

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE
L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

Ecole Nationale Polytechnique d'Alger



Département de Génie de l'Environnement

**Mémoire pour l'obtention du diplôme de master en
génie de l'environnement**

Thème

**Elaboration des membranes céramiques de
microfiltration**

Présenté par : BENAMOR Imane

Sous la direction de Mme S AROUA

Présenté(e) et Soutenu(e) publiquement le 10/10/2016

Devant le jury suivant :

Président :	A.CHERGUI	Professeur (ENP)
Encadreur :	S.AROUA	MCB (ENP)
Examinatrice :	L.DIDAOU	Professeur (ENP)

ENP (2016)

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE
L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

Ecole Nationale Polytechnique d'Alger



Département de Génie de l'Environnement

**Mémoire pour l'obtention du diplôme de master en
génie de l'environnement**

Thème

**Elaboration des membranes céramiques de
microfiltration**

Présenté par : BENAMOR Imane

Sous la direction de Mme S AROUA

Présenté(e) et Soutenu(e) le 10/10/2016

Devant le jury suivant :

Président :	A.CHERGUI	Professeur (ENP)
Encadreur :	S.AROUA	MCB (ENP)
Examinatrice :	L.DIDAOUI	Professeur (ENP)

ENP (2016)

ملخص

في هذه المذكرة نقدم دراسة مرجعية للأغشية والترشيح، ومختلف جوانب عمليات الترشيح الصناعي، إن تكنولوجيا الأغشية المتاحة تسمح بالفصل بين المركبات التي تتراوح في حجمها ما بين 1000 إلى 0,001 ميكروم ، أي من الجسيمات الكلية لأيونات المعادن. وتشمل هذه التقنيات الترشيح الدقيق، والترشيح الفائق الدقة حتى درجة النانومتر. يتطلب إعداد الداعم أولاً، تكييف مناسب للمواد الخام وتنسيق شكل عجينة السيراميك، يليها بعد ذلك التجفيف والتليد.

كلمات مفتاحية: الغشاء السيراميكي، غشاء أنبوبي، الترشيح الميكرومتر، الدعم الغشائي.

Abstract

In this manuscript we present a literature review on the filtration membranes and the various aspects of industrial membrane processes, the range of available membrane technology allows the separation of entities ranging in size from 1,000 to 0,001 μm that is to say, since macro-particles to metal ions. These technologies involve filtration, microfiltration, ultrafiltration and nanofiltration. Obtaining tubular ceramic microfiltration membranes is done by depositing the slurry on the membrane support according to "slip-casting" method. The elaboration of the membrane support requires appropriate conditioning of raw materials followed by a shaping of the paste, drying and sintering.

Keywords: ceramic membrane, tubular membrane, microfiltration, membrane support.


Résumé

Dans ce mémoire nous présentons une étude bibliographique sur les membranes de filtration et les différents aspects des procédés membranaires industrielles, La gamme des technologies membranaires disponible permet la séparation d'entités dont les tailles varient de 1000 à 0,001 μm c'est-à-dire depuis des macro-particules jusqu'aux ions métalliques. Ces technologies concernent la filtration, la microfiltration, l'ultrafiltration et la nano-filtration. L'obtention des membranes céramiques tubulaire de microfiltration se fait par le dépôt de la barbotine sur le support membranaire suivant la méthode « slip-casting ». L'élaboration du support nécessite tout d'abord un conditionnement adapté des matières premières et d'une mise en forme de la pâte céramique suivie d'un séchage et d'un frittage.

Mots clés: Membrane céramique, membrane tubulaire, microfiltration, support membranaire.



Remerciement



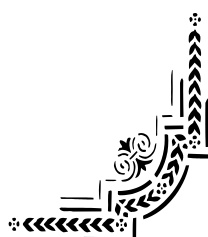
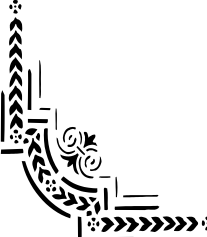
*Je remercie notre Dieu le tout Miséricordieux pour ses grâces à mon endroit,
qui m'ont fortifiées dans la persévérance pour mener à bien
ce modeste travail.*

*Je remercie infiniment mes chers parents de m'avoir offert tout
ce dont j'ai besoin pour être toujours à la hauteur et réussir dans ma vie.*

*Je remercie vivement Mme Sadjia AROUA, qui avec sa disponibilité
son savoir-faire, ses conseils, son guide, sa patience et tolérance
et sa gentillesse,
elle m'a permis de réaliser ce projet dans les meilleures
conditions.*

*Nous remercions vivement les membres du jury qui nous ont fait le
grand honneur pour la lecture de ce modeste mémoire et aussi d'avoir
accepté de juger notre travail.*

*Notre reconnaissance s'adresse à toutes les personnes qui, de près
ou de loin, ont généreusement contribués à l'élaboration de ce
mémoire.*



La liste des tableaux

Tableau n°	Titre	Page
Tableau 1	additifs utilisés en milieu aqueux ou organiques	29

La liste des figures

Figure n°	Titre	Page
Figure 1	Membrane sélective	09
Figure 2	Schéma de principe d'un procédé de séparation membranaire	10
Figure 3	Comparaison entre filtration classique (ou frontale) et filtration tangentielle	11
Figure 4	Situation des techniques de séparation par membranes en fonction de la taille des particules retenues	13
Figure 5	Détermination du seuil de coupure (Molecular Weight Cut-off) d'une membrane d'ultrafiltration	15
Figure 6	Représentation schématique des différentes structures membranaires (a) Membrane symétrique (b) Membrane asymétrique	19
Figure 7	Représentation schématique d'une membrane multicouche	20
Figure 8	Membrane à charge électrique	20
Figure 9	Schéma du module plan Ray-Flow	22
Figure 10	Schéma du module spiral	23
Figure 11	Module tubulaire en céramique	23
Figure 12	Module fibres creuses	24
Figure 13	Représentation schématique du phénomène de polarisation de concentration	25
Figure 14	Schéma de (a) l'extrudeuse, (b) de monotubes membranaires en alumine	30
Figure 15	Un diagramme schématique des principaux processus pour la préparation d'un support céramique	32
Figure 16	Etape de dépôt de la barbotine sur les supports céramiques ;(a) : Support avant dépôt et (b) : Support avec barbotine	33
Figure 17	Procédé de coulage d'une barbotine	34
Figure 18	Pilote de filtration tangentielle à l'échelle du laboratoire	36

La liste des abréviations

ATG : Analyse thermogravimétrique

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MF : Microfiltration

NF : Nanofiltration

OI : Osmose Inverse

TR : Taux de Rejet

UF : Ultrafiltration

Table des matières

ملخص

Abstract

Résumé

Remerciement

Liste des tableaux

Liste des Figures

Liste des abréviations

Table des matières.....06

Introduction générale 08

Première partie : Généralités sur les procédés membranaires.....09

1	Définition de la membrane	10
2	La technologie de la filtration.....	10
3	Principe de fonctionnement.....	11
4	Procédés de séparation membranaire	12
4.1	Osiose inverse	13
4.2	Nanofiltration	13
4.3	Ultrafiltration	14
4.4	Microfiltration	15
5	Caractéristiques des membranes.....	15
5.1	Seuil de coupure	15
5.2	Sélectivité	16
5.3	Perméabilité	16
5.4	Résistivité	17
6	Classification des membranes.....	17
6.1	Matériaux membranaires	17
6.2	Classification d'après Leur porosité	19
6.3	Classification d'après la morphologie	19
6.4	Classification d'après la géométrie des modules.....	20
7	Polarisation de la concentration.....	26

Deuxième partie : Elaboration de la membrane céramique tubulaire de microfiltration.....		27
1	Les membranes céramiques	28
2	Procédé d'élaboration du support céramique	28
2.1	Conditionnement des matières premières	28
2.2	Mélange et malaxage	31
2.3	Vieillessement de la pâte	31
2.4	Extrusion	31
2.5	Séchage	32
2.6	Frittage	32
2.7	Caractérisation	33
3	Elaboration de la membrane de microfiltration	34
3.1	Principe	34
3.2	Composition de la barbotine	36
3.3	Caractérisation de la barbotine	36
4	Tests de filtration	36
Conclusion générale		38
Références bibliographiques.....		39

Introduction générale

L'accroissement des activités industrielles engendre l'émission dans le milieu naturel de divers effluents toxiques qui présentent un danger pour l'écosystème. Par conséquent, leur élimination est devenue une priorité et constitue actuellement un enjeu et une préoccupation majeure pour les scientifiques. Les techniques séparatives conventionnelles telles que la distillation, la filtration et l'extraction par solvant, se sont récemment enrichies d'un groupe de procédés qui, comme élément principal, utilisent les membranes [1].

Les procédés membranaires font partie des nouvelles technologies qui peuvent jouer un rôle environnemental important. Ces procédés permettent la production d'eau destinée soit à la consommation humaine (dessalement de l'eau) soit aux industries (réutilisation de l'eau) qui consomment de l'eau de pureté contrôlée dans leur chaîne de production (industries agroalimentaires, industrie pharmaceutique, etc.). L'utilisation des techniques membranaires connaît une croissance rapide, en raison notamment de la multiplication des domaines d'application. Ce développement devrait s'amplifier encore, du fait de l'émergence des problématiques liées à la préservation de la ressource (production durable), de l'environnement (dépollution des effluents industriels) et grâce aux performances énergétiques et technico-économiques de ces nouveaux procédés de séparation.[2]

Les techniques membranaires sont utilisées dans de nombreuses applications, notamment dans le traitement des eaux [3]. Actuellement, l'utilisation des membranes organiques est plus développée, mais les membranes en céramique présentent un certain nombre d'avantage, telle qu'une meilleure résistance mécanique, thermique et chimique [4].

Dans ce mémoire nous présentons une partie bibliographique qui porte sur les différents aspects des procédés membranaires, à savoir leurs classifications, leurs principes de mise en œuvre et les différentes configurations des modules membranaires et une deuxième partie relative à l'élaboration des membranes céramiques tubulaires à l'échelle de laboratoire. Un détail sur l'élaboration du support est suivi de celui du dépôt de la membrane par la méthode sleep casting.

