

Ecole Nationale Polytechnique
Département de Génie de l'Environnement
Laboratoire des Biotechnologies



Thèse de Magister

Présentée par Farid HALET

Ingénieur d'état en génie de l'environnement
Diplômé de l'E.N.P. d'Alger

THEME

**Traitement des rejets liquides d'huilerie d'olive
par procédé à membrane**

Soutenue devant le Jury :

Président

R. KERBACHI

Professeur

ENPA

Rapporteur

N. MAMERI

Maître de conférence

ENPA

Examineurs :

N. BENHANECHÉ

Maître de conférence

ENPA

R. CHEMINE

Charge de cours

IAP

A. CHERGUI

Charge de cours

ENPA

ملخص :

ان تقنية ما فوق الترشيح تستعمل لمعالجة نفايات مصانع زيت الزيتون. الهدف من هذه الدراسة هو تبيان قدرات هذه الطريقة في معالجة هذه النفايات. فالتجارب المختلفة اخلصت الى ان استعمال الانسجة العظوية (D 2000) في هذه الطريقة تعطي احسن النتائج (انحفاظ اكثر من 90% من DCO ، ولا يستحسن استعمال الترشيح فوق الكربون النشط).

مفتاح الكلمات: زيتون، نفايات زيت الزيتون، مياه القدرة، أنسجة، ما فوق الترشيح، الكربون النشط.

Résumé :

L'ultrafiltration est un procédé membranaire utilisé dans le traitement des margines : la réduction de la DCO varie fortement avec les caractéristiques des margines. Dans ce travail, nous avons réalisé un ensemble d'expériences sur l'ultrafiltration des margines. L'étude expérimentale a montré que les membranes organiques de seuil de coupure 20000 sont capables de réduire la DCO à 90%. L'utilisation d'un procédé de finition sur charbon actif à montré que celui ci n'est pas recommandé dans ce genre d'effluent.

Mots clés: olive, margines, eaux residuaires, membranes, ultrafiltration, charbon actif

Abstract :

Ultrafiltration membranes processes have been used to treat waste water from olive oil mill effluents : the effluent COD reduction varies widely with the characteristics of the waste. In this work, we report some ultrafiltration test of waste water olive mill. Experimental test show that organic membrane(20000D) structure give a best results of COD (COD ~90%). The last experiment test show that actif carbon process couldn't used to reduced the COD.

Keys mords : olive, waste water olive mills, waste water, membrane, ultrafiltration, actif carbon.

REMERCIEMENT

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

Je tiens à exprimer mes remerciements et ma profonde gratitude à tous ceux qui m'ont aidé à réaliser cette étude.

Je tiens à remercier, en particulier, Monsieur Nabil MAMERI Directeur du laboratoire de biotechnologie pour avoir accepté de diriger ce travail, ses conseils et son temps ont été très précieux pour la réalisation de cette recherche. Je tiens à vous exprimer toute ma gratitude.

Je tiens à remercier de même Le Professeur KERBACHI pour avoir accepté de présider le jury

Mes remerciements vont de même pour Mme BELHANACHE, Mme CHEMINE et Mr CHERGUI d'avoir accepté de juger mon travail

Je tiens à remercier tous les enseignants qui ont participé à ma formation ainsi qu'à tous mes collègues de laboratoire qui m'ont toujours soutenu dans les moments difficiles.

Je remercie les agents de la Bibliothèque (Salah et Krime), les techniciens du département de mécanique (Ali et El Haidari) et le personnel de la direction de scolarité pour leur précieuse aide.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre 1	Huile d'olive (<i>Production- Rejet- Procédés de traitements</i>)	1
Chapitre 2	Ultrafiltration	10
Chapitre 3	Mécanismes de transfert	18

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Chapitre 4	Caractérisation et ultrafiltration des margines	30
Chapitre 5	Régénération des membranes	58
Chapitre 6	Essai d'adsorption sur charbon actif	64

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
المكتبة — BIBLIOTHEQUE
Ecole Nationale Polytechnique

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

Aliment ancestral du bassin méditerranéen, l'olivier retient de plus en plus l'attention du monde scientifique pour sa haute valeur diététique.

Depuis l'empire Romain, le noyau et le grignon d'olive séchés sont des combustibles appréciés dans le bassin méditerranéen, plus récemment, la valorisation des margines, jusqu'ici rejetées directement dans le milieu naturel, commence à être prise en charge par les scientifiques.

Les margines contiennent des sous produits hydrolysables à potentialité et valeur marchande non négligeables : "sucres, certains fermentescibles en alcools et dérivés, et certains agents sucrants non cominogènes".

Cependant, entrevoir des techniques d'épuration sans changement de phase avec possibilité de séparation de sous produits peut bouleverser la conception des usines de traitement traditionnel des eaux usées et apporter une amélioration au niveau de la qualité des eaux que l'on peut espérer produire. Limitant ainsi, de façon considérable, la consommation des adjuvants chimiques.

En effet, l'utilisation des techniques membranaires telle que l'ultrafiltration dans le domaine de traitement des eaux usées est en plein essor et /ou l'idée de récupération de sous produits à haute valeur ajoutée est en train de s'imposer.

L'objectif recherché par notre étude est la dépollution de ces margines par un procédé membranaire ainsi que l'étude des divers phénomènes limitant cette technique.

L'ensemble de nos travaux sont présentés en trois volets : une première partie bibliographique qui fait le point, d'une part, sur la production de l'huile d'olive dans le monde et en Algérie, ainsi que les différentes caractéristiques des eaux de rejets des huileries d'olives (Margines). D'autre part, les techniques membranaires en particulier, l'ultrafiltration, à laquelle sont réservés deux chapitres.

Une deuxième partie, partie expérimentale, où nous étudions le traitement des margines par les procédés membranaires. On s'intéresse aux phénomènes de transport du solvant et des solutés à travers trois membranes différentes, ainsi que les modes de régénération.

Une troisième partie, concerne l'étude de la faisabilité de l'utilisation du charbon actif pour améliorer la qualité des eaux traitées par procédés membranaires.

Chapitre 1

Huile d'olive *Production - Rejet - Procédés de traitements*

GÉNÉRALITÉS :	2
I/ PRODUCTION D'HUILE D'OLIVE :	2
I-1/ PRODUCTION INTERNATIONALE ET NATIONALE :	2
I-2/ TECHNOLOGIE DE PRODUCTION :	3
II/ REJET DES EAUX RÉSIDUAIRES D'HUILERIES D'OLIVES :	4
II-1/ CARACTÉRISTIQUES DES EFFLUENTS :	4
II-2/ IMPACT SUR L'ENVIRONNEMENT :	6
III/ PROCÉDÉS DE TRAITEMENTS CONVENTIONNELS :	6
CONCLUSION :	9

Huile d'olive ***Production - Rejet - Procédés de traitements***

Généralités :

Le terme «corps gras» englobe deux appellations; huile et graisse. L'huile diffère de la graisse par le fait qu'elle soit liquide à température ambiante.

En général, les corps gras sont d'une densité plus faible que celle de l'eau, dans laquelle ils sont solubles [1].

Il existe deux origines des corps gras, animale (suif, saindoux) et végétale à partir des graines oléagineuses (colza et tournesol) ou à partir de la pulpe oléagineuse (fruit de palme et d'olive).

