les procédés de filtration membranaire appliqués au traitement des eaux dans : Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées – Procédés Membranaires, Bioadsorption et Oxydation chimique ", Presses Universitaires de Franche-Comté, Chapitre 2, **2007**.

[3] **Jean-Christophe REMIGY, Sandrine DESCLAUX,**

"Filtration membranaire (OI, NF, UF) - Présentation des membranes et modules ", Techniques de l'ingénieur, J 2 791 ,**2008**.

[4] **Fievet P, Crini G,**

"Ultrafiltration assistée par du chitosane pour complexer des ions métalliques. Méthode et intérêts – Chitine et chitosane. Du biopolymère à l'application ", Presses Universitaires de Franche-Comté, **2009**.

[5] **Sforça, M. L, Yoshida, I. V. P. and Nunes,**

"Organic–inorganic membranes prepared from polyether diamine and epoxy silane ", Journal of Membrane Science, **1999**.

[6] **APTEL (P.), MOULIN (P.) et QUEMENEUR (F.),**

" Micro et ultrafiltration : conduite des essais pilotes, traitements des eaux et effluents ", Cahier CFM no 2, **2003**.

[7] **Yannich LANTERI,**

" Transport à travers des membranes de nanofiltration : caractérisation des propriétés électriques et diélectriques ", Presses Universitaires de Franche-Comté, **2009**.

[8] **TEMSCAN. –** Laboratoire de génie chimique

<http://lgc.inp-toulouse.fr/> Université Paul-Sabatier (Toulouse III).

[9] **DÉGRÉMONT,**

" Mémento technique de l'eau ", Tec et Doc (10e édition), **2004**.

[10] <http://www.tami-industries.com/frame.asp> (**30/01/2012**).

[11] **Saliha BOURANENE,**

" Étude de la rétention des solutés neutre et ionique par des membranes de nono filtration", Presses Universitaires de Franche-Comté, **2008**.

[12] **Bonnely, Mathieu,**

" Étude pilote d'affinage par nanofiltration pour la production d'eau potable ". Presses Universitaires de Laval ,**2005**.

[13] **Frédéric HEYME,**

" Traitement d'air charge en cov hydrophobes par un procede hybride : absorption – pervaporation ", Presses Universitaires de MONTPELLIER II, **2005**.

[14] <http://www.exekia.fr/Fr/support.asp?page-droite=http://www.exekia.fr/Fr/PS/def.htm> (**30/01/2012**).

- [15] <http://www.dynavive.eu/traitement-osmose-conseils.html> (30/01/2012).
- [16] **Les Cahiers du CFM n°4**,
"Membranes et Electrochimie ", Editeur AMD, Juillet **2008**.
- [17] **Christel CAUSSERAND**,
" Filtration membranaire (OI, NF, UF) Caractérisation des membranes ", Techniques de l'ingénieur, J 2 792 ,**2008**.
- [18] **Fell C. J. D.**,
"Reverse Osmosis in: Membrane Separations Technology. Principles and applications", Elsevier, **1995**.
- [19] **Jean-Marie ROVEL**,
"Dessalement de l'eau de mer", Techniques de l'Ingénieur, **2010**.
- [20] **Geise G.M., Lee H-S., Miller D.J., Freeman B.D., McGrath J.E., Paul D.R.**,
"Water purification by membranes: The role of polymer science ", Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, **2010**.
- [21] **Axel ETTORI**,
"Vieillesse chimique de membranes d'osmose inverse" Presses Universitaires de TOULOUSE, **2011**.
- [22] **Maurel A**,
"Osmose inverse in: Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire ", Lavoisier - Tec & Doc ,**1998**.
- [23] **Chatkaew TANSAKUL**,
"Procédés hybrides à membranes pour le prétraitement d'eau de mer avant dessalement par osmose inverse", Presses Universitaires de TOULOUSE, **2009**.
- [24] **Camille SAGNE**,
" Etude des mécanismes de transfert de molécules organiques en osmose inverse", Agro Paris Tech, **2008**.
- [25] **Khulbe, K.C;Feng,C.Y;Matsuura,T**,
" Synthetic Membranes for Membrane Processes ", Springer,**2008**.
- [26] <http://www.cfm-mb.fr/techniques/nanofiltration.htm> (15/03/2012)
- [27] **YUJUN (S.), FUAN (L.) et BENHUI (S.)**,
"Preparation, characterization and application of thin film composite nanofiltration membranes",Journal of Applied Polymer Science 95,**2005**.
- [28] **Chai G.Y., Krantz W.B.**,
"Formation and characterization of polyamide membranes via interfacial polymerization", Journal of Membrane Science, 93, **1994**.
- [29] **Ghosh A.K., Jeong B-H., Huang X., Hoek E.M.V.**,
" Impacts of reaction and curing conditions on polyamide composite reverse osmosis membrane properties ", Journal of Membrane Science, **2008** .
- [30] **Ghosh A.K., Hoek E.M.V.**,
"Impacts of support membrane structure and chemistry on polyamide-polysulfone interfacial composite membranes ", Journal of Membrane Science, **2009**.