Première partie :

Généralités sur les procédés membranaires

1- Définition de la membrane:

La membrane est définie comme une barrière séparant deux compartiments et permettant le passage préférentiel d'au moins une espèce parmi les autres sous l'action d'une force de transfert chimique (concentration ...) ou physique (pression). En général, les constituants qui sont plus petits que les pores de la membrane sont capables de passer à travers sous l'effet d'une pression appliquée tandis que les substances et les molécules de taille plus importante sont retenues.

2- La technologie de la filtration :

La technologie de la filtration sur membrane peut être appliquée pour la séparation fluide / fluide ou particules / fluide en vue de récupérer les espèces valorisables (eau, lactose, sels minéraux...). Les membranes ont des structures poreuses ou denses permettant de laisser passer de manière sélective les composants d'une solution sous l'action d'une différence de pression entre l'amont et l'aval de la membrane. Deux fractions sont obtenues : le rétentat, en amont de la membrane, qui contient les éléments retenus par la membrane, et le perméat, en aval, qui contient les éléments qui ont traversé la membrane.(Figure 1)[5]

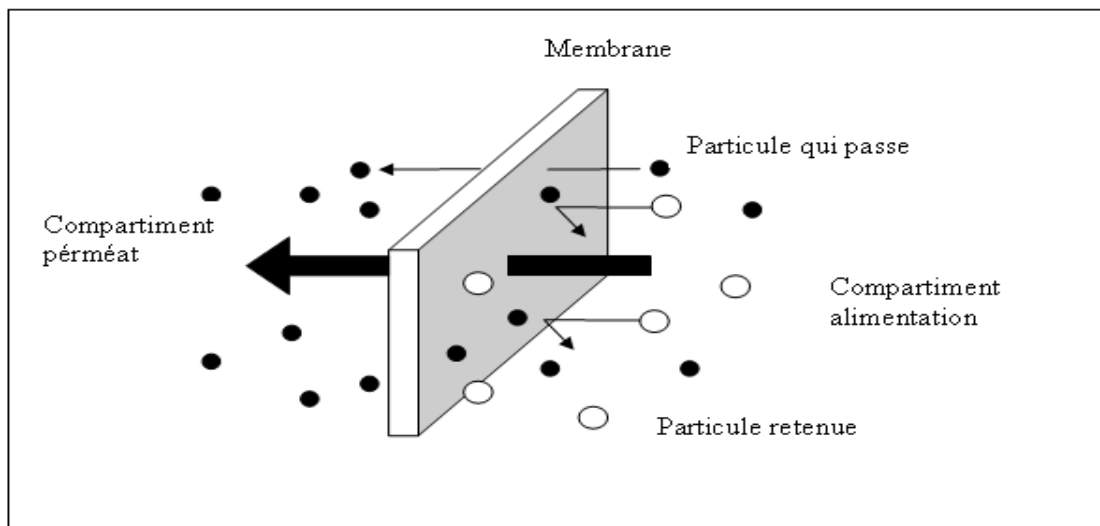


Figure 1 : Membrane sélective [5].

Les performances d'une membrane sont définies par sa sélectivité et sa perméabilité. Les membranes utilisées dans les procédés de séparation membranaire sont caractérisées par le diamètre des particules ou la masse molaire d'une molécule qui est retenue par la membrane. Les composés ayant une masse molaire supérieure au seuil de coupure de la membrane sont retenus à plus de 90 % par la membrane.

3- Principe de fonctionnement

La membrane agit comme un filtre très spécifique qui laisse passer l'eau, tandis qu'elle retient les solides en suspension et d'autres substances.

Il y a plusieurs méthodes pour permettre aux substances de pénétrer la membrane. Il ya par exemple l'application de hautes pressions, le maintien d'un gradient de concentration des deux côtés de la membrane et l'introduction d'un potentiel électrique.

Selon les applications visées, il existe différentes façons d'agencer les membranes (membrane plane, spiralée, tubulaire, fibres creuses) et différents matériaux membranaires (polymères, céramiques, carbone, métaux, verre, etc. Dans la plupart des cas, la solution à traiter (débit Q_A) se divise au niveau de la membrane en deux parties de concentrations différentes (figure 2) :[5]

- une partie qui passe à travers la membrane appelée perméat (débit Q_P) ;
- une partie qui ne passe pas à travers la membrane, appelée concentrât ou rétentat (débit Q_R), et où se concentrent les molécules ou particules retenues par la membrane.

Le flux valorisé est, selon le cas, le perméat (deminéralisation des eaux) ou le concentrât (extraction des protéines du lactosérum ; concentration de jus de fruits...).

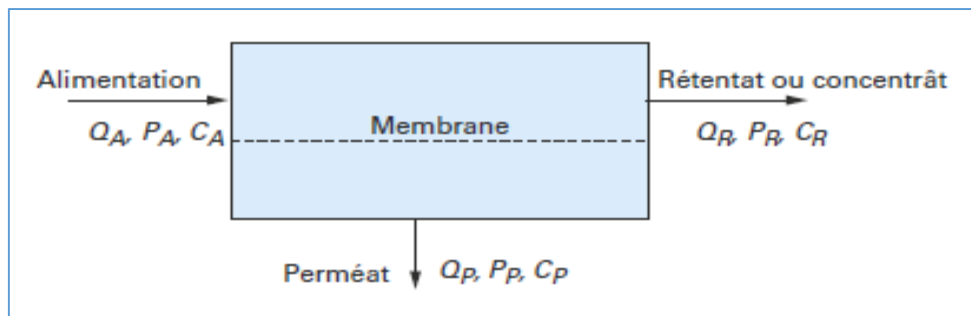


Figure 2 : Schéma de principe d'un procédé de séparation membranaire [4]

La pression transmembranaire ΔP représente la force agissante de l'opération qui détermine la productivité (flux de perméation J) mais aussi la sélectivité (taux de rejet TR) du procédé.

Écoulement frontal – Écoulement tangentiel

Lors d'une filtration classique, la suspension à traiter est amenée perpendiculairement au média filtrant : on parle alors de filtration frontale correspondant sur la figure 2 à un débit de concentrât Q_R nul. Dans ce mode de fonctionnement, une accumulation de matières se produit au fur et à mesure de l'opération, ce qui diminue le débit de filtration (figure 3a).

Dans le cas de nombreuses techniques séparatives à membranes, l'écoulement du fluide à filtrer est continu et tangentiel comme illustré sur la figure 3b. L'objectif de l'écoulement tangentiel est de limiter l'accumulation continue des espèces (particules, molécules, ions) retenues sur la membrane.

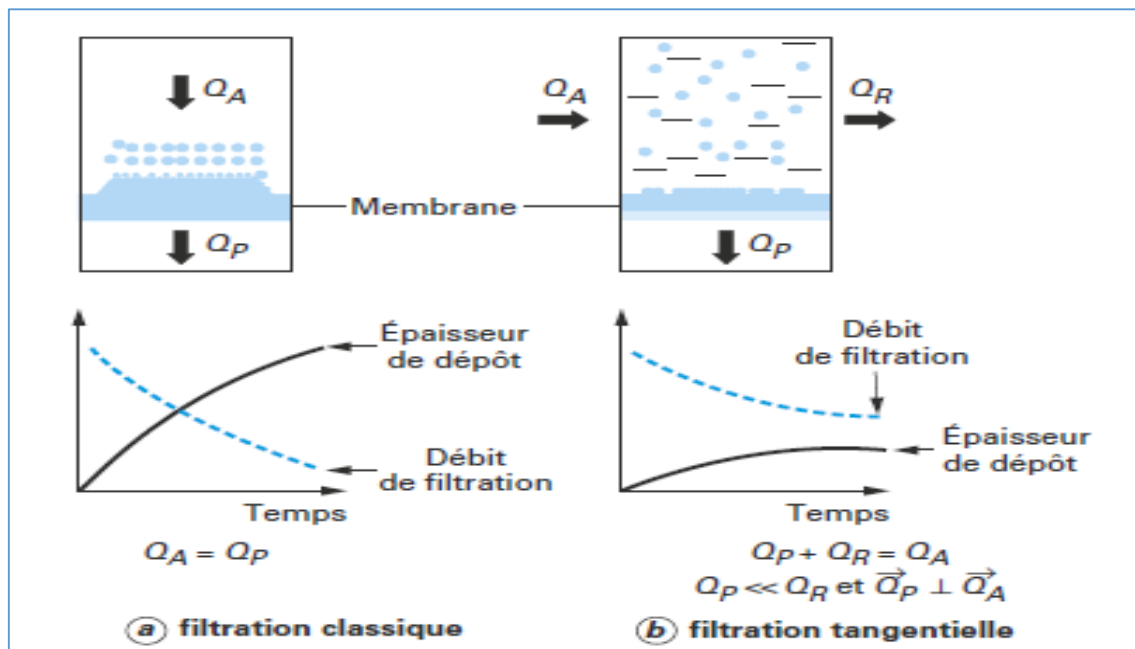


Figure 3 : Comparaison entre filtration classique (ou frontale) et filtration tangentielle[4]

4- Procédés de séparation membranaire

Osmose inverse, nanofiltration, ultrafiltration, microfiltration tangentielle se définissent comme des procédés de séparation en phase liquide par perméation à travers des membranes perméatives sous l'action d'un gradient de pression. Rappelons qu'une membrane perméative est une barrière 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.

Ces procédés utilisent des membranes dont les diamètres de pores diminuent progressivement quand on passe de la microfiltration à l'ultrafiltration, puis à la nanofiltration (figure 4). On parle alors de filtration membranaire.