Quelque soit leur origine, les corps gras correspondent à la partie graisse neutre de la fraction lipidique totale. Ces graisses s'accumulent sous forme de gouttelettes dans certains tissus, animaux ou végétaux et constituent des réserves énergétiques [2].

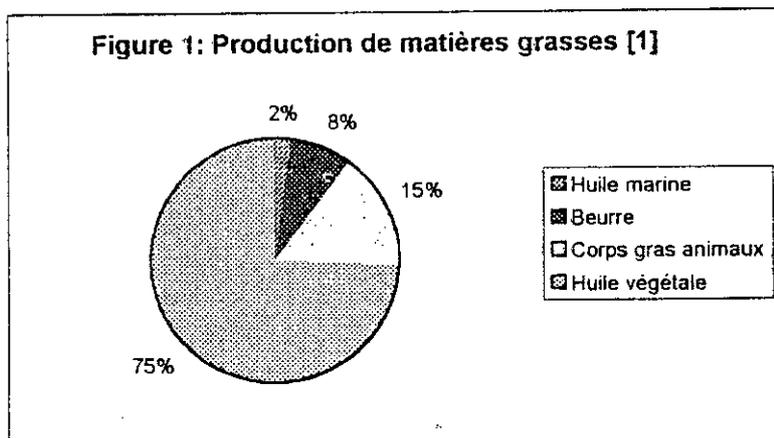
// Production d'huile d'olive :

1-1/ Production internationale et nationale :

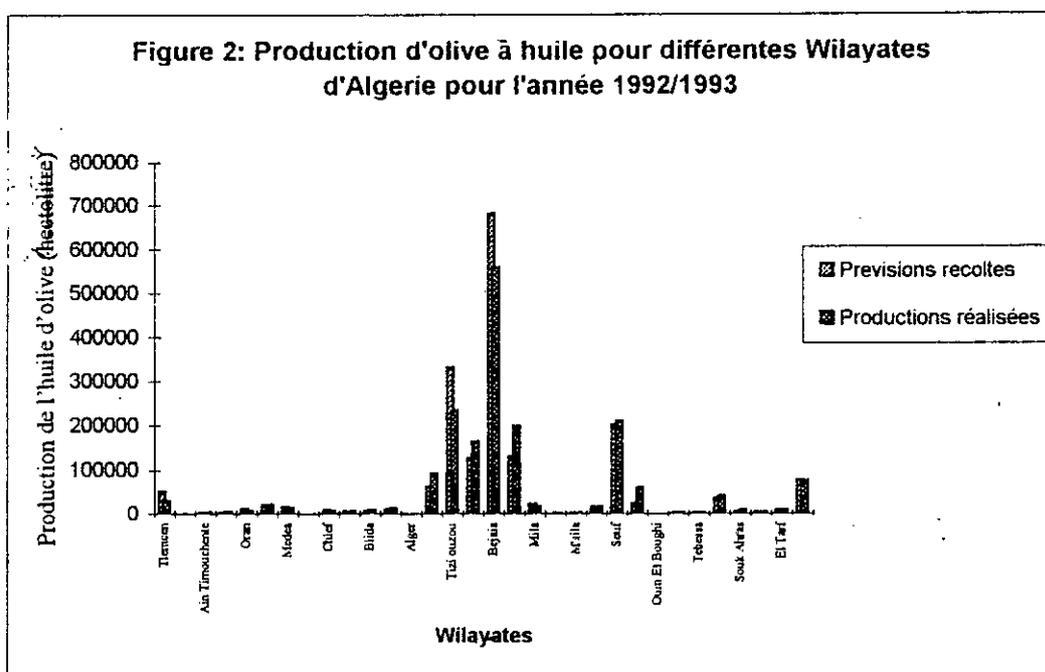
L'huile d'olive est fournie en majorité par les pays bordant la mer méditerranéenne [3]. Elle provient d'un fruit contenant peu d'huile (20%), beaucoup d'eau chargée de substances glucidiques solubles (70%) et d'un noyau.

En 1987, six entreprises Italiennes ont exporté à elles seules 37.4 millions de kilogrammes d'huile d'olive, représentant 51% du total exporté dans ce secteur, suivi de l'Espagne avec 28.1 million de kilogrammes [4].

Devant la demande incessante et croissante des matières grasses, la production durant les trente années écoulées a été multipliée par 2.7 [1]; dont 74% concernent les huiles végétales comme l'illustre la figure 1.



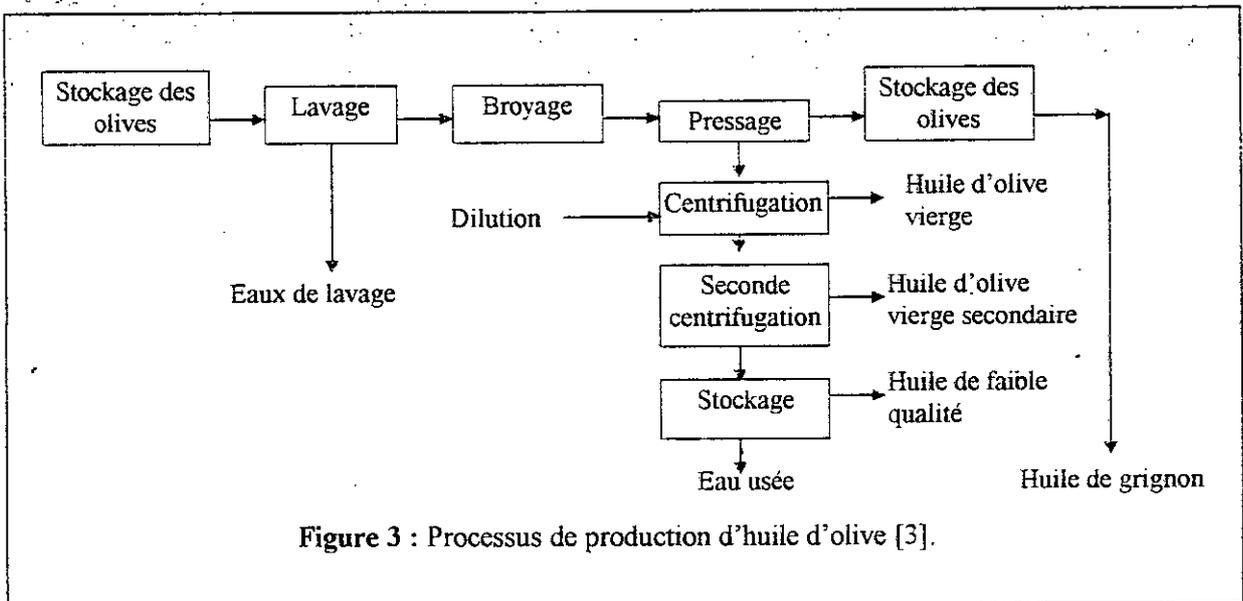
La production de l'huile d'olive en Algérie a connu une régression continue depuis la fin de la première décennie de l'indépendance, jusqu'à l'incapacité de satisfaire la consommation nationale. Un exemple de la production nationale en olive à huile pour l'année 93/94 est représenté sur la figure 2 [5].



I-2/ Technologie de production :

La quantité de produit obtenue dépend de la rapidité du traitement, de la durée de stockage et des différentes précautions à prendre pour éviter le développement des micro-organismes par le biais de blessures ou clacage du fruit [2,3].

Le système de production de l'huile d'olive est constitué en général de cinq opérations qui sont représentées sur la figure 3.