- [31] **W.J. Lau, A.F. Ismail** ,
"Progress in Interfacial Polymerization Technique on Composite Membrane Preparation",
Advanced Membrane Technology Research Centre (AMTEC), Presses Universitaires de
Malaysia, **2011**.
- [32] **Liou J. K**,
"Géométrie des modules in: Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie
alimentaire", Lavoisier - Tec & Doc, **1998**.
- [33] **Maurel A**,
" Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres", Lavoisier - Tec & Doc ,**2006**.
- [34] **Allègre C., Moulin P., Maisseu M., Charbit F** ,
"Savings and re-use of salts and water present in dye house effluents". Desalination ,**2004**.
- [35] **Viviane Renaudin**,
" Le dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres", Université Henri Poincaré de
Nancy,**2003**.
- [36] **Sridhar S., Kale A., Khan A. A**,
" Reverse osmosis of edible vegetable oil industry effluent".Journal of Membrane Science
,**2002**.
- [37] **Bruno Fayolle., Jacques VerdU.**,
"Corrosion et vieillissement: phénomènes et mécanismes -Vieillessement physique des
matériaux polymères- ", Techniques de l'ingénieur, Cor 108, **2012**.
- [38] **Pierre-Jean REMIZE**,
" Etude des rétrolavages assistés par l'air et contrôle du colmatage résiduel. Application à la
production d'eau potable en filtration frontale " , Presses Universitaires de TOULOUSE,**2006**.
- [39] **Porter M.C.**,
" Concentration polarization with membrane ultrafiltration " , Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev,
1972.
- [40] **Chudacek M.W., Fane A.G.**,
"The dynamics of polarization in stirred and unstirred ultrafiltration " , Journal of Membrane
Science 21, **1984**.
- [41] **Julie Mendret**,
" Mise au point de méthodes de caractérisation du colmatage de membranes : application à la
caractérisation in situ d'un dépôt particulaire en ultrafiltration frontale en lien avec les
performances du procédé " , Presses Universitaires de TOULOUSE,**2007**.
- [42] **Luo M. et Wang Z.**,
"Complex fouling and cleaning-in-place of a reverse osmosis desalination system",
Desalination, **2001**.
- [43].**Crozes G.**,
" Contribution à l'étude du colmatage irréversible en ultrafiltration appliquée au traitement
d'eau potable", Presse universitaire de Toulouse, **1994**.
- [44] **Fritzmann C, Löwenberg J., Wintgens T. et Melin T.**,
"State-of-art of reverse osmosis desalination " ,Desalination ,**2007**.

- [45] **Song, L.F.**,
"Flux decline in crossflow microfiltration and ultrafiltration: mechanisms and modeling of membrane fouling ", *Journal of Membrane Science* 139(2), **1998**.
- [46] **Park, C., Lee, Y.H., Lee, S. et Hong, S.**,
"Effect of cake layer structure on colloidal fouling in reverse osmosis membranes".
,*Desalination* 220(1-3),**2008**.
- [47] **Jain, A. et Bhosle**,
"Biochemical composition of the marine conditioning film: implications for bacterial adhesion". *Biofouling* 25(1), **2009**.
- [48] **Ahmed HOUARI.**,
" Caractérisation de biofilms formés à la surface de membranes de nanofiltration dans un processus de production d'eau potable et stratégies de lutte anti-biofilm ", *Presses Universitaires de Cergy-Pontoise*,**2009**.
- [49] **Donlan, R.M.**
"Biofilms: microbial life on surfaces" *Emerging Infectious Diseases* 8(9), **2002**.
- [50] **Bacchin P.**,
"Formation et résistance au transfert d'un dépôt de colloïdes sur une membrane d'ultrafiltration", *Presses Universitaires de Toulouse*, **1995**.
- [51] **Benavente J., Vázquez M.I.**,
"Effect of age and chemical treatments on characteristic parameters for active and porous sublayers of polymeric composite membranes", *Journal of Colloid and Interface Science*, 273 **2004**.
- [52] **Nilsson M., Trägårdh G., Östergren K.**,
"Influence of temperature and cleaning on aromatic and semi-aromatic polyamide thin-film composite NF and RO membranes, *Separation and Purification Technology*", **2008** .
- [53] **Verdu J.**,
"Vieillessement des plastiques", *AFNOR*, ISBN-10, **1984**.
- [54] **Sournia-Saquet A.**,
"Apport des microélectrodes pour le dosage du chlore par méthode ampérométrique : Etude de la réduction de l'acide hypochloreux en milieu aqueux peu conducteur", *Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, France*, **1999**.
- [55] **Soice N.P., Maladono A.C., Takigawa D.Y., Norman A.D., Krantz W.B.**,
"Greenberg A.R.,Oxidative degradation of polyamide reverse osmosis membranes : studies of molecular model compounds and selected membranes", *Journal of Applied Polymer Science*, **2003** .
- [56] **Kwon Y-N., Leckie J.O.**,
"Hypochlorite degradation of crosslinked polyamide membranes I.Changes in chemical/morphological properties, *Journal of Membrane Science*, **2006** .
- [57] **Kwon Y-N., Leckie J.O.**,
" Hypochlorite degradation of crosslinked polyamide membranes II.Changes in hydrogen bonding behavior and membrane performance". *Journal of Membrane Science*, **2006** .
- [58] **Kwon Y-N., Tang C.Y., Leckie J.O.**,
"Change of chemical composition and hydrogen bonding behavior due to chlorination of crosslinked polyamide membranes", *Journal of Applied Polymer Science*, **2008** .