Dans le cas de l'osmose inverse, la membrane utilisée n'est pas microporeuse mais dense c'est-à-dire qu'elle est sans porosité apparente et que sa sélectivité résulte d'un mécanisme de solubilisation- diffusion.[7]

4.1- Osmose inverse

L'osmose inverse OI utilise des membranes denses qui laissent passer le solvant (eau dans la plupart des cas) et arrêtent à peu près tous les solutés, y compris les sels. Cette technique est typiquement utilisée :

- pour la déminéralisation des eaux (dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres, production d'eau ultrapure) ;
- pour la concentration de solutions (concentration de jus de fruits par exemple).[7][8]

4.2- Nanofiltration

Nanofiltration NF est le terme utilisé pour désigner une technique séparative à membranes permettant la rétention de composés ayant une taille en solution voisine de celle du nanomètre (soit 10 Å), d'où son nom. Elle se situe entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration.

Les sels ionisés monovalents et les composés organiques non ionisés de masse molaire inférieure à environ 300 g/mol ne sont en général pas retenus par ce type de membrane. Au contraire, les sels ionisés multivalents (calcium, magnésium, aluminium, sulfates...) et les composés organiques non ionisés, de masse molaire supérieure à environ 300 g/mol sont fortement retenus.

Les mécanismes de transfert sont intermédiaires entre ceux de l'osmose inverse et ceux de l'ultrafiltration.

Les applications possibles sont nombreuses :

- déminéralisation sélective (adoucissement des eaux) ;
- concentration de composés organiques de faible masse molaire (antibiotiques).[9]

4.3- Ultrafiltration

Cette technique (UF) utilise des membranes microporeuses dont les diamètres de pores sont compris entre 1 et 100 nm. De telles membranes laissent passer les petites molécules (eau, sels) et arrêtent les molécules de masse molaire élevée (polymères, protéines, colloïdes). Les applications industrielles (Dossier Osmose inverse et ultrafiltration. Technologie et applications [J 2 796]) en sont aujourd'hui multiples :

- concentration de solutions macromoléculaires (protéines, polysaccharides, polymères variés) ;
- élimination de macrosolutés présents dans les effluents ou dans l'eau à usage domestique, industriel (électronique) ou médical ;
- clarification de moût de fermentation pour l'extraction de produits actifs pharmaceutiques.[8][9]

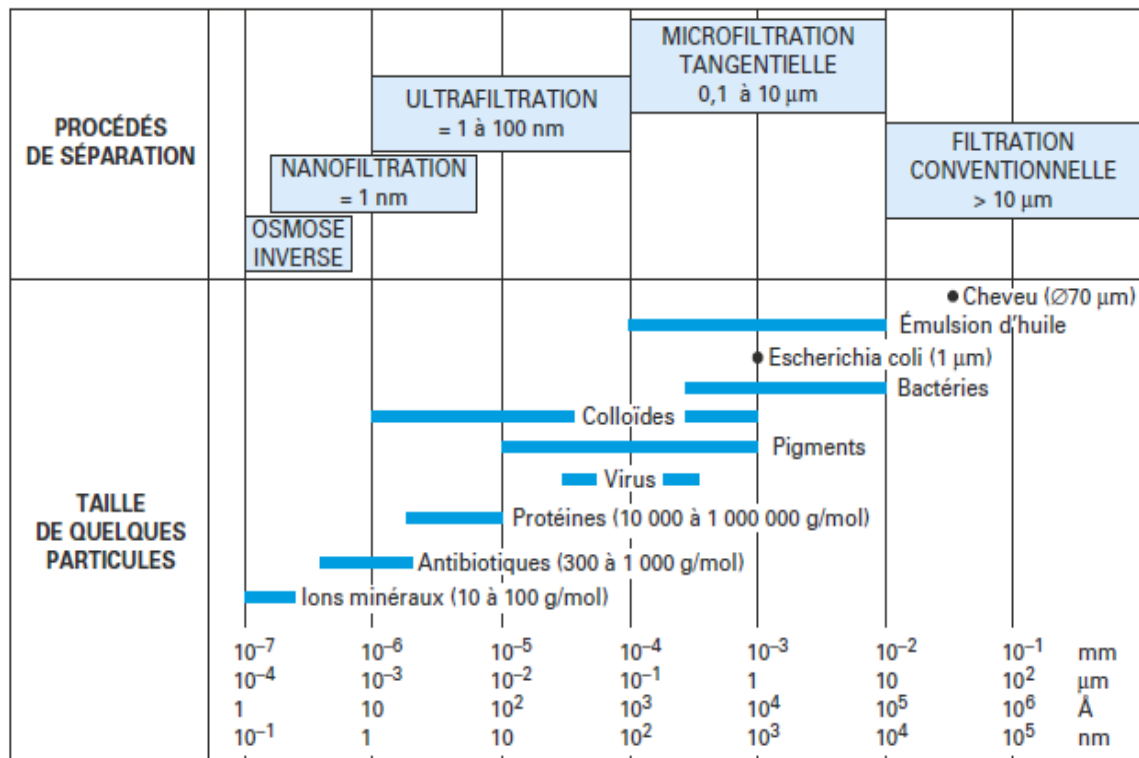


Figure 4 : Situation des techniques de séparation par membranes en fonction de la taille des particules retenues[4]

4.4- Microfiltration

La microfiltration (MF) tangentielle peut être définie comme un procédé de séparation solide-liquide qui met en œuvre des membranes dont les diamètres de pores sont compris entre 0,1 et 10 μm . Ce procédé permet donc la rétention des particules en suspension, des bactéries et indirectement des colloïdes et de certains ions après fixation de ces derniers sur des plus grosses particules obtenues par complexation, précipitation ou floculation.

Bien que, du point de vue théorique, la différence entre ultrafiltration et microfiltration tangentielle soit très nette (l'ultrafiltration fonctionnant en phase liquide homogène et la microfiltration ayant pour objectif une séparation solide-liquide), du point de vue technologique, les deux techniques peuvent se recouper. Ainsi, pour minimiser les phénomènes de colmatage et éviter que des particules solides pénètrent dans les pores des membranes, on a souvent intérêt à utiliser des membranes d'ultrafiltration pour effectuer une opération de microfiltration. Inversement, une membrane de microfiltration peut se comporter comme une membrane d'ultrafiltration (1 à 100 nm) voire de nanofiltration (< 1 nm) par suite de la formation en cours de fonctionnement d'une couche de gel à porosité très fine (membrane dynamique). [8][9]

5- Caractéristiques des membranes

5.1- Seuil de coupure

En pratique, les membranes sont souvent exprimées par leur seuil de coupure (SC), C'est la masse molaire du plus petit composé modèle retenu à 90% par la membrane. Il s'exprime en Daltons (1Da = 1 g/mol). Plus le seuil de coupure est faible, plus la membrane peut retenir des petites molécules ou des substances colloïdales. (Figure 5)

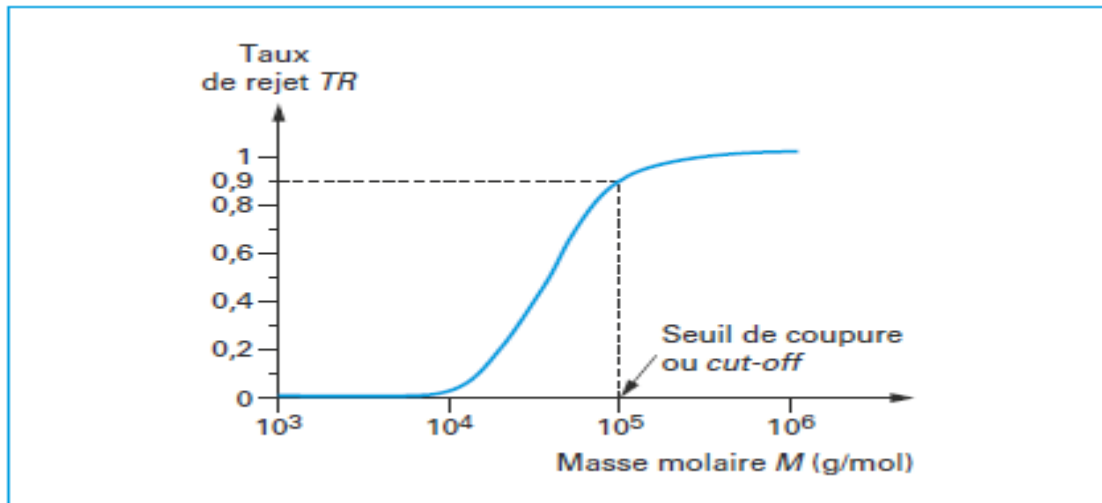


Figure 5 : Détermination du seuil de coupure (Molecular Weight Cut-off) d'une membrane d'ultrafiltration.[9]

5.2- Sélectivité

La sélectivité (TR) d'une membrane 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, Elle s'exprime par le taux de rétention ou facteur de sélectivité TR

$$TR = 1 - \frac{C_o}{C_p} \quad (1)$$

Avec C_o et C_p correspondent à la concentration de l'espèce à retenir dans la solution et la concentration de la même espèce dans le perméat, respectivement. Lorsque TR est nul, le soluté n'est pas retenu et lorsque $TR = 100$, le soluté est entièrement retenu.[10][11]

5.3- Perméabilité

La perméabilité (A) d'une membrane fraction de liquide qui traverse la membrane est une caractéristique intrinsèque de la membrane qui dépend de sa structure. De façon pratique, la perméabilité peut être définie comme étant le rapport entre le flux de perméat (JP) et la différence de pression transmembranaire effective (ΔP_m) :

$$A = \frac{J_p}{\Delta P_m} \quad (2)$$

La densité de flux de perméat (appelée aussi de perméation) est un débit de perméation unitaire, c'est-à-dire, le rapport entre le débit volumétrique de perméation (QP) et la surface effective de la membrane (S) :[12]

$$J_p = \frac{Q_p}{S} \quad (3)$$

5.4- Résistivité

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

$$R_m = \frac{1}{A} = \frac{S\Delta P}{Q_p} \quad (4)$$

En supposant que les pores d'une membrane sont cylindrique et rectilignes, la loi de Poiseuille permet d'exprimer la résistance d'une membrane comme :

$$R_m = \frac{8e_m}{n_p \pi r_p^4} \quad (5)$$

Où e_m , n_p et r_p correspondent à l'épaisseur de la couche active de la membrane, le nombre de pores par unité de surface et est le rayon des pores, respectivement.[13]

6- Classification des membranes

6.1- Matériaux membranaires

Les membranes utilisées dans les procédés de filtration peuvent être de natures organiques, minérales ou hybrides, homogènes ou plus généralement composites. Les membranes organiques sont fabriquées à base de polymères tels que le polyamide, la polysulphone, la polyéthersulphone... tandis que les membranes inorganiques sont

constituées de matériaux céramiques tels que l'alumine, le dioxyde de titane ou la zircone. Historiquement, les membranes organiques furent les premières à être synthétisées [14].