II/ Rejet des eaux résiduaires d'huileries d'olives :

Comme dans toute autre industrie, il est indispensable de traiter ou de recycler les eaux usées (code de l'eau en Algérie 1986).

La méthodologie d'intervention sur les rejets des eaux usées en vue d'un traitement repose sur un nombre de données telles que [6]:

- le débit d'eau rejetée ;
- les caractéristiques de ces effluents ;
- l'impact de ces rejets sur le milieu naturel ;
- la stratégie d'intervention à adopter.

La quantité d'eau rejetée est fonction de la taille de l'usine, de la saison de production et de la quantité d'olive traitée. Elle est de 400 à 600 l/Tonne d'olive traitée [2,3].

II-1/ Caractéristiques des effluents :

A la sortie de l'usine, l'eau est essentiellement acide [3,7,8] et est constituée d'une émulsion de matière non solide, due à la présence des mucilages et des protéines,

Les substances les plus polluantes sont [6] :

- Les acides gras ;
- les mucilages (substances organiques présentes dans de nombreux tissus végétaux et qui se gonflent en contact de l'eau en donnant des solutions visqueuses) ;
- les matières protéiques ;
- les glycérols ;
- et les autres matières diverses telles que les polyphénols [9,10,11].

Une comparaison des paramètres de pollution des rejets d'huilerie aux eaux usées urbaines est donnée sur le tableau 1.

Paramètres	A	B	C
pH	4.5 - 5.3	5.3 - 5.7	7.2 - 7.8
DBO ₅ (mg/l)	15000 - 65000	17000 - 41000	200 - 450
DCO (mg/l)	37000 - 150000	30000 - 80000	700 - 1500
Matières solides totales (mg/l)	24000 - 115000	19000 - 75000	700 - 1200
MES (mg/l)	20000 - 97000	17000 - 68000	200 - 350
MVS (mg/l)	5700 - 14000	700 - 26000	150 - 350
Huiles et graisse (mg/l)	46 - 760	100 - 8200	50 - 100
N. Tot. (mg/l)	270 - 510	300 - 480	60 - 80
P. Tot. (mg/l)	100 - 190	75 - 120	20 - 24
DCO/DBO ₅	1.8 - 2.5	1.4 - 2.2	1.8 - 2.5
DBO ₅ /N/P	100/0.96/0.36	100/1.2/0.3	100/20/5

Tableau 1 : Caractérisation des margines d'une huilerie traditionnelle (A) et d'une huilerie moderne (B) comparées aux eaux usées urbaines [3].

L'analyse des éléments organiques et inorganiques donne [3,7] :

- un bilan minéral composé essentiellement de Ca, Mg, Na, K ;
- une salinité totale de l'ordre de 400 à 900 meq/l ;
- une étude du spectre U.V. présente une allure donnée sur la figure 4 ou on observe :
 - * une bande d'absorption à 196 nm représentant la fraction alcool ;
 - * une bande d'absorption à 225nm représentant la fraction organique (acide humique et nitrate) ;
 - * une bande de moyenne intensité à 281 nm représentant les groupes phénoliques.

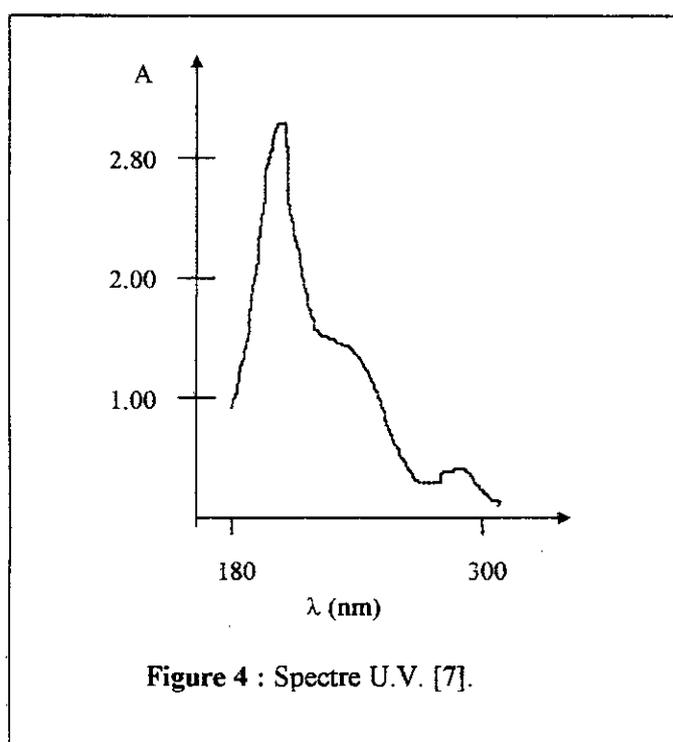


Figure 4 : Spectre U.V. [7].

II-2/ Impact sur l'environnement :

Les caractéristiques spécifiques de ces rejets induisent des effets néfastes et destructeurs des sites de l'environnement.

Plusieurs auteurs [10,12], ont observé que ces eaux sont à l'origine de l'inhibition de la germination de plusieurs graines à cause de leur composition organique ainsi que leurs effets phytotoxiques [7].

D'autres auteurs [13,14], ont noté que la présence de molécules polymériques naturelles et dérivés phénoliques ainsi que la présence d'acide humique sont à l'origine de la coloration noirâtre de ces rejets.

III/ Procédés de traitements conventionnels :

Les divers procédés de traitement des eaux résiduaires reposent sur des phénomènes physiques, chimiques et biologiques.

Le degré d'épuration nécessaire, influence le mécanisme d'épuration et l'échelonnement des frais d'investissement [15].

En général, l'épuration des eaux usées (communales ou industrielles) comprend:

- la rétention des matières polluantes, toxiques ou réutilisables contenues dans les eaux résiduaires ;
- le traitement séparé des eaux usées qui sont réutilisées ou déversées dans le milieu récepteur ;
- le traitement séparé des boues qui sont réutilisées, stockées, converties ou incinérées.