[59] Serna F., García F., De La Peña J.L., Calderón V., García J.M.,
" Properties, characterization and preparation of halogenated aromatic polyamides", Journal of Polymer Research, **2007**.

[60] McLachlan R.D., Nyquist R.A.,
" An infrared study of some -substituted secondary amides in solution", Spectrochimica Acta, , **1964** .

[61] Glater J., Zachariah M.R.,
"A mechanistic study of halogen interaction with polyamide reverse-osmosis membranes", ACS Symposium Series, **1985**.

[62] Avlonitis S., Hanbury W.T., Hodgkiess T.,
"Chlorine degradation of aromatic polyamides". Desalination, **1992** .

[63] Koo J-Y., Petersen R.J., Cadotte J.E.,
"ESCA characterization of chlorine-damaged polyamide reverse osmosis membrane", ACS Polymer Preprints, **1986** .

[64] Akdag A., Kocer H.B., Worley S.D., Broughton R.M., Webb T.R., Bray T.H.,
" Why does Kevlar decompose, while Nomex does not, when treated with aqueous chlorine solutions ? ", Journal of Physical Chemistry B, **2007** .

[65] Soice N.P., Maladono A.C., Takigawa D.Y., Norman A.D., Krantz W.B.,
"Greenberg A.R., Oxidative degradation of polyamide reverse osmosis membranes : studies of molecular model compounds and selected membranes", Journal of Applied Polymer Science, 90, **2003** .

[66] Maruf S.H., Ahn D.U., Greenberg A.R., Ding Y.,
" Glass transition behaviors of interfacially polymerized polyamide barrier layers on thin film composite membranes via nano-thermal analysis", Polymer, **2011** .

[67] Glater J.E., Hong S-K., Elimelech M.,
"The search for a chlorine-resistant reverse osmosis membrane", Desalination, 95, **1994** .

[68] Kang G.D., Gao C-J., Chen W-D., Jie X-M., Cao Y-M., Yuan Q.,
"Study on hypochlorite degradation of aromatic polyamide reverse osmosis membrane", Journal of Membrane Science, 300, **2007** .

[69] Knoell T., Martin E., Ishida K., Phipps D.,
"The effect of chlorine exposure on the performance and properties of polyamide reverse osmosis membranes", Awwa Membrane Technical Conference proceedings, **2005**.

[70] Lozier J.C.,
" Evaluating chloramines for control of RO membrane biofouling with ground and surface water supplies", Awwa Membrane Technology Conference proceedings, **2005**.

[71] Koo J-Y., Lee J.H., Jung Y.D., Hong S.P., Yoon S.R.,
"Chlorine resistant membrane and the mechanism of membrane degradation by chlorine", Awwa Membrane Technology Conference proceedings, **2009**.

[72] Gao, B.Y. et Yue, Q.Y.
"Natural organic matter (NOM) removal from surface water by coagulation". Journal of Environmental Sciences-China 17(1), **2005**.

[73] Godart, H. "Eaux de distribution, Traitements unitaires "Techniques de l'ingénieur, Génie civil CE1(C5200), **2000**.

[74]Al-Amoudi, A. et Lovitt, R.W,

"Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency ". Journal of Membrane Science 303, **2007**.

[75]Maurel A.,

"Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres et autres procédés non conventionnels d'approvisionnement en eau douce, 2e édition, **2006**.

[76]Pearce G.K.,

"The case study of UF/MF pretreatment to RO in seawater applications", Desalination 203, **2007**.

[77]Chittur, K.K.

" FTIR/ATR for protein adsorption to biomaterial surfaces". Biomaterials, **1998**.

Annexes

Cette mesure permet de déterminer les matières organiques du résidu sec, en raison des décompositions et volatilisation des sels minéraux.

Principe :

Incineration du résidu sec à $550^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$.

Matériel:

Four réglable.

Mode opératoire :

Après détermination du résidu sec, placer la capsule dans un four réglé à 550°C pendant six heures. Mettre la capsule à refroidir dans un dessiccateur. Peser. Répéter l'opération jusqu'à poids constant.

Expression des résultats :

Le poids du résidu à 550°C donne le poids du résidu calciné. La différence entre le résidu sec et le résidu calciné donne la perte au feu.

La perte au feu correspond approximativement à la teneur en substances organiques et le résidu calciné à la teneur en substances minérales.