➤ **Les membranes minérales (ou inorganique).**

Ces membranes présentent une structure à la fois composite et asymétrique : elles sont composées d'un support macroporeux à base d'alumine ou de carbone sur lequel sont déposées un nombre variable de couches d'oxydes minéraux (aluminium, ZrO₂, TiO₂...).

Le rôle de ces couches filtrantes de faible épaisseur est d'assurer la séparation des solutés grâce à un rayon de pore adapté, alors que le support assure la résistance mécanique. Ces membranes peuvent travailler dans des conditions plus sévères que les membranes organiques grâce à leur résistance mécanique, chimique et thermique [16] [17] (jusqu'à P=40 bar, T=120°C et pH=1- 14. Ceci justifie leur utilisation dans des applications mettant en jeu des milieux "agressifs" et/ou non aqueux [18]. D'une manière générale les membranes minérales sont essentiellement sous forme tubulaire. Elles présentent l'avantage d'une bonne résistance chimique, mais l'inconvénient majeur d'une faible compacité (surface filtrante par rapport au volume occupé).[14]

➤ **Les membranes organiques.**

Elles sont fabriquées à base d'acétate de cellulose [19] ou à partir de polymères de synthèse. Parmi les polymères les plus utilisés, on rencontre entre autres, les polysulfones, les polyamides aromatiques, les polyimides, les polyethersulfones, les polycarbonates, ainsi que des polymères fluorés [16] possédant principalement une structure asymétrique. Le plus souvent un premier polymère présentant une structure macroporeuse est utilisé comme support (polyester, ...) et un second polymère forme la couche active de la membrane.

La gamme de polymères disponibles permet d'avoir un éventail varié d'applications (on choisit un polymère selon ses propriétés pour répondre à un problème donné). Les membranes organiques sont les plus utilisées malgré leurs résistances thermiques et chimiques relativement limitées car elles sont nettement moins chères que les membranes minérales.

Elles ont ainsi permis d'étendre la technologie de la filtration membranaire à différents secteurs industriels et par conséquent d'augmenter significativement le nombre des applications des procédés membranaires.[14]

6.2- Classification d'après Leur porosité

La porosité d'une membrane est définie comme le rapport du volume des espaces vides sur le volume total de la matrice.

➤ Membranes poreuses :

Selon le type de membranes, le diamètre moyen des pores peut varier du nanomètre jusqu'à quelques dizaines de micromètres. L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) distingue trois catégories de pores

- i. Micropores pour des diamètres inférieurs à 2 nm
- ii. Mésopores pour des diamètres compris entre 2 et 50 nm
- iii. Macropores pour des diamètres supérieurs à 50 nm

➤ Membranes denses :

Cette membrane consiste en un film dense à travers lequel le perméat est transporté par diffusion sous l'effet d'une force de pression, de concentration ou de gradient de potentiel électrique. La séparation des composés d'un mélange est directement reliée à leur diffusivité et leur solubilité à travers la membrane.

Ainsi, une membrane dense peut séparer des composés de taille voisine si leur solubilité (concentration dans la membrane) diffère. [15]

6.3- Classification d'après la morphologie

Les membranes peuvent être classées en fonction de leur structure :

➤ Membranes asymétriques (ou anisotropes) :

Dont la structure varie d'une couche à l'autre (Figure 6.b). 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).

Toutes les membranes de nano filtration disponibles sur le marché possèdent une structure asymétrique car celle-ci permet l'obtention de flux volumiques plus importants par rapport à une structure symétrique.[15]

➤ **Membranes à structure symétrique (ou isotropes) :**

Dont la structure est homogène sur toute l'épaisseur (Figure 2.a) sont composées d'un même matériau ayant une porosité sensiblement uniforme dans toute l'épaisseur. Elles peuvent être denses ou poreuses. Dans ce cas la membrane, dans toute son épaisseur, forme la couche sélective.

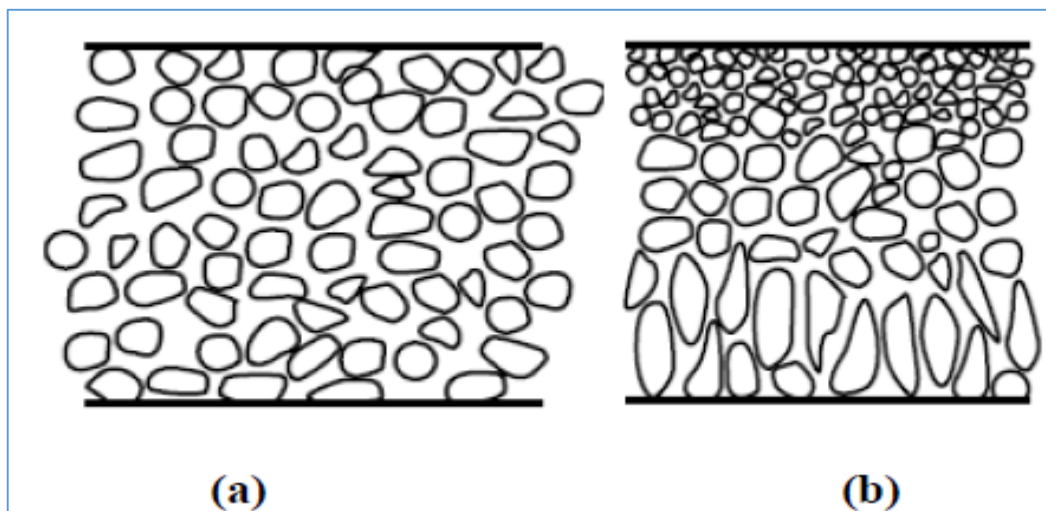


Figure 6 : Représentation schématique des différentes structures membranaires
(a) Membrane symétrique (b) Membrane asymétrique [8].

Une membrane asymétrique est en général constituée d'une couche support macroporeuse (assurant une bonne résistance mécanique) et d'une couche active (régissant les propriétés de rétention) entre lesquelles s'insèrent une ou plusieurs couches intermédiaires dont le rôle est de permettre le dépôt de la couche active et sa tenue en pression (Figure 7).

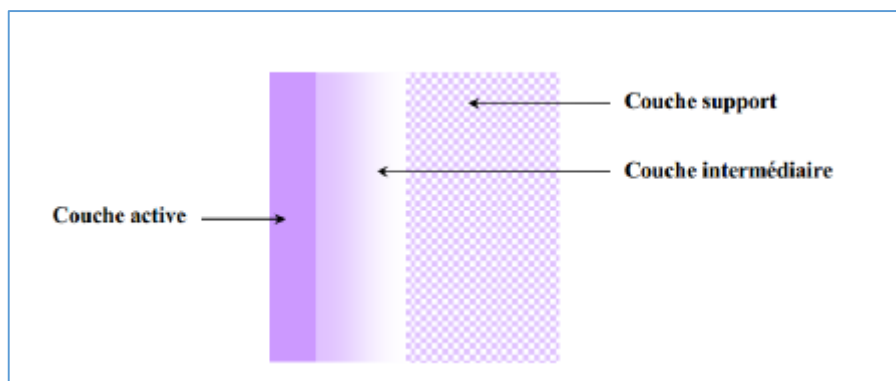


Figure 7: Représentation schématique d'une membrane multicouche.[4]

➤ **Membranes à charge électrique :**

Ces membranes peuvent être denses ou poreuses. Les parois des pores sont chargées d'ions positifs ou négatifs ; d'où la séparation avec ces membranes est basée principalement sur la répulsion d'ion de même charge, mais aussi par la taille des pores. (Figure 8)

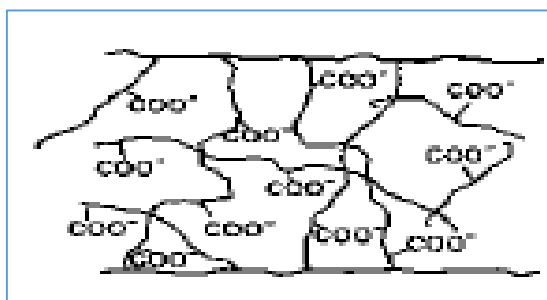


Figure 8: Membrane à charge électrique[7]

6.4- Classification d'après la géométrie des modules

Afin d'être utilisées à l'échelle industrielle ou au laboratoire, les membranes doivent être montées dans des supports appelés modules.

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). Dans un procédé de séparation membranaire, la surface de filtration est organisée en modules qui peuvent être de différentes géométries :

- Module plan
- Module spiralé
- Module tubulaire
- Fibre creuse

Leur utilisation est fonction de leur application, de leur facilité de montage et de nettoyage, de la maintenance.[15]

➤ **Module plan.**

Cette configuration dérivée des filtres-presses est constituée d'un empilement de membranes sous forme de feuilles. Les membranes sont disposées parallèlement les unes aux autres et sont séparées par des grilles ou support .Le module plan est un assemblage de type filtre-presse.

Dans le cas du module Ray-Flow la membrane est disposée à plat sur un support permettant l'écoulement et la collecte du perméat. L'écoulement de l'alimentation est tangentiel à la membrane et l'épaisseur de la veine liquide est assurée par l'épaisseur du joint qui rend étanche le montage (Figure 9). Ce type de module est peu compact, mais facilement démontable pour le changement d'une ou plusieurs membranes.