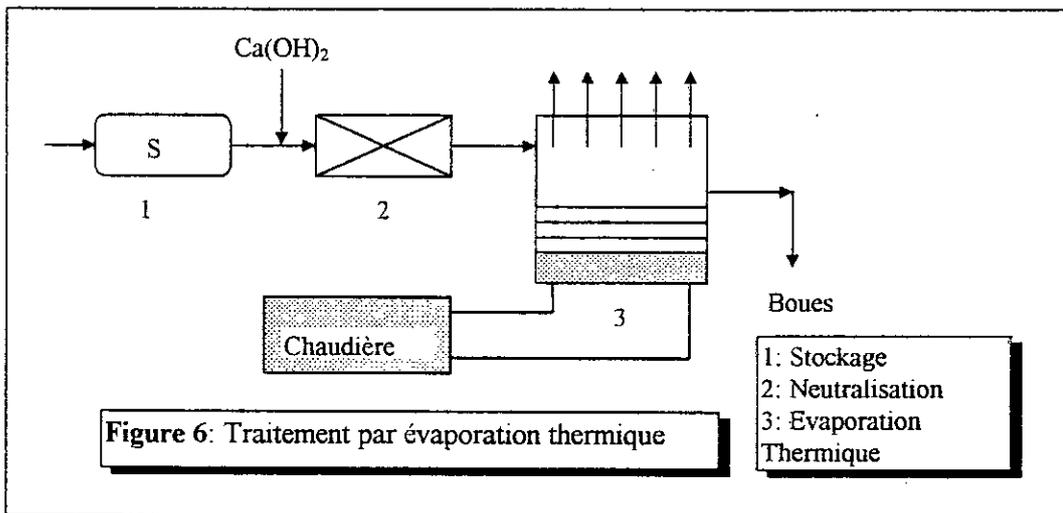
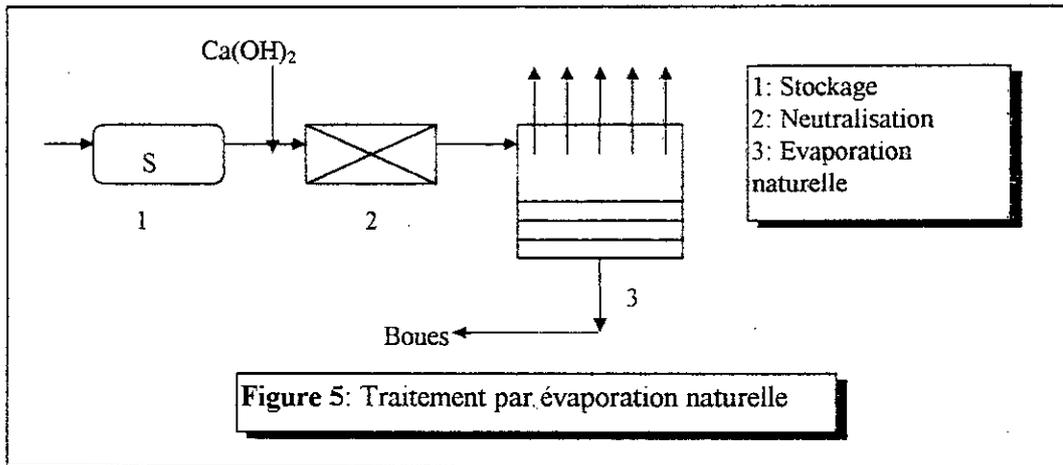
Le traitement des eaux résiduaires d'huileries d'olives se développe en trois phases [16]:

une décantation dans les séparateurs, qui permet la récupération des matières grasses flottantes ;

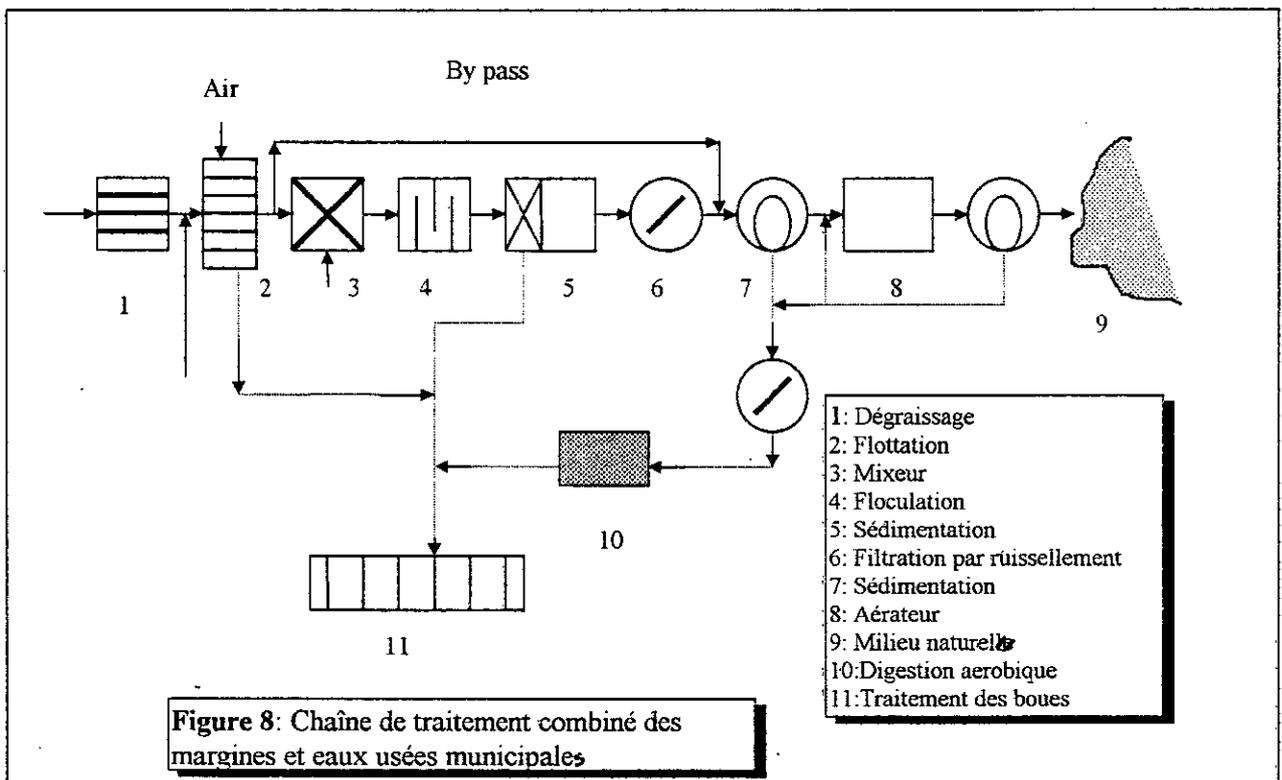
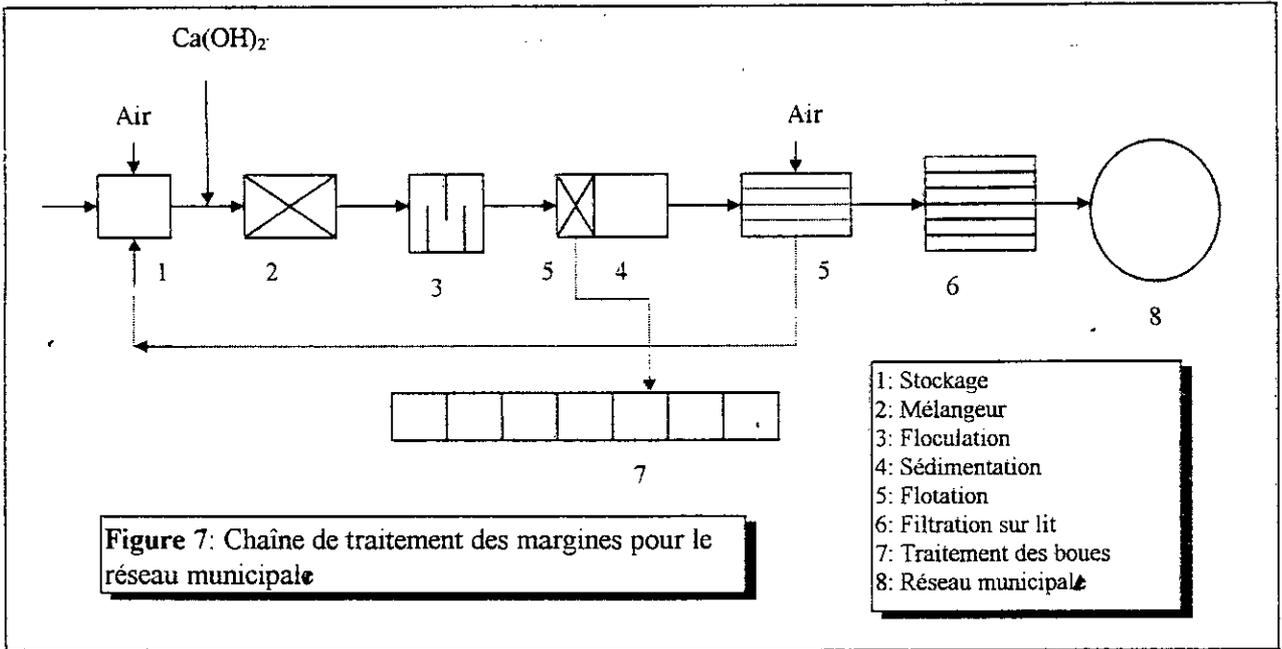
une clarification qui permet l'élimination poussée des acides gras et des matières en suspension ;

un traitement final qui impose le degré d'épuration désiré.