Classes fonctionnelles	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité	Attribution
Alcanes (vibrations d'élongation)	2850-3000	forte	CH ₃ , CH ₂ & CH ; 2 ou 3 bandes
Alcanes (vibrations de déformation)	1350-1470	moyenne	CH ₂ & CH ₃ déformation
Alcanes (vibrations de déformation)	1370-1390	moyenne	CH ₃ déformation
Alcanes (vibrations de déformation)	720-725	faible	CH ₂ balancement
Alcanes (vibrations de déformation)	880-995	forte	=C-H & =CH ₂
Alcènes (vibrations d'élongation)	3020-3100	moyenne	=C-H & =CH ₂ (bande généralement fine)
Alcènes (vibrations d'élongation)	1630-1680	variable	C=C (la symétrie réduit l'intensité)
Alcènes (vibrations d'élongation)	1900-2000	forte	C=C vibration d'élongation assymétrique
Alcènes (vibrations de déformation)	780-850	moyenne	(déformation hors du plan)
Alcènes (vibrations de déformation)	675-730	moyenne	cis-RCH=CHR
Alcynes (vibrations d'élongation)	3300	forte	C-H (généralement fine)
Alcynes (vibrations d'élongation)	2100-2250	variable	C=C (la symétrie réduit l'intensité)
Alcynes (vibrations de déformation)	600-700	forte	C-H déformation
Arènes (vibrations d'élongation)	3030	variable	C-H (cela peut être plusieurs bandes)
Arènes (vibrations d'élongation)	1600 & 1500	moyenne-faible	C=C (dans un cycle) (2 bandes, 3 si conjugué)
Arènes (vibrations de déformation)	690-900	forte-moyenne	déformation C-H, gauchissement de cycle
Alcools & Phénols (vibrations d'élongation)	3580-3650	variable	O-H (libre), bande généralement fine
Alcools & Phénols (vibrations d'élongation)	3200-3550	forte	O-H (avec liaison H), bande généralement large

Alcools & Phénols (vibrations d'élongation)	970-1250	forte	C-O
Alcools & Phénols (vibrations de déformation)	1330-1430	moyenne	O-H déformation dans le plan
Alcools & Phénols (vibrations de déformation)	650-770	variable-faible	O-H déformation hors du plan
Amines (vibrations d'élongation)	3400-3500 (Solution diluée)	faible	N-H (1°-amines), 2 bandes
Amines (vibrations d'élongation)	3300-3400 (Solution diluée)	faible	N-H (2°-amines)
Amines (vibrations d'élongation)	1000-1250	moyenne	C-N
Amines (vibrations de déformation)	1550-1650	moyenne-forte	NH ₂ cisaillement (1°-amines)
Amines (vibrations de déformation)	660-900	variable	NH ₂ & N-H oscillation (déplacement sur les liaisons H)
Aldehydes & cétones (vibrations d'élongation)	2690-2840 (2 bandes)	moyenne	C-H (aldéhyde C-H)
Aldehydes & cétones (vibrations d'élongation)	1720-1740	forte	C=O (aldéhyde saturé)
Aldehydes & cétones (vibrations d'élongation)	1710-1720	forte	C=O (cétone saturée)
Aldehydes & cétones (vibrations d'élongation)	1690	forte	aryl cétone
Aldehydes & cétones (vibrations d'élongation)	1675	forte	α , β -insaturation
Aldehydes & cétones (vibrations d'élongation)	1745	forte	cyclopentanone
Aldehydes & cétones (vibrations d'élongation)	1780	forte	cyclobutanone
Aldéhydes & cétones (vibrations de déformation)	1350-1360	forte	α -CH ₃ déformation

Aldéhydes & cétones (vibrations de déformation)	1400-1450	forte	α -CH ₂ déformation
Aldéhydes & cétones (vibrations de déformation)	1100	moyenne	C-C-C déformation
Acides carboxyliques & dérivés (vibrations d'élongation)	2500-3300 (acides) superposition avec les C-H	forte	O-H (bande très large)
Acides carboxyliques & dérivés (vibrations d'élongation)	1705-1720 (acides)	forte	C=O (avec liaison H)
Acides carboxyliques & dérivés (vibrations d'élongation)	1210-1320 (acides)	moyenne- forte	O-C (quelquefois 2 pics)
Acides carboxyliques & dérivés (vibrations d'élongation)	1785-1815 (halogénures d'acides)	forte	C=O
Acides carboxyliques & dérivés (vibrations d'élongation)	1750 & 1820 (anhydrides)	forte	C=O (2-bandes)
Acides carboxyliques & dérivés (vibrations d'élongation)	1040-1100	forte	O-C
Acides carboxyliques & dérivés (vibrations d'élongation)	1735-1750 (esters)	forte	C=O
Acides carboxyliques & dérivés (vibrations d'élongation)	1000-1300	forte	O-C (2-bandes)
Acides carboxyliques & dérivés (vibrations d'élongation)	1630-1695 (amides)	forte	C=O (amide I bande)
Acides carboxyliques & dérivés (vibrations de déformation)	1395-1440	moyenne	C-O-H déformation
Nitriles (vibrations d'élongation)	2240-2260	moyenne	C=N (bande fine)
Isocyanates, Isothiocyanates Diimides, Azides & cétènes (vibrations d'élongation)	2100-2270	moyenne	-N=C=O, -N=C=S, -N=C=N-, -N ₃ , C=C=O