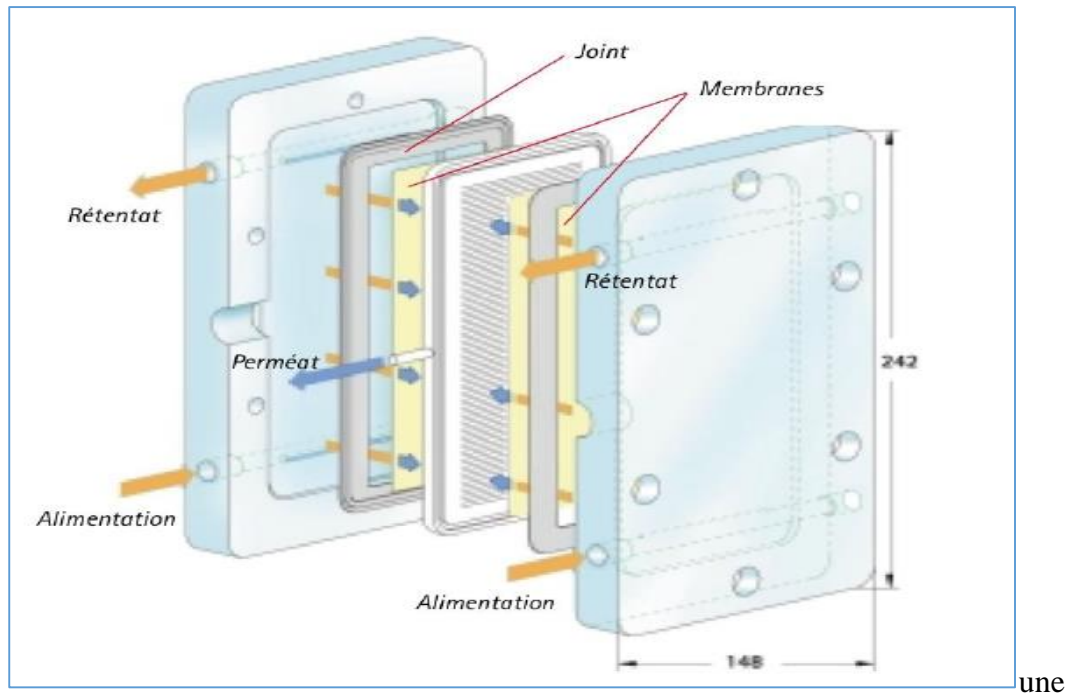


Figure 9 : Schéma du module plan Ray-Flow[14]

➤ **Module spiral.**

C'est un module particulier de membranes planes qui sont enroulées autour d'un axe creux collecteur de perméat. L'ensemble est introduit dans une enveloppe cylindrique dont les sections donnent accès à l'entrée de l'alimentation et à la sortie du rétentat. Le module spiral est composé de membranes planes collées dos à dos renfermant un espaceur perméat assurant l'écoulement du perméat dans le tube collecteur qui constitue l'axe central de la membrane.

Du côté rétentat, les membranes sont séparées par des espaceurs qui jouent le rôle de promoteur de turbulence et sont enroulées autour du tube collecteur (Figure 10). Un grillage extérieur maintient l'ensemble enroulé. Le nombre de membranes collées dos à dos varie suivant les tailles des modules et des fabricants. Un module spiral est beaucoup plus compact qu'un module plan. Ce type de module sera décrit en détail dans le chapitre matériels et méthodes.

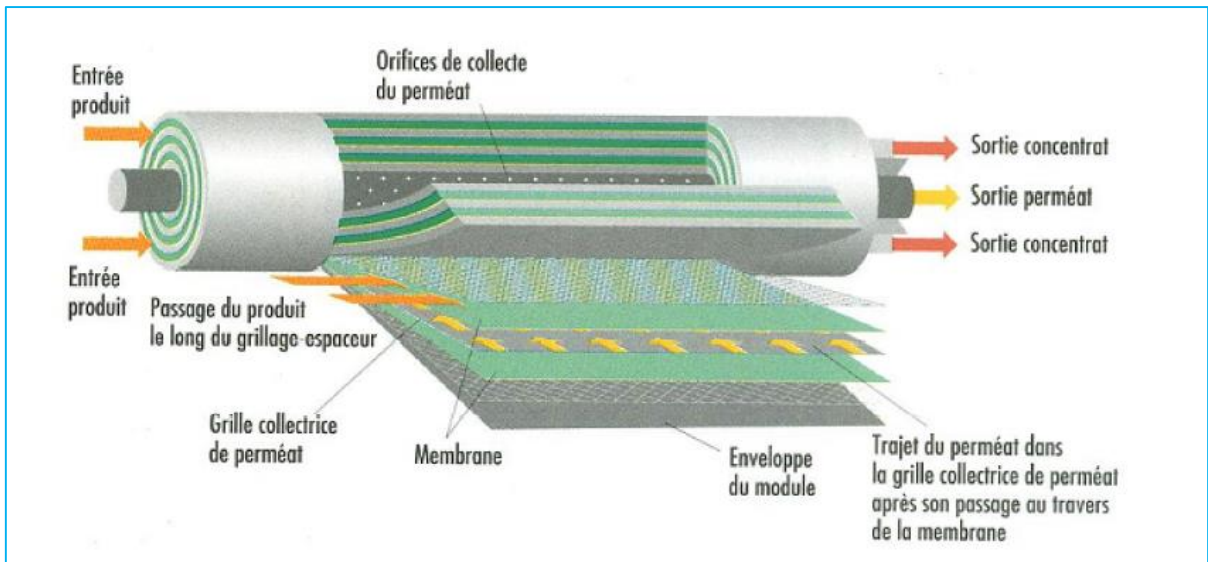


Figure 10 : Schéma du module spirale.

➤ **Modules tubulaires.**

Ils sont constitués d'une ou plusieurs membranes inorganiques ou organiques de forme tubulaire, ayant des diamètres internes entre 4 et 25 mm. Plusieurs tubes individuels peuvent être placés dans un module. Le module multicanaux fait d'assemblage de tubes parallèles dans une même matrice représente la forme optimisée actuelle (Figure 11).



Figure 11 : Module tubulaire en céramique[14]

➤ **Modules fibres creuses.**

Ils contiennent plusieurs milliers de fibres dont le diamètre est de l'ordre de 1 mm. Les faisceaux ainsi obtenus sont encollés aux extrémités de façon à assurer l'étanchéité entre le compartiment (perméat) et l'alimentation. L'alimentation peut se faire à l'intérieur (interne-externe) ou à l'extérieur (externe-interne) des fibres creuses, selon que la peau active est à l'intérieur ou à l'extérieur de la fibre creuse. Les membranes sont composées de différentes couches : un support et une sous-couche poreuse qui assurent la résistance mécanique de la membrane, et à la surface une peau active qui détermine les propriétés de la membrane (flux, sélectivité). La composition de la sous-couche et la composition de la peau active peuvent être différentes (Figure 12).[15]



Figure 12 : Module fibres creuses

7- Polarisation de la concentration

La couche de polarisation de la concentration est formée de solutés (cations mono et divalents) et colloïdes accumulés dans la couche limite de concentration située entre la surface de la membrane et la masse du fluide à filtrer (cœur de l'écoulement). Cette couche est l'effet d'un état d'équilibre qui se forme entre l'écoulement par convection vers la membrane et le rétro-transport dû aux différents processus. (Figure 13)

Pour les espèces retenues par la membrane, la concentration à la surface de la membrane est donc plus élevée que dans le cœur de l'écoulement. Plus le flux de perméation est élevé par rapport à la vitesse de rétro-transport vers le cœur de l'écoulement, et plus la concentration à la surface de la membrane est élevée. Le balayage de la surface de la membrane accélère le rétro-transport et réduit donc la concentration à la surface de la membrane.

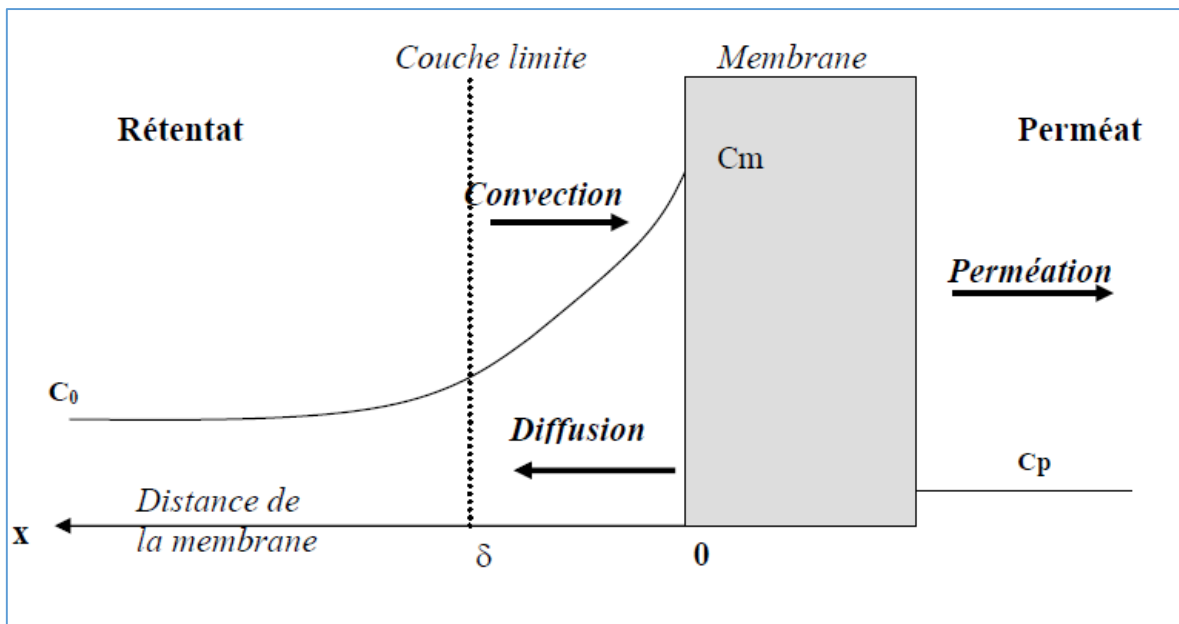


Figure 13 : Représentation schématique du phénomène de polarisation de concentration, avec C_0 et C_p les concentrations respectives du soluté au sein de la solution d'alimentation et dans le perméat et l'épaisseur de la couche limite δ [15].