Les figures 5 à 8 schématisent les différentes possibilités de traitements conventionnels de ces eaux [3].



Ces deux procédés sont valables dans le cas de petites installations. Ils peuvent être considérés comme une alternative pour les petits moulins. Seulement dans le cas de l'évaporation naturelle, celle-ci ne peut être envisagée, car la saison de production de ces résidus est en hiver ou il fait très froid.



Les principaux inconvénients rencontrés lors du traitement de ces rejets par les procédés classiques sont :

- **une forte concentration d'acides gras** qui nécessite deux types de dégradation, aérobie et anaérobie [9] ;
- **une très forte acidité** qui impose une protection des conduites et équipements des stations de traitement par neutralisation et donc, une augmentation du prix d'investissement [17] ;
- **la présence de polyphénols**: des études ont montré qu'ils sont des agents antimicrobiens, réduisant ainsi l'efficacité du traitement par boues actives et lagunage [10]. D'autres auteurs proposent que l'élimination des effets antimicrobiens et phytotoxiques, nous permettra d'utiliser ces résidus comme fertilisant ou comme substance en fermentation méthanique [12],[19].
- **Coût de réalisation** : élevé en équipements hydrauliques et en génie civil [18].

Conclusion :

Les eaux rejetées par l'industrie de production des huiles d'olives sont fortement polluantes (DCO de l'ordre de centaine de grammes par litre) et par conséquent affectent différents sites de l'environnement.

En effet, le caractère particulier de ces rejets, rend le traitement biologique limité. D'ou la nécessité de la mise en œuvre de nouvelles techniques telles que les techniques membranaires capables de transcender les difficultés rencontrées avec ces rejets

Chapitre 2

Ultrafiltration

INTRODUCTION :	11
I/LES PROCÉDÉS MEMBRANAIRES :	11
II/ PRINCIPE :	14
III/ STRUCTURE :	14
IV/ GÉOMÉTRIE ET CONDITIONNEMENT :	17

Ultrafiltration

Introduction :

Le rejet d'huilerie d'olive est un fluide très complexe, constitué de matières grasses organiques, minérales à l'état dissous ou en suspension et dont la taille varie dans une gamme très large [7]. La composition ainsi que la production varient d'une manière très significative en fonction de la région géographique et de la saison, entraînant l'évaluation d'un procédé conventionnel, très difficile [3].

L'utilisation de membrane d'ultrafiltration semble offrir des potentialités intéressantes, les plus importantes sont:

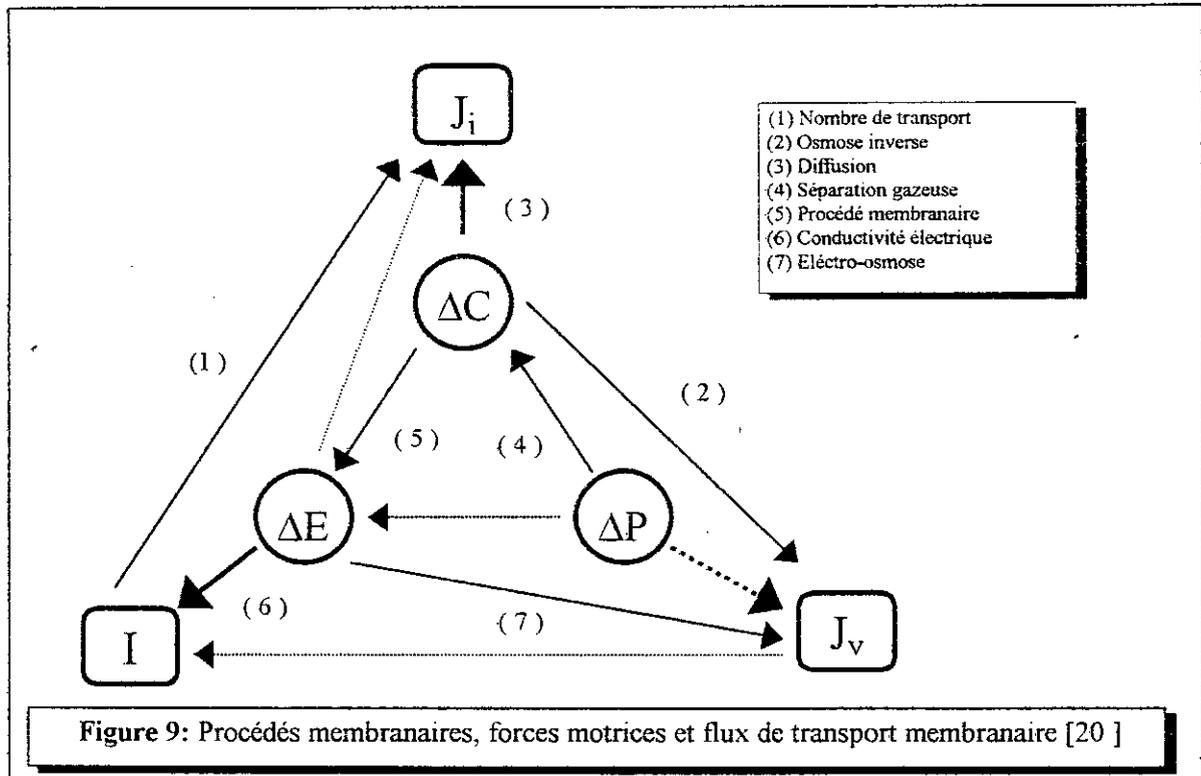
- l'élimination des particules de petites tailles ainsi que certains solutés macromoléculaires organiques, d'ou la réduction considérable de plusieurs étapes conventionnelles;
- production d'une eau de bonne qualité bactériologique;
- et la possibilité de valoriser un retentât pur, c'est-à-dire non mélangé à d'autres produits chimiques.

Toutefois, pour savoir s'il s'avère effectivement rentable de remplacer une ou plusieurs étapes de la chaîne de traitement par une étape d'ultrafiltration, il faudra comparer certains paramètres tels que:

- les débits de l'eau traitée par les deux procédés;
- le coût d'investissement ainsi que la durée d'amortissement des deux procédés, sachant que les huileries ne travaillent qu'une saison sur quatre par an.

I/ Les procédés membranaires :

Ils sont classés selon les forces motrices, les flux et les interactions mises en jeu. La représentation schématique (Figure 9), présentée par Lakshminara Yanaiah et modifiée par Bean, montre les phénomènes de transport et les relations entre les forces motrices thermodynamiques des différents procédés à membranes [20].