Amide	1590-1650	moyenne	N-H (1 _i -amide) II bande
Amide	1500-1560	moyenne	N-H (2 _i -amide) II bande
Thiols	2550-2600	faible & fine	S-H
Esters	700-900	forte	S-ou
Disulfure	500-540	faible	S-S
Thiocarbonyle	1050-1200	forte	C=S
Sulfoxide	1030-1060	forte	S=O
Sulfone	1325± 25 (assymétrique) & 1140± 20 (symétrique) (fortes)		S=O
Acide sulfonique	1345 (forte)	forte	S=O
Chlorure de sulfonyle	1365± 5 (assymétrique) & 1180± 10 (symétrique) (fortes)		S=O
Sulfate	1350-1450 (forte)	forte	S=O
Phosphine	2280-2440 (moyenne & fine) 950-1250 (faible) P-H déformation		P-H
Acide phosphonique	2550-2700	moyenne	(O=)PO-H
Esters	900-1050	forte	P-OR
Oxyde de phosphine	1100-1200	forte	P-OR
Phosphonate	1230-1260	forte	P-OR
Phosphate	1100-1200	forte	P-OR
Phosphonamide	1200-1275	forte	P-OR
Silane	2100-2360	forte	Si-H
Alkoxysilane	1000-1100	forte & large	Si-OR
Méthylsilane	1250± 10	forte & fine	Si-CH ₃
Oxime O-H	3550-3600	forte	O-H
Oxime C=N	1665± 15		C=N
Oxime N-O	945± 15		N-O
Oxyde d'amine aliphatique	960± 20		N-O
Oxyde d'amine aromatique	1250± 50		N-O
Nitroso	1550± 50	forte	N=O

Conditionnement du NaCl

Pour obtenir de meilleurs résultats, il est préférable de faire sécher NaCl en la laissant dans un plat de faible profondeur pendant approximativement 24 heures dans un four à 120°C.

On peut ensuite le transférer à une bouteille et le garder dans un dessiccateur.

Préparation des pastilles de NaCl

1-On pèse environ 1 mg d'échantillon sur le mortier.

2- On met 100 mg de NaCl bien sec dans le mortier.

3-On écrase le mélange à l'aide du mortier et du pilon pour obtenir un mélange pulvérulent.

4- On utilise l'ensemble de moulage des pastilles de NaCl (photo 1) pour former un disque. Avant de préparer les disques, on s'assurer que toutes les pièces de l'ensemble de moulage sont propres et sèches.