Deuxième partie :

**Elaboration de la membrane céramique
tubulaire de microfiltration**

1- Les membranes céramiques:

Une membrane céramique est une membrane artificielle fabriquée avec des matières inorganiques non métalliques, La majorité des membranes céramiques sont composées d'oxydes métalliques tels que l'alumine (Al_2O_3), le dioxyde de titane (TiO_2) ou le dioxyde de zirconium (ZrO_2) [16].

Les membranes céramiques peuvent être produites à haute température ou à température ambiante.

- À hautes températures, le procédé de frittage est le plus utilisé, il consiste à réaliser un dépôt sous pression et à chauffer les matériaux dans des autoclaves.
- À température ambiante, le procédé utilisé est le procédé sol-gel.

Nous nous intéressons à l'élaboration d'un support céramique asymétrique présentant une structure tubulaire macroporeuse. Le support poreux est obtenu par extrusion d'une pâte plastique, fritté par la suite.

2- Procédé d'élaboration du support céramique :

L'élaboration des pièces céramiques nécessite tout d'abord un conditionnement adapté de la poudre suivie d'une mise en forme de la pâte. Ces deux premières étapes de l'élaboration des céramiques techniques seront abordées d'un point de vue théorique dans cette partie.

2.1- Conditionnement des matières premières :

Outre la nature et les propriétés intrinsèques du composé céramique, ses caractéristiques granulométriques influenceront les caractéristiques finales du support, et en particulier la porosité de la pièce obtenue, de telle façon que le diamètre médian des pores diminuant lorsque la taille des grains diminue. Il n'existe pas de règle générale dictant le choix de la granulométrie du composé minéral en fonction de la porosité recherchée, celle-ci étant aussi fortement influencée par la quantité d'ajouts temporaires ainsi que par le traitement thermique final.[17]

2.1.1- Le solvant :

Le choix initial du solvant détermine souvent la famille d'additifs organiques utilisés, en fonction de leur compatibilité avec le milieu aqueux ou non aqueux. L'eau est le solvant le plus utilisé pour des questions de coût et de sécurité [17]. Elle présente cependant certains désavantages par rapport à des solvants organiques :

- Sa vitesse d'évaporation est plus faible,
- Le séchage des pièces est plus long et nécessite plus d'énergie,
- La forme des liaisons hydrogènes et d'hydratation des particules céramiques peut conduire à des viscosités trop élevées des barbotines.

L'état plastique d'une pâte est généralement caractérisé par un taux d'humidité compris entre 19 et 25% [17]. Cette teneur en eau agit sur le pouvoir mouillant de la solution solvant-liant.

2.1.2- Additifs organiques :

Le choix des additifs organiques à incorporer est primordial : ils régissent le façonnage, la solidité à cru et la qualité des pièces céramiques. La quantité d'ajouts au sein de la pâte céramique est très importante. Si elle est trop faible, la solidité et la plasticité sont insuffisantes, alors qu'en excès ces additifs conduisent à l'obtention d'une pâte trop fluide, nuisant ainsi la mise en forme de la pièce. Ce seuil varie de 15 à 20% d'ajouts selon les composés céramiques [18]. La plupart des additifs organiques ont plusieurs fonctions, par exemple certains dispersants sont aussi des lubrifiants et les liants sont souvent des plastifiants. Les ajouts sont :

Les dispersants :

Ces composés sont des défloculants, ils limitent l'agglomération des particules et permettent de conserver un mélange poudre/ solvant de viscosité modérée.

Les liants :

Ils ont la propriété d'assurer la tenue mécanique de la pièce à cru et même lors du traitement thermique ils continuent à assurer la tenue mécanique de la pièce avant le début du frittage.

Les plastifiants :

Ils assurent à la pâte de bonnes capacités de déformation et permettent de limiter la fragilité des pièces à cru.

Les Lubrifiants :

Leurs rôle est important lors de l'extrusion, car ils permettent une meilleure compaction de la pâte en favorisant les glissements inter-particules lors de la mise en forme.

Les agents de porosité :

Lorsqu'une forte porosité finale est recherchée, les agents de porosité permettent à la pâte de conserver un certain volume poreux lors du traitement thermique. Tous les additifs organiques peuvent être utilisés comme agent de porosité. L'amidon est l'additif le plus utilisé. Le tableau représente quelques additifs utilisés en milieu aqueux ou organiques.

Tableau 1 : additifs utilisés en milieu aqueux ou organiques.[17][18]

Fonction	Composé milieu aqueux	Composé milieux organiques	Avantages
Solvant	Eau	Toluène+Ethanol Trichloro éthane	Sécurité Economique Séchage rapide
Dispersant	Amidon ou ces dérivés Hydroxyethyl Cellulose	Polyvinyl butyrol Emulsions d'acrylate	Très économique Gélification à chaud Tenue mécanique Calcination aisée
Plastifiant	Ethylène glycol Glycérine Polyéthylène glycol	Polyéthylène glycol Octyl phtalate	Economique Tenue mécanique Economique Agent de démontage
Lubrifiant	Emulsions de cire Stéarate d'amidon Acides gras		Economique Homogénéité Tenue mécanique

2.2- Mélange et malaxage :

La mise en forme d'une poudre céramique non plastique nécessite, comme nous venons de le voir, l'introduction de divers composés organiques et minéraux qui donneront en présence d'eau une pâte plastique. Il est donc indispensable de mélanger intimement les différentes poudres. Ce qui est réalisé en introduisant les différentes poudres dans un mélangeur à socs de charrue.

Ensuite le mélangeur des poudres est transféré dans un batteur-mélangeur à mouvement planétaire, dans lequel on ajoute l'eau aux poudres afin d'effectuer le malaxage qui donnera la pâte désirée. Le temps de malaxage a une importance : s'il est trop long la viscosité de la pâte va chuter rendant la mise en forme impossible.

2.3- Vieillissement de la pâte :

Après malaxage, la pâte doit reposer un certain temps dans enceinte étanche (pour conserver l'eau) afin d'atteindre une parfaite homogénéité. Cette homogénéité est obtenue par migration de l'eau et des ajouts au sein de la pâte, à travers le réseau de composés organiques dans les espaces laissés entre les grains des produits minéraux.

2.4- Extrusion

L'extrudeuse a pour rôle de faire passer la pâte à travers une filière étudiée pour la formation de mono-tubes ou de tubes multicanaux .

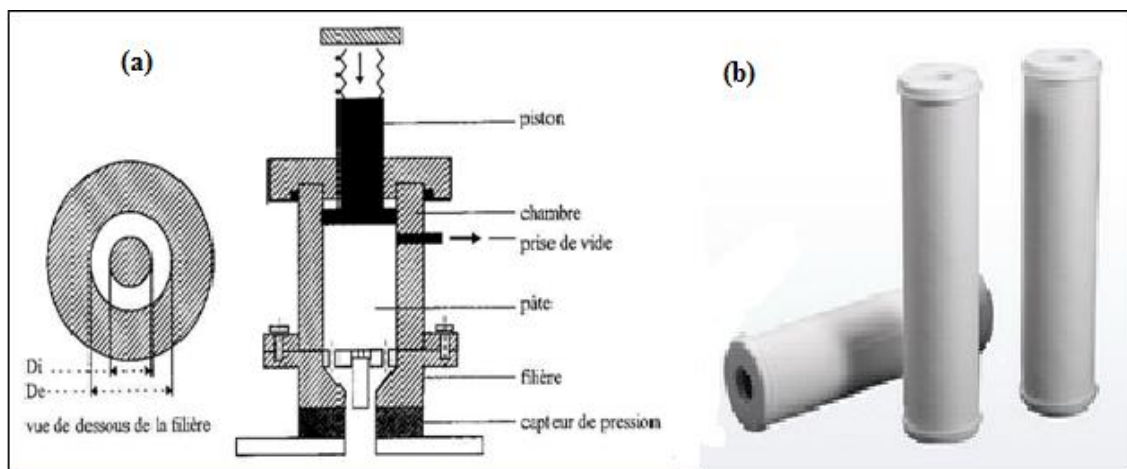


Figure 14 : Schéma de (a) l'extrudeuse, (b) de monotubes membranaires en alumine [17]

C'est l'action d'un piston qui entraîne par une vis sans fin, qui contraindra la pâte à sa mise [17].L'extrusion est réalisée sous vide afin d'éviter l'obtention des pièces céramiques avec défauts liés à la présence d'air dans la pâte [17][18]. Le schéma de l'extrudeuse est donné par la figure 14 (a) . La figure 14 (b) montre des monotubes en alumine extrudés.

2.5 -Séchage :

A la sortie de l'extrudeuse les tubes sont coupés à des longueurs désirées et sont déposés sur des rouleaux d'aluminium qui tournent uniformément pour permettre aux tubes de ne pas se déformer grâce à un séchage homogène.

Le programme de traitement thermique doit être établi sur la base d'une étude thermique qui détermine la température d'élimination de l'eau, des additifs organiques et éventuellement la température des transitions allotropiques.[17]

2.6- Frittage :

Au cours de la cuisson, la pièce se consolide en gardant sa forme ; sa porosité peut diminuer jusqu'à s'annuler éventuellement. Afin de conserver une tenue mécanique, l'ensemble de la pièce ne peut atteindre son point de fusion durant le traitement thermique.

Le frittage peut se définir alors comme une consolidation de deux ou plusieurs particules préalablement réunies, sous l'action de la température, sans atteindre nécessairement la température de fusion de l'un des constituants.

D'après de nouvelles théories, le mot « frittage » signifie tous les changements qui prennent place dans une masse pendant son chauffage au- dessous de son point de fusion. Si la masse est constituée de deux ou trois corps différents, on peut encore parler de frittage, même s'il y a fusion de l'un des constituants [20]. Le plus souvent la composition chimique de produit après frittage est semblable dans son volume à celle de poudre initiale, le traitement thermique a un double but : synthèse d'un nouveau composé chimique par réaction solide-solide ou solide-gaz et densification de ce composé. On parle alors de frittage réaction [17][20].