Parmi les procédés membranaires commercialisés, les plus importants sont: la microfiltration, l'ultrafiltration, l'osmose-inverse, la séparation gazeuse, la dialyse et l'électrodialyse.

Le tableau 2 représente quelques applications des techniques de séparation en milieu liquide dont la force motrice est le gradient de pression.

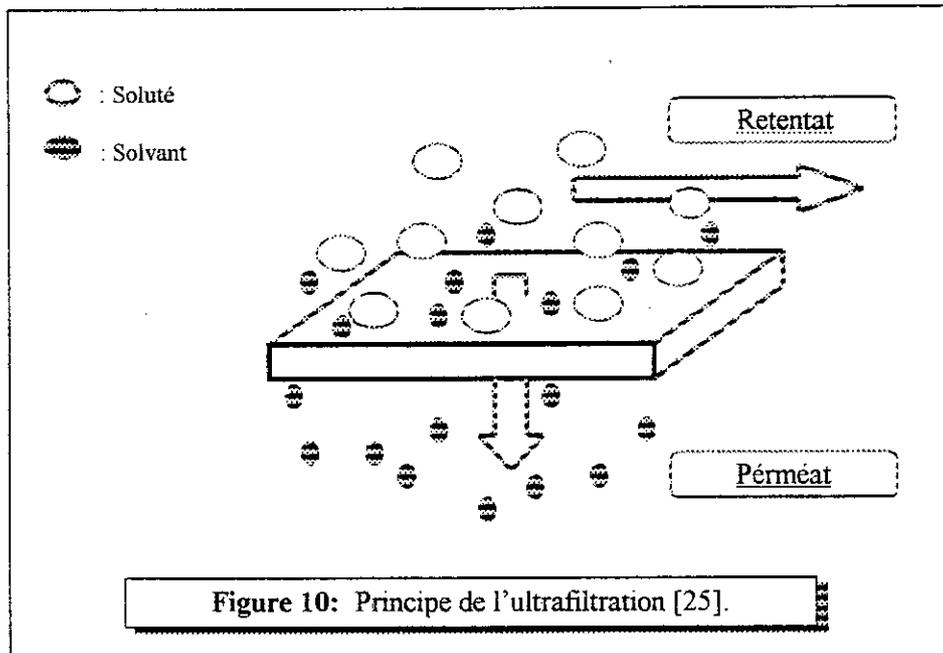
	Force motrice Procédés membranaires	OI	ΔP UF	MF	D	DD	ΔC ELM	TC	$\Delta \Psi$ ED	EDI	PV	ΔT DM
Industrie et application												
Dessalement:												
- Production d'eau potable à partir de:												
• L'eau de mer		+										
• des eaux saumâtres		+							+	+		+
- Traitement des eaux résiduaires		+	+									
- Production d'eau ultrapure		+	+	+					+	+		+
Métallurgie:												
- Hydrométallurgie							+		+			
- Traitement des effluents miniers		+					+		+			
- Traitement des effluents galvanoplastie, récupération des métaux		+	+			+	+		+			
- Traitement de la peinture d'électrophorèse			+									
- Traitement d'émulsion d'huile et d'eau			+									
Industrie alimentaire:												
- Concentration des sucres		+										
- Concentration des jus de fruits		+	+	+	+				+			
- Concentration et purification des protéines			+	+		+	+		+			+
Industrie textile:												
- Traitement des effluents colorés, récupération des colorants		+	+									
Industrie du papier:												
- Concentration de la liqueur noire			+									
- Traitement des effluents et recyclage de l'eau		+	+									
Industrie chimique:												
- Production et recyclage des eaux de procédés												
- Traitement des effluents et recyclage de l'eau		+	+						+	+		
- Synthèse électrochimique									+			
- Séparation entre l'eau et les liquides organique		+									+	
- Séparation des liquides organiques		+	+				+				+	+
Biotechnologie:												
- Récupération et purification des produits de fermentation		+	+	+	+		+	+			+	+
- Concentration des virus et des anticorps			+	+								
- Dessalement, concentration et fractionnement des protéines			+						+			
- Concentration et purification du sang			+	+	+							
Analyse:												
- isolation, concentration et identification des molécules		+	+	+			+					

Tableau 2: Procédés de séparation en milieu liquide et quelques unes de leurs applications [20].

J ₁ , J ₂	Flux
I	Intensité électrique
ΔC , ΔE , ΔP	Différences de concentration, potentiel électrique et pression transmembranaire
D	dialyse
ED	Electrodialyse
EDI	Electrodialyse inverse
MF	Microfiltration
UF	Ultrafiltration
OI	Osmose inverse
DM	Distillation membranaire
SG	Séparation gazeuse
PV	Pervaporation
ELM	Extraction liquide membrane
TC	Transport couplé

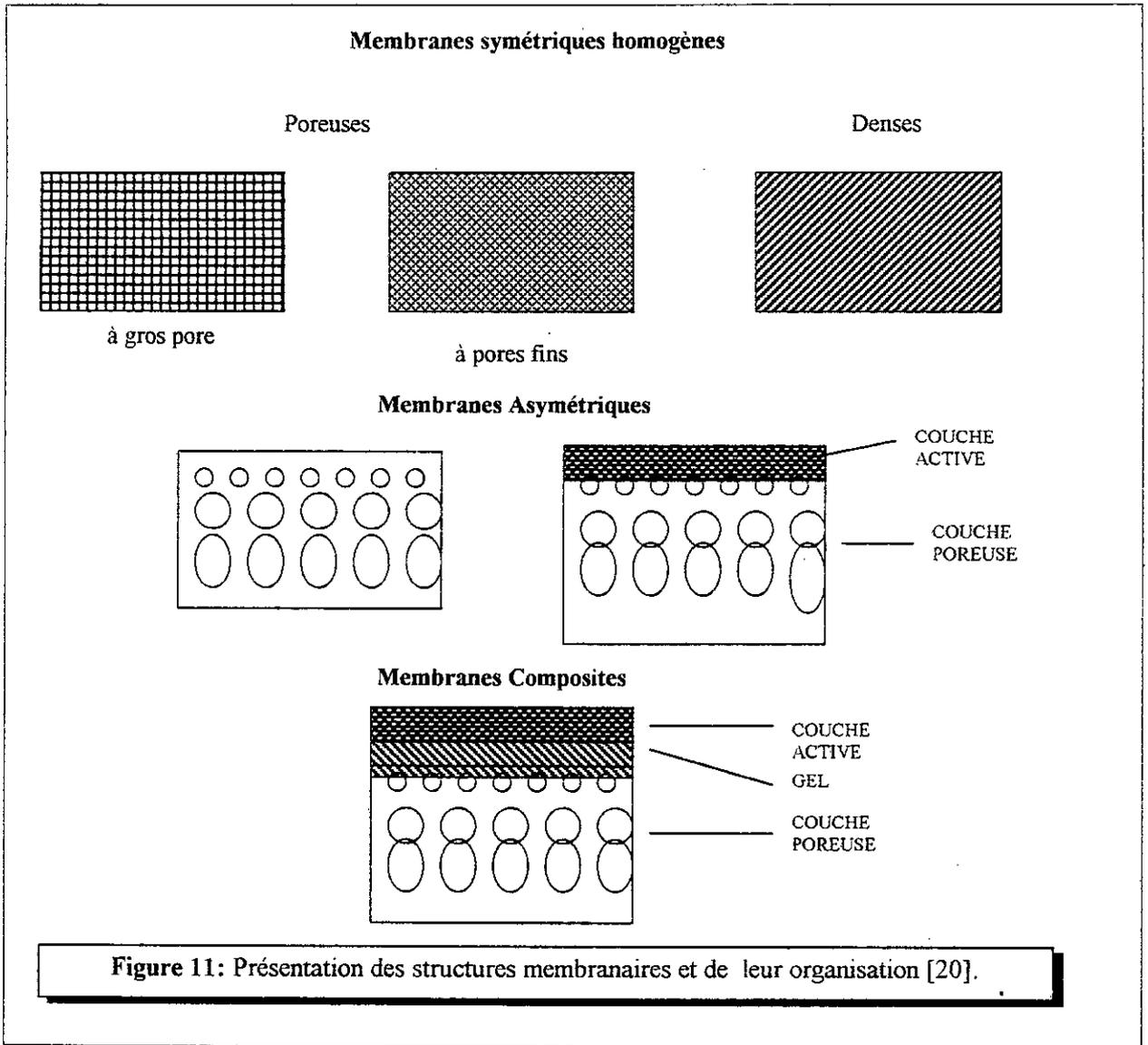
II/ Principe :