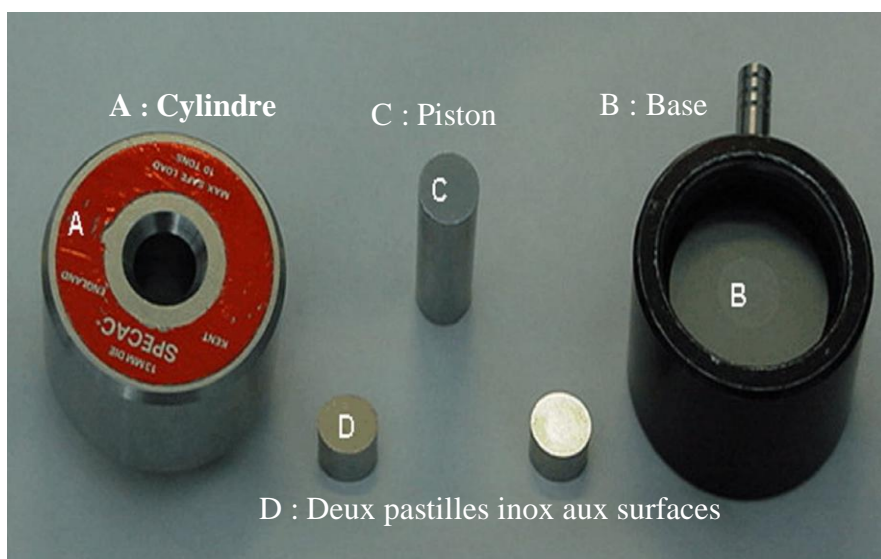


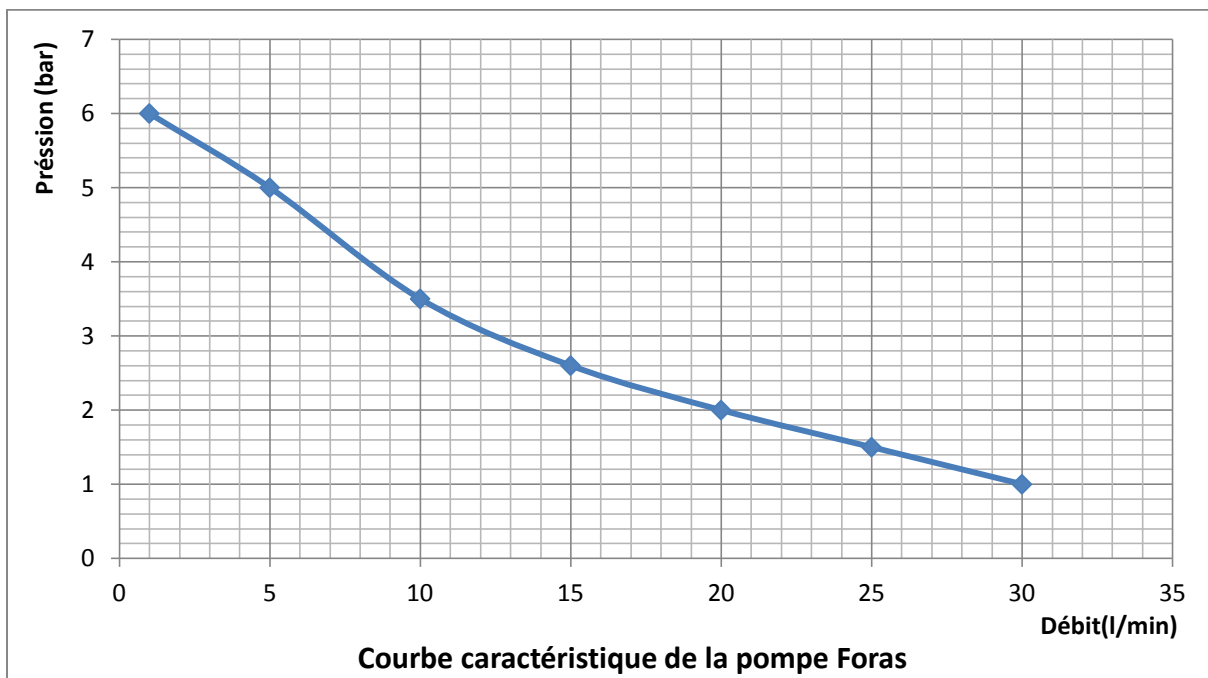
Photo 1 : Moulage des pastilles



Photo 2 : Presse à pastille

- 1- On assemble la base et le cylindre.
- 2- On met une des pastilles inox dans le cylindre, la surface polie vers le haut.
- 3- On met la totalité de la poudre de NaCl dans le cylindre.

- 4- On laisse tomber la pastille inox supérieure dans le cylindre (surface vers le bas) et on appuie légèrement vers le bas avec le piston.
- 5- On met le moule sous la presse à pastilles



1- Propriétés de transfert

Les flux de perméation à l'eau et à la solution synthétique de NaCl sont mesurés par pesée. L'incertitude de mesure dépend de la précision de la balance utilisée (à 10^{-2} g) et du chronométrage à ± 1 seconde. Le flux de perméation correspond au débit volumique perméant par mètre carré de la surface active (surface de la membrane usagée).

L'incertitude pour le flux de perméation est déterminée par la relation

$$\frac{\Delta J}{J} \text{max} = \frac{\Delta m}{m} \text{max} + \frac{\Delta \text{durée}}{\text{durée}} \text{max} + \frac{\Delta \text{surface}}{\text{surface}} \text{max}$$

La perméabilité à l'eau est déduite du flux de perméation. La mesure de pression est faite avec une précision de ± 1 % (données du fabricant).

La rétention à la membrane dépend des concentrations molaires de la solution d'alimentation et du perméat déduites de mesures de conductivité pour la solution de NaCl.

Le fabricant indique une précision de mesure de $\pm 0,5$ % pour l'ensemble des plages de mesure en $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Membrane TW30HP : Echantillon nommé membrane 1

Pression bar	Flux de perméat (l.h ⁻¹ .m ⁻²)			Moyenne
	Série 1	Série 2	Série 3	
0,5	0	0	0	0
2	2.7	2.5	2.3	2.5
4	5.0	5.8	5.7	5.5
6	7.4	6.8	7.4	7.2
8	10.8	11.5	11.9	11.4
10	13.7	14.3	14.0	14

Membrane TW30HP : Echantillon nommé membrane 2

Pression bar	Flux de perméat (l.h ⁻¹ .m ⁻²)			Moyenne
	Série 1	Série 2	Série 3	
0,5	0	0	0	0
2	2.7	2.5	2.3	2.5
4	5.0	5.8	5.7	5.5
6	7.4	6.8	7.4	7.2
8	10.8	11.5	11.9	11.4
10	13.7	14.3	14.0	14

Membrane TW30HP : Echantillon nommé membrane 3

Pression bar	Flux de perméat (l.h ⁻¹ .m ⁻²)			Moyenne
	Série 1	Série 2	Série 3	
0,5	0	0	0	0
2	2.7	2.5	2.3	2.5
4	5.0	5.8	5.7	5.5
6	7.4	6.8	7.4	7.2
8	10.8	11.5	11.9	11.4
10	13.7	14.3	14.0	14

Membrane SWC3 : Echantillon nommé membrane 1

Pression bar	Flux de perméat (l.h ⁻¹ .m ⁻²)			Moyenne
	Série 1	Série 2	Série 3	
0,5	0	0	0	0
2	2.7	2.5	2.3	2.5
4	5.0	5.8	5.7	5.5
6	7.4	6.8	7.4	7.2
8	10.8	11.5	11.9	11.4
10	13.7	14.3	14.0	14

Membrane SWC3 : Echantillon nommé membrane 2

Pression bar	Flux de perméat (l.h ⁻¹ .m ⁻²)			Moyenne
	Série 1	Série 2	Série 3	
0,5	0	0	0	0
2	2.7	2.5	2.3	2.5
4	5.0	5.8	5.7	5.5
6	7.4	6.8	7.4	7.2
8	10.8	11.5	11.9	11.4
10	13.7	14.3	14.0	14

Membrane SWC3 : Echantillon nommé membrane 3

Pression bar	Flux de perméat (l.h ⁻¹ .m ⁻²)			Moyenne
	Série 1	Série 2	Série 3	
0,5	0	0	0	0
2	2.7	2.5	2.3	2.5
4	5.0	5.8	5.7	5.5
6	7.4	6.8	7.4	7.2
8	10.8	11.5	11.9	11.4
10	13.7	14.3	14.0	14

Membrane CPA3 : Echantillon nommé membrane 1

Pression bar	Flux de perméat (l.h ⁻¹ .m ⁻²)			Moyenne
	Série 1	Série 2	Série 3	
0,5	0	0	0	0
2	2.7	2.5	2.3	2.5
4	5.0	5.8	5.7	5.5
6	7.4	6.8	7.4	7.2
8	10.8	11.5	11.9	11.4
10	13.7	14.3	14.0	14