L'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de déterminer les températures d'élimination des différents ajouts temporaires en enregistrant continuellement les variations de poids de l'échantillon durant la chauffe ou le refroidissement. C'est donc sur cette base que le programme de monter en température est établi. En effet il faut éviter toute élévation de température au-dessus du point d'évaporation ou carbonisation d'un composé organique avant son élimination complète [17]. Les principales étapes de préparation d'un support céramique présentant une structure tubulaire sont résumées dans la figure 15.

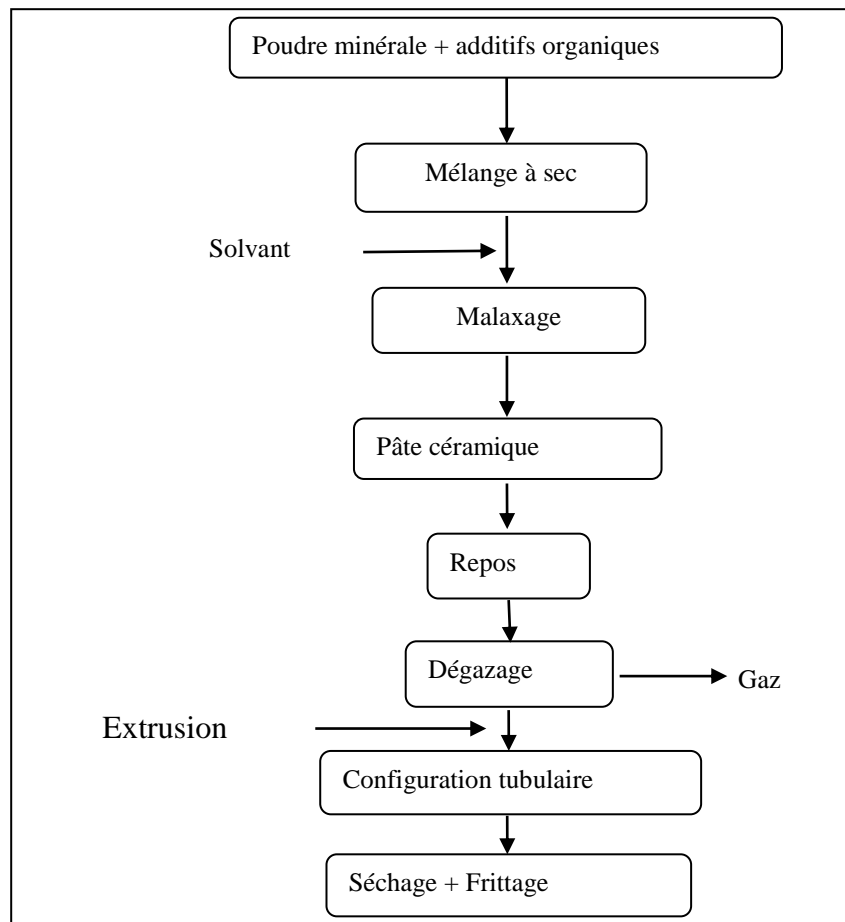


Figure 15: Un diagramme schématique des principaux processus pour la préparation d'un support céramique

2.7- Caractérisation :

Après une observation en microscopie électronique à balayage (MEB), les supports de membrane seront caractérisés par leur densification et leur retrait, leur porosité (par porosimétrie à mercure) ainsi que par leur résistance mécanique et chimique [17][20].

3- Elaboration de la membrane de microfiltration :

Selon la taille des pores désirée, la technique de préparation de la membrane ne sera pas la même.

Pour la microfiltration (MF), la technique classique de suspension de poudre est bien adaptée. Alors que pour l'ultrafiltration (UF) les procédés Sol-Gel permettent l'élaboration de membrane présentant des diamètres de pores compris entre 1 et 100 nm [17].

3.1- Principe:

La technique consiste à préparer une barbotine : suspension « stable » de matériau pulvérulent dans un liquide. Le dépôt de la barbotine est effectué par coulage ou « slip-casting ». Le tube céramique poreux est rempli de barbotine (Figure 16), dont une certaine quantité de liquide est absorbée par le support. Une couche du matériau pulvérulent est donc déposée sur la surface du support, la force directive de ce procédé est la force d'aspiration du support (suction capillaire).

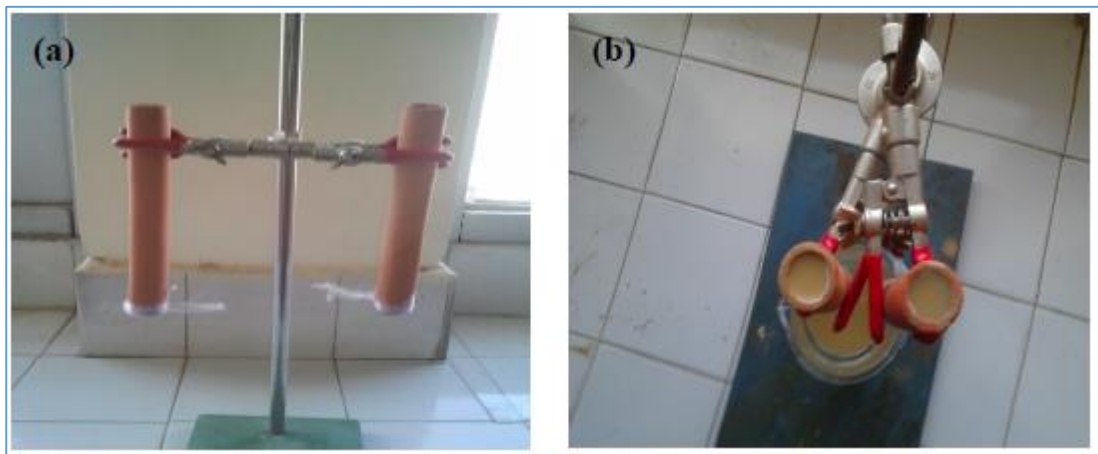


Figure 16 : Etape de dépôt de la barbotine sur les supports céramiques ;(a) : Support avant dépôt et (b) : Support avec barbotine.[18]

Après le temps nécessaire à l'obtention de l'épaisseur du dépôt souhaitée, la solution est évacuée, la couche déposée séchée et frittée. Le séchage du dépôt est réalisé à température ambiante. Il constitue la première étape de solidification du dépôt par évaporation du solvant, le séchage dure 24 heures et, est suivi du frittage (Figure 17).

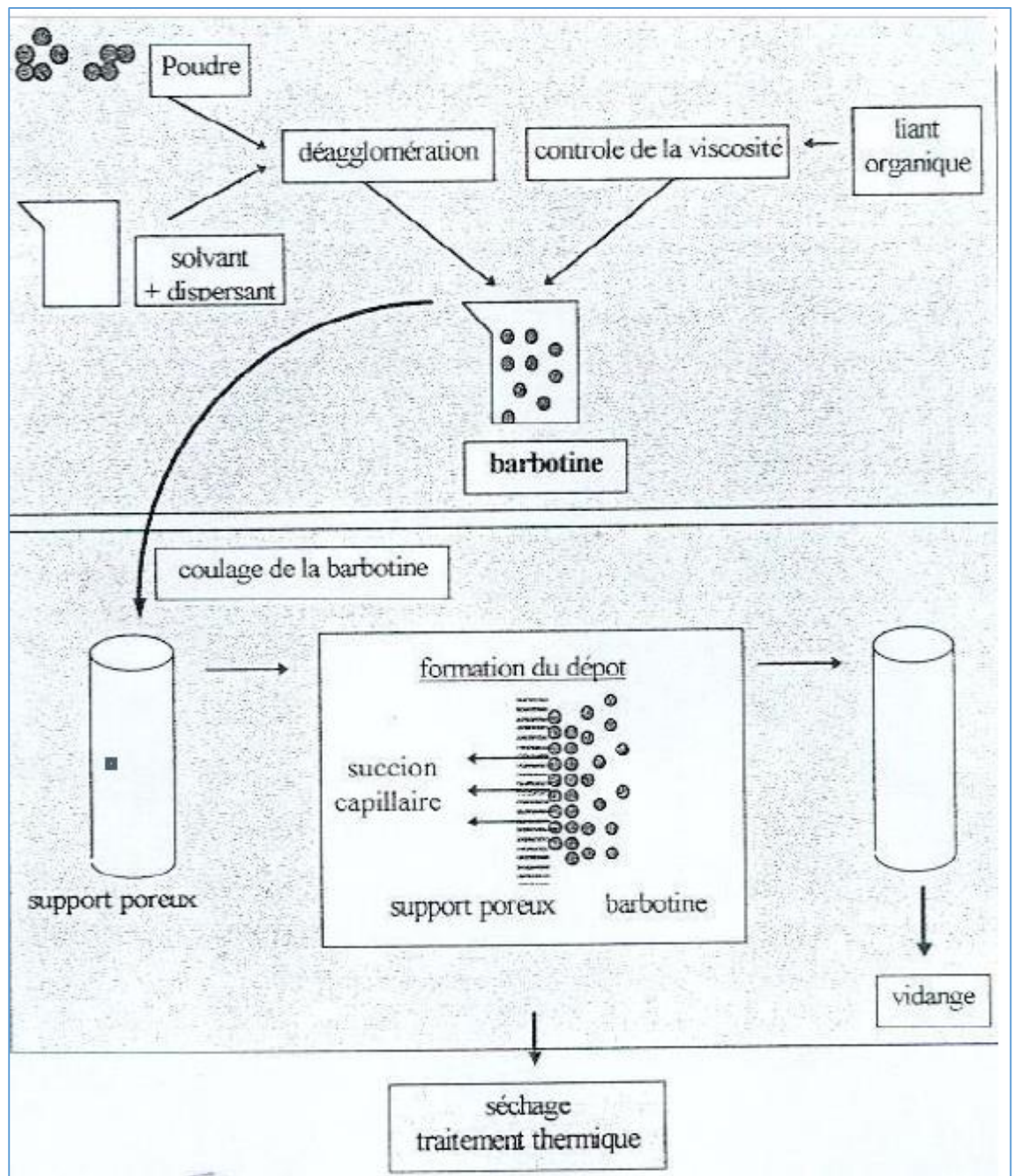


Figure 17 : Procédé de coulage d'une barbotine [17].