L'ultrafiltration est un procédé de séparation de macromolécules en phase liquide, par perméation à travers une membrane semi-perméable, sous l'action d'un gradient de pression. Les macromolécules sont recueillies dans le concentrât, les sels, sucres et autres vont composer le perméat [21-25]. Le principe de l'ultrafiltration peut être décrit par la figure 10.



III/ Structure :

Le terme "structure" fait référence, d'une part à la texture de la membrane dense ou homogène, à gros pores ou à pores fins, et d'autre part à l'organisation de cette porosité avec les notions de membranes symétriques, asymétriques, composites (Figure11)[20,21,23,25].



Les structures des membranes et les procédés permettant de les obtenir sont présentés sur le tableau 3 [20]

Matériaux membranaires	Structures	Morphologies	Géométries	Méthodes de fabrication	Procédés membranaires
Polymères	Homogène	Dense	Plane, fibre creuse	Extrusion, dépôt	D, ED, EDI
		Microporeuse	Plane, tubulaire	Dépôt par inversion de phase, frittage, gravure, étirage	MF, DM
	Asymétrique	Microporeuse	Fibre creuse	Dépôt par inversion de phase	MF, UF, DM
		Dense avec une peau	Fibre creuse	Dépôt par inversion de phase	OI, SG, PV
	Composite	Dense sur un substrat microporeux	Plane, fibre creuse	Polymérisation interfaciale ou par plasma, dépôt direct	OI, SG, PV
Liquide	Continue	Liquide immobilisé sur un substrat microporeux	Plane, fibre creuse	Impregnation	ELM, TC, SG
	Emulsion			Emulsification	ELM
Gas	Continue	Gas emprisonné dans un substrat microporeux par un liquide	Plane, fibre creuse	Séparation des substances volatiles de la phase liquide	
Inorganique (céramique, métal, verre)	Asymétrique	Microporeuse	Tubulaire	Frittage ou procédé similaire	MF, UF, SG
Colloïdale (céramique)	Gel	Couche colloïdale sur un substrat poreux	Tubulaire	Formation in-situ pendant la filtration	UF, OI, Filtration de liquide organique

Tableau 3: Classification des membranes [20]

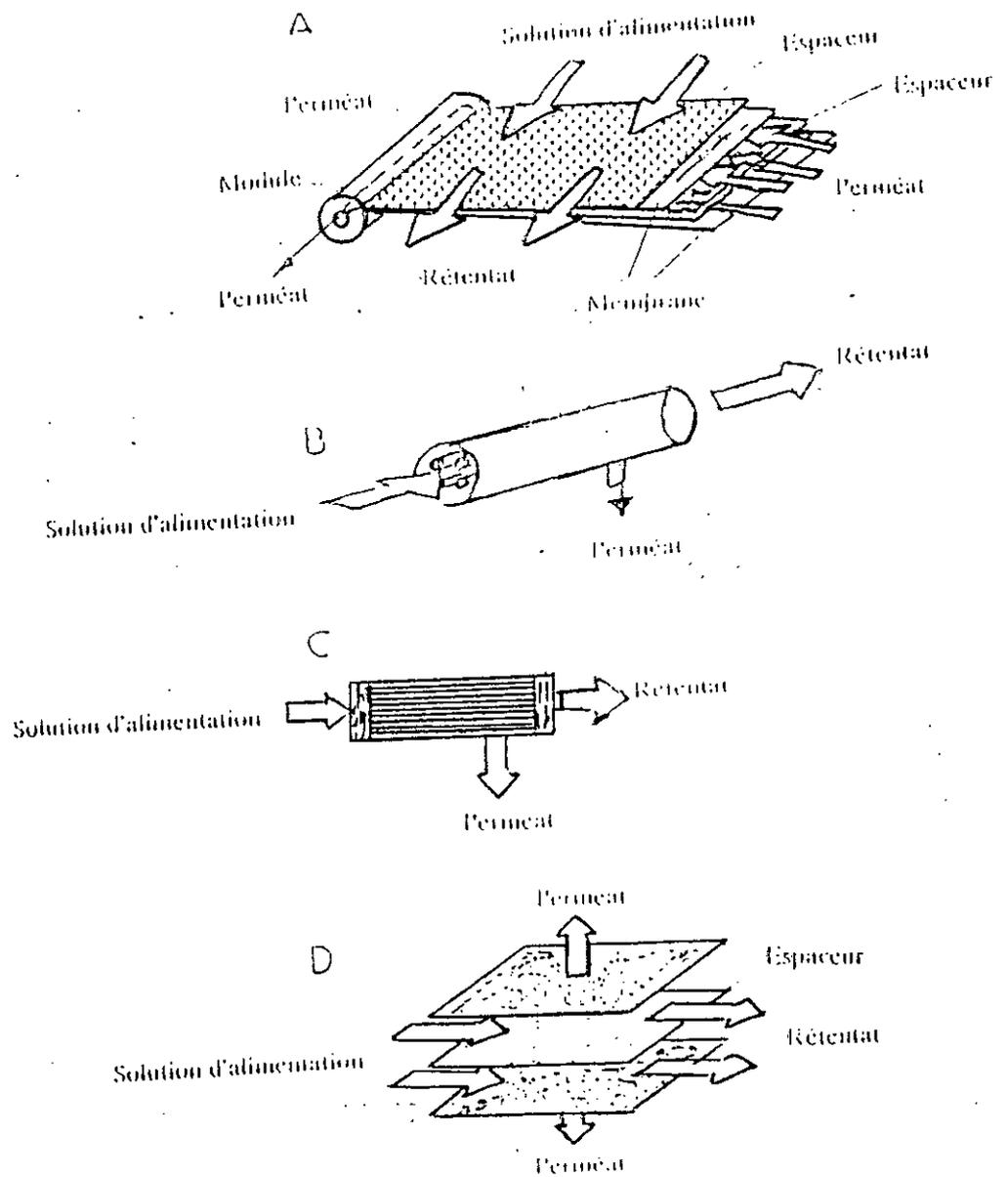
IV/ Géométrie et conditionnement :

Le terme "géométrie" se reflète à la forme de la membrane. Planes, réalisées par coulée; les tubulaires, réalisées par dépôt ou extrusion, en incluant les fibres creuses qui sont réalisées par extrusion (Figure 12) [20,21,23,25].

les membranes sont conditionnées en module qui les protège durant les opérations de manipulation et d'entretien, et facilite l'agrandissement des installations. Le modèle de conditionnement dépend de la géométrie de la membrane et de l'application envisagée [26]. Ainsi, les membranes planes sont conditionnées sous forme d'éléments enroulés en spirale, de cartouches plissées, de souples plaques ou de systèmes plats à armature, et les membranes tubulaires (ou fibre creuse), en faisceau.