Membrane CPA3 : Echantillon nommé membrane 2

Pression bar	Flux de perméat (l.h ⁻¹ .m ⁻²)			Moyenne
	Série 1	Série 2	Série 3	
0,5	0	0	0	0
2	2.7	2.5	2.3	2.5
4	5.0	5.8	5.7	5.5
6	7.4	6.8	7.4	7.2
8	10.8	11.5	11.9	11.4
10	13.7	14.3	14.0	14

Membrane CPA3 : Echantillon nommé membrane 3

Pression bar	Flux de perméat (l.h ⁻¹ .m ⁻²)			Moyenne
	Série 1	Série 2	Série 3	
0,5	0	0	0	0
2	2.7	2.5	2.3	2.5
4	5.0	5.8	5.7	5.5
6	7.4	6.8	7.4	7.2
8	10.8	11.5	11.9	11.4
10	13.7	14.3	14.0	14



Membrane Element

CPA3

Performance:	Permeate Flow:	11,000 gpd (41.6 m ³ /d)
	Salt Rejection:	99.7% (99.6% minimum)

Type	Configuration:	Spiral Wound
	Membrane Polymer:	Composite Polyamide
	Membrane Active Area:	400 ft ² (37.1 m ²)
	Feed Spacer:	31 mil (0.787mm)

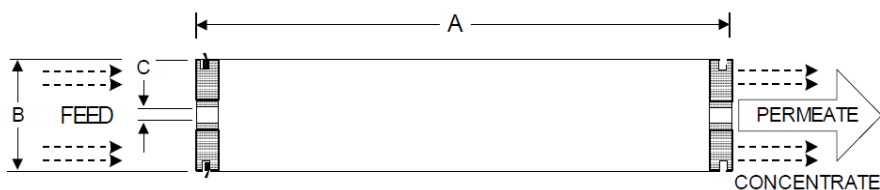
Application Data*	Maximum Applied Pressure:	600 psig (4.16 MPa)
	Maximum Chlorine Concentration:	< 0.1 PPM
	Maximum Operating Temperature:	113 °F (45 °C)
	pH Range, Continuous (Cleaning):	2-10.8 (1-12.5)*
	Maximum Feedwater Turbidity:	1.0 NTU
	Maximum Feedwater SDI (15 mins):	5.0
	Maximum Feed Flow:	75 GPM (17.0 m ³ /h)
	Minimum Ratio of Concentrate to Permeate Flow for any Element:	5:1
	Maximum Pressure Drop for Each Element:	10 psi

* The limitations shown here are for general use. For specific projects, operating at more conservative values may ensure the best performance and longest life of the membrane. See Hydranautics Technical Bulletins for more detail on operation limits, cleaning pH, and cleaning temperatures.

Test Conditions

The stated performance is initial (data taken after 30 minutes of operation), based on the following conditions:

1500 PPM NaCl solution
225 psi (1.55 MPa) Applied Pressure
77 °F (25 °C) Operating Temperature
15% Permeate Recovery
6.5 - 7.0 pH Range



A, inches (mm)	B, inches (mm)	C, inches (mm)	Weight, lbs. (kg)
40.0 (1016)	7.89 (200)	1.125 (28.6)	36 (16.4)

Notice: Permeate flow for individual elements may vary ± 15 percent. Membrane active area may vary $\pm 4\%$. All membrane elements are supplied with a brine seal, interconnector, and o-rings. Elements are vacuum sealed in a polyethylene bag containing less than 1.0% sodium meta-bisulfite solution, and then packaged in a cardboard box.

Hydranautics believes the information and data contained herein to be accurate and useful. The information and data are offered in good faith, but without guarantee, as conditions and methods of use of our products are beyond our control. Hydranautics assumes no liability for results obtained or damages incurred through the application of the presented information and data. It is the user's responsibility to determine the appropriateness of Hydranautics' products for the user's specific end uses. 5/17/10

Hydranautics Corporate: 401 Jones Road, Oceanside, CA 92058
1-800-CPA-PURE Phone: 760-901-2500 Fax: 760-901-2578 info@hydranautics.com

Membrane Element

SWC3

Performance:	Permeate Flow:	6,500 gpd (24.6 m ³ /d)
	Salt Rejection:	99.8 % (99.7 % minimum)
	Boron Rejection (Typical):	93.0% [†]

Type	Configuration:	Spiral Wound
	Membrane Polymer:	Composite Polyamide
	Membrane Active Area:	400 ft ² (37.1m ²)

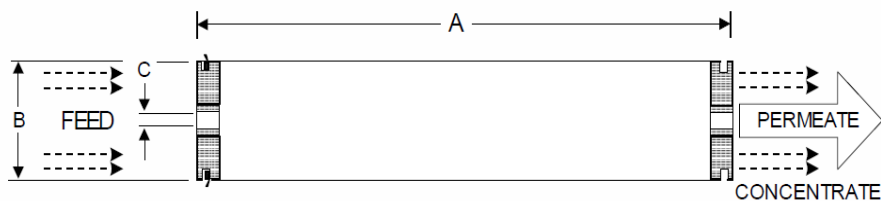
Application Data*	Maximum Applied Pressure:	1200 psig (8.27 MPa)
	Maximum Chlorine Concentration:	< 0.1 PPM
	Maximum Operating Temperature:	113 °F (45 °C)
	pH Range, Continuous (Cleaning):	2-11 (1-13)*
	Maximum Feedwater Turbidity:	1.0 NTU
	Maximum Feedwater SDI (15 mins):	5.0
	Maximum Feed Flow:	75 GPM (17.0 m ³ /h)
	Minimum Ratio of Concentrate to Permeate Flow for any Element:	5:1
	Maximum Pressure Drop for Each Element:	10 psi