La porosité finale de la membrane dépendra essentiellement de la granulométrie du matériau choisi.

3.2- Composition de la barbotine :

La suspension est composée de :

- La poudre minérale à granulométrie connue ;
- Solvant qui est le milieu dispersant ayant une faible viscosité et une aptitude à la solubilisation des ajouts organique ainsi qu'une compatibilité avec le composé minéral ;
- Un défloculant permet d'éviter la présence d'agglomérats indésirables au sein de la suspension, ceci permet l'obtention de membrane de bonne qualité avant et après frittage. Ce type de composé il favorise soit les forces répulsives interparticulaires au détriment des forces attractives (de Van Der Waals), soit un encombrement stérique (parfois les deux sont cumulés) pour favoriser la dispersion des particules dans le liquide qui les contient.
- Plastifiants qui contribuent à la solidité à cru de la membrane, grâce à eux, on peut éviter les fissures sur les couches au cours du séchage [17][20].

3.3- Caractérisation de la barbotine :

Les caractéristiques d'une membrane sont fortement influencées par la qualité de la barbotine. D'une façon générale, les membranes ne sont pas caractérisées par leur diamètre de pore, mais par la taille des particules ou de molécules susceptibles d'être retenues.

Les dimensions sont de l'ordre de 0.1 à 10 μm dans le domaine de la microfiltration. L'épaisseur de la membrane doit être suffisante afin de couvrir parfaitement le support, mais ne doit pas introduire une résistance trop importante aux flux de liquide. Il faut éviter une infiltration trop importante de la couche dans le support, qui conduit à une augmentation de cette résistance [17][20].

4- Tests de filtration :

Les tests de filtration peuvent être réalisés en utilisant un pilot de filtration à l'échelle du laboratoire (Figure 18).

Le pilote est équipé d'une pompe électrique à débit réglable (P) avec une pression maximale de 3 bars, d'un manomètre de pression (m), d'une vanne de sécurité (V), d'un module membranaire (M), d'un régulateur de pression (R), d'un bac de récupération de l'eau filtrée (perméat) (B) et d'un réservoir d'alimentation de l'eau potable (FW).

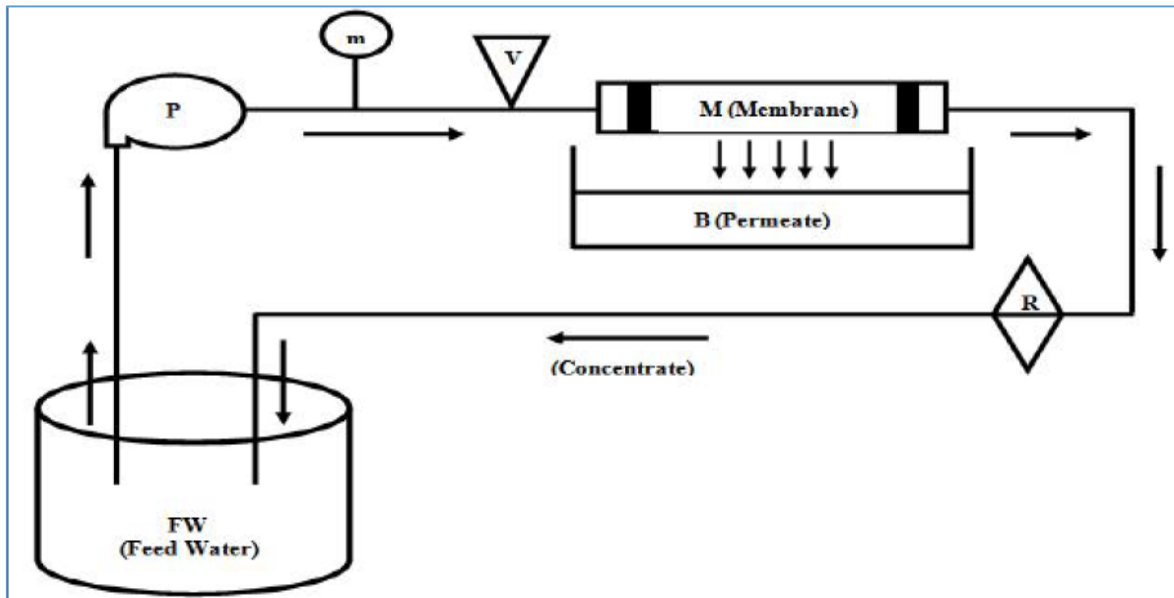


Figure 18 : Pilote de filtration tangentielle à l'échelle du laboratoire [19].

Conclusion générale

La technologie de membranes céramiques est un processus largement utilisé dans plusieurs procédés de séparation tels que l'industrie alimentaire, l'industrie chimique, le dessalement de l'eau de mer et la dépollution des eaux usées, etc. En raison de leurs performances mécanique, thermique, chimique et longue durée de vie, elles sont plus appréciées au milieu professionnel par rapport aux membranes organiques malgré leurs coûts élevés.

Plusieurs matériaux ont été testés pour préparer des membranes céramiques de micro et d'ultra-filtration, à savoir l'alumine γ , ZrO_2 et TiO_2 par voie sol-gel [20].

La sélectivité de la membrane est obtenue par le dépôt d'une mince couche poreuse sur la surface interne du support.

Dans ce manuscrit nous avons présenté l'une des méthodes d'élaboration d'un support céramique pour membrane de micro-filtration, avec une configuration tubulaire. Le support est élaboré par extrusion de la pâte puis un frittage des tubes extrudés suivant un programme thermique choisi selon les résultats obtenus par l'analyse ATG.

La technique de dépôt de la membrane sur le support est présentée selon la technique slip-casting c.à.d. coulage d'une barbotine sur la surface du support.

Les membranes obtenues peuvent être caractérisés par porosité à mercure, microscopie électronique à balayage, la résistance mécanique, et par des tests de perméabilité de l'eau à l'aide d'un pilote de filtration à l'échelle du laboratoire.

L'Algérie est parmi les pays exportateurs d'argile d'excellente qualité. L'utilisation des poudres d'argile locales comme matière première dans l'élaboration des membranes de filtration pourrait être une alternative intéressante parmi les procédés de traitement des eaux de consommation. Ce qui permet de traiter l'eau sans avoir recours à des réactifs chimiques.

Références bibliographiques :

- [1]- F.DUFOUR, Etude de faisabilité d'une membrane tubulaire de microfiltration à partir d'une poudre d'alumine, Académie de Montpellier, France, 1994.
- [2]- H.KHABBAZ, Traitement des solutions modelées du lait par des membranes de nanofiltration et osmose inverse, Thèse de Doctorat, Université Mohammed V-Agdal, Maroc, 2008.
- [3]- O. Qabaqous, Elaboration et caractérisation des supports plans à base d'argile (Rhassoul) pour membranes minérales, JMESCEN, Mater. Environ. Sci. 5 (S1), 2014.
- [4]- J.CLAUDE , Opérations unitaires techniques séparative sur membranes, techniques d'ingénieur, J2789.
- [5]- J.Mallevialle, The emergence of membranes in water and waste water treatment, In Water Treatment Membrane Process, McGraw-Hill, 1996.
- [6]- S.LACHABI, Valorisation des rejets des industries laiterie par technique membranaire, Mémoire de Magister, Université Mhammed Bouguera Boumerdas, Algérie, 2009.
- [7]- B.Chaufer, Retention of ions in nanofiltration at various ionic strength Desalination 104, 1996.
- [8]- A.Yaroshchuk, Charged membranes for low pressure reverse osmosis properties and applications Desalination 86, 1992.
- [9]-Y. ALAMI, Rejection of mineral salts on a gamma alumina nanofiltration membrane, Application to environmental process J. Membr. Sci. 102 ,1995.
- [10]. J. M. Berland et C. JUERY, Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau, Fonds National pour le Développement des Adductions d'eau, France, 2002.
- [11]. A. Nechad, Elaboration d'une membrane de filtration d'eau à base de polyéthylène basse densité et de gypse de Bouzggaiâ thèse de Magister, Université Hassiba Benbouali, Chlef, Algérie, 2009.

[12]. G. Gésan-Guiziou, Transfert de matière à l'interface: polarisation de concentration et colmatage, In G. Daufin, F. René, & P. Aimar (Eds.), Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire. France: Lavoisier Tec & Doc, 1998.

[13]. M. Khemakhem, S. Khemakhem, S. Ayedi, R. Ben Amar, Study of ceramic ultrafiltration membrane support based on phosphate industry sub product: Application for the cuttlefish conditioning effluents treatment , Ceramics International 37, 2011.

[14] C. Combe, Estimation de la sélectivité en nanofiltration à partir des propriétés du matériau membranaire, Thèse de l'Université Paul Sabatier, Laboratoire de Génie Chimique. Toulouse, France, 1996.

[15] T.PAUL, Étude comparée du colmatage en nanofiltration et en ultrafiltration d'eau de surface, Thèse Doctorat, Université Laval, Canada, 2004.

[16] Wikipédia l'encyclopédie libre, Membranes céramiques, 2016.

[17] K. KHIDER, Elaboration de support membranaire à base d'argile algérienne, Thèse Doctorat, Université M'hamed Bougera, Boumerdes, Algérie, 2005.

[18] D. AKRETCHE, Elaboration de membranes composites à base d'argiles locales et détermination de leurs performances dans le traitement d'effluents, USTHB, Algérie, 2004.

[19] L.SOULAIMAN, M.LAHCEN, Mise au point et caractérisation des membranes minérales de microfiltration déposées sur des supports céramiques tubulaires à base d'une argile Marocaine naturelle, JMESCEN, Canada, 2014.

[20] H.SCHYNS, Chimie des matériaux, Enseignement de promotion sociale, 2008.