* The limitations shown here are for general use. For specific projects, operating at more conservative values may ensure the best performance and longest life of the membrane. See Hydranautics Technical Bulletins for more detail on operation limits, cleaning pH, and cleaning temperatures.

Test Conditions

The stated performance is initial (data taken after 30 minutes of operation), based on the following conditions:

32,000 ppm NaCl
 800 psi (5.5 MPa) Applied Pressure
 77 °F (25 °C) Operating Temperature
 10% Permeate Recovery
 6.5 - 7.0 pH Range



A, inches (mm)	B, inches (mm)	C, inches (mm)	Weight, lbs. (kg)
40.0 (1016)	7.89 (200)	1.125 (28.6)	36 (16.4)

Notice: Permeate flow for individual elements may vary + or - 15 percent. Membrane active area may vary +/-4%. All membrane elements are supplied with a brine seal, interconnector, and o-rings. Elements are vacuum sealed in a polyethylene bag containing less than 1.0% sodium meta-bisulfite solution, and then packaged in a cardboard box.

[†]When tested at standard test conditions with 5.0ppm Boron in feed solution.

Hydranautics believes the information and data contained herein to be accurate and useful. The information and data are offered in good faith, but without guarantee, as conditions and methods of use of our products are beyond our control. Hydranautics assumes no liability for results obtained or damages incurred through the application of the presented information and data. It is the user's responsibility to determine the appropriateness of Hydranautics' products for the user's specific end uses. 7/29/10

For information contact:

info@lenntech.com
 www.lenntech.com

Tel. +31-15-26.10.900
 Fax. +31-15-26.16.289



FILMTEC™ TW30HP-4641 Membranes
 FILMTEC 4.6" Tapwater RO Elements

Features

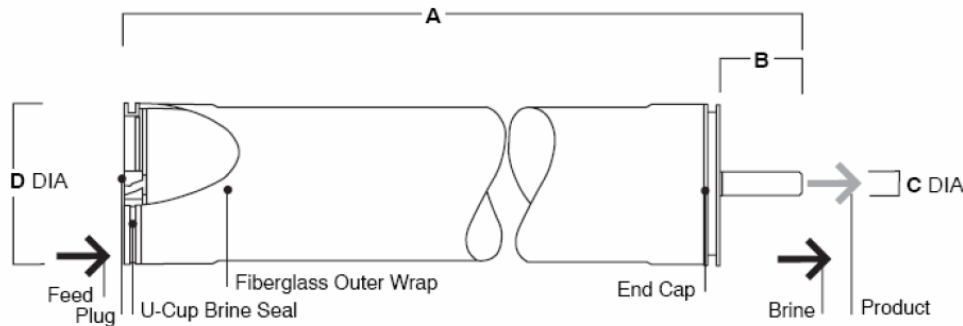
FILMTEC™ 4.6-inch diameter RO elements offer the highest quality water for hospitals, dialysis clinics and other medical applications, using the high performance TW30HP membrane which provides superior permeate flow and salt rejection. These elements are made with the same high quality materials of construction as our larger FILMTEC elements used in municipal and industrial systems. For added convenience during shipping, storage and loading, these elements are available as either wet or dry products.

Product Specifications

Product	Product Water Flow Rate			Applied Pressure psig (bar)	Stabilized Salt Rejection Cl- (%)
	(gpd)	(m ³ /d)	(l/h)		
TW30HP-4611	1,200	4.54	189	225 (15.5)	99.0
TW30HP-4619	1,450	5.49	229	225 (15.5)	99.0
TW30HP-4641	5,200	19.68	820	225 (15.5)	99.0

1. Permeate flow and salt rejection based on the following test conditions: 2,000 ppm NaCl, pressure specified above, 77°F (25°C), pH 8 and the following recovery rates: TW30HP-4611 - 5%, TW30HP-4619 - 8%, TW30HP-4641 - 15%.
2. Minimum salt rejection for individual element is 98.0%.
3. Flow rates for individual elements may vary +/-20%.
4. For the purpose of improvement, specifications may be updated periodically.

Figure 1



Product	Maximum Feed Flow Rate, gpm (m ³ /h)	Dimensions – Inches (mm)			
		A	B	C	D
TW30HP-4611	18 (4.1)	11.32 (287.53)	--	0.75 (19)	4.61 (117)
TW30HP-4619	18 (4.1)	19.20 (487.68)	--	0.75 (19)	4.61 (117)
TW30HP-4641	18 (4.1)	41.31 (1,049)	2.19 (56)	0.75 (19)	4.61 (117)

1. Refer to ROSA for multiple-element systems using the TW30HP-4641.
 2. Elements fit nominal 4.6-inch I.D. pressure vessels.
- 1 inch = 25.4 mm