Les entrées de section étant faibles, la diminution du colmatage et de la polarisation de concentration, sont essentiellement réalisées en utilisant des vitesses de circulation élevées.

Les tubulaires, de diamètres intérieurs importants, supportent des vitesses importantes mais ont la plus faible densité (c'est-à-dire: surface membranaire par unité de volume modulaire).



A/ Membrane spirale,
 B/ membrane tubulaire,
 C/ membrane fibre creuse,
 D/ membrane plane.

Figure 12 : Géométrie et conditionnement des membranes [20]

CHAPITRE 3

Mecanisme de transfert

INTRODUCTION	19
1/ TRANSFERT DU SOLVANT	19
1.1/ LE BOUCHAGE DES PORES	19
1.2/ ADSORPTION :	20
1.3/ ACCUMULATION DE LA MATIERE AU VOISINAGE DE LA MEMBRANE: POLARISATION DE CONCENTRATION	20
<i>a/ Modèle du film:</i>	20
<i>b/ Modèle osmotique</i>	22
1-4/ DEPOT DE PARTICULES	23
<i>a/ Modèle de filtration sous gâteau:</i>	23
<i>b/ Modèle de migration latérale</i>	24
<i>c/ Modèle d'érosion</i>	24
<i>d/ Modèle de polarisation des particules</i>	25
2. TRANSFERT DE SOLUTE	26

Mécanismes de transfert

Introduction

Le transfert de matière à travers la membrane d'ultrafiltration dépend de plusieurs paramètres:

- de la nature de la membrane et de la distribution de la taille des pores,
- de la taille des molécules des solutés,
- des propriétés physico-chimiques de la solution,
- des conditions opératoires telles que la pression ΔP transmembranaire, de la concentration de charge, de la température, des conditions hydrodynamiques et de la durée de fonctionnement [25,27,28].

L'étude du transfert des solvants à elle seule, ne peut expliquer les mécanismes de transfert de la matière d'ou, la nécessité d'étendre l'étude des transferts de matière aux mécanismes de transfert du soluté.

1/ Transfert du solvant

L'observation expérimentale de la variation du flux d'une eau pure en fonction de la pression transmembranaire permet d'assimiler la membrane à un milieu poreux auquel peut s'appliquer la loi de DARCY [27,28].

$$J_v = \frac{\Delta P}{m_s R_d} = L_p \Delta P \quad (1)$$

Cette équation permet de définir les caractéristiques globales de la membrane à savoir la perméabilité et la résistance hydraulique.

Dans le cas d'une solution complexe, le flux est plus faible et ne varie plus linéairement avec la pression, ceci est dû à la superposition de plusieurs phénomènes dont l'impédance relative dépend des caractéristiques de la membrane et du fluide traité.

Parmi ces phénomènes on distingue:

1.1/ Le bouchage des pores

C'est l'inclusion de fines particules dans les pores de la membrane provoquant un accroissement de la résistance hydraulique du milieu poreux.

Ce phénomène dépend [25,27,28,29]:

- de la taille relative des pores,
- des particules présentes dans le liquide,
- de la densité des particules,
- des conditions hydrauliques et de la pression.

On notera qu'en ultrafiltration ce phénomène est réduit voir inexistant, étant donnée la taille des pores qui est très faible par rapport aux particules.

1.2/ Adsorption :

C'est la fixation des matières à la surface ou à l'intérieur des pores sous l'action des forces physico-chimiques. Elle dépend:

- des propriétés de la solution ,
- des caractéristiques de la membrane ,
- de la nature chimique des solutés ,
- de l'état de la membrane ,
- de la taille des pores .

Ce phénomène provoque une augmentation de la résistance hydraulique du milieu poreux. La membrane ne peut être régénérée que par un nettoyage chimique [25,27].

1.3/ Accumulation de la matière au voisinage de la membrane (polarisation de concentration):

Pour décrire l'influence des conditions opératoires sur le transfert de matière, plusieurs modèles ont été proposés:

a/ Modèle du film:

Par analogie avec le phénomène de transfert de matière par diffusion en phase liquide des hypothèses ont été émises (Figure 13) [30-32]:

- le transfert de matière est localisé à l'intérieur d'une couche d'épaisseur δ au voisinage de la membrane;
- le flux convectif lié à la pénétration J , est équilibré par un flux de diffusion J_d , induit par le gradient de concentration ($C_m - C_0$) qui obéit à la première loi de Fick:

$$J_d = -D \frac{\partial C}{\partial y} \quad (2)$$

doivent être celles de la solution proche de la membrane, ou la concentration C_m est cent fois plus élevée que la concentration C_0 .

Il est très important de noter que le modèle de film a été développé dans le cas des solutés totalement retenus par la membrane, il a été étendu ensuite à des concentrations non nulles dans le perméat.

Cependant pour calculer K de l'équation (3) il faut connaître la concentration C_m , d'où l'hypothèse du gel proposée par BLATT et *Coll.* et citée par AIMAR [36] à savoir que:

l'augmentation de la concentration à la surface de la membrane due à l'augmentation de la pression est suffisamment importante pour que la solution forme un gel.

Cette hypothèse a souvent été utilisée pour calculer K , puisqu'elle prévoit l'existence d'un flux limite donné par la relation:

$$J_{lim} = K L_n \frac{C_g}{C_0} \quad (5)$$

Seulement, WIJMANS et *coll.* [37] ont montré que cette équation conduit dans certains cas à des valeurs de concentrations C_g sans signification physique.

Constatant les limites de ce modèle, certains auteurs ont cherché de façon différente, de prendre en compte les effets de la polarisation de concentration.

b/ Modèle osmotique

Les hypothèses émises lors de l'établissement de ce modèle [37-39] sont:

- *le gradient de concentration existant de part et d'autre de la membrane devient suffisamment important quand la pression augmente pour induire une différence de pression osmotique $\Delta\pi$ non négligeable devant la pression appliquée,*
- *pour une solution donnée, la pression osmotique peut être reliée à la concentration par une loi polynomiale.*

De la première hypothèse, on aura [40]:

$$J = \frac{\Delta P_{eff}}{\mu R_{ef}} = \frac{\Delta P - \Delta\pi}{\mu R_{ef}} \quad (6)$$

De la seconde hypothèse, on aura:

$$\Pi(c) = \sum a_i c_i \quad (7)$$

Associées à la théorie du film (équation 3), ces relations permettent de calculer le coefficient de transfert K et elles ont été donc largement utilisées.

Toutefois, ce modèle ne peut pas à lui seul prévoir l'existence d'un flux limite, bien qu'il rende compte de l'écart entre le flux de solvant et celui d'une solution de macromolécules et ce, dans les mêmes conditions.

I-4/ Dépôt de particules

Dans le cas d'un liquide non homogène, mais contenant des particules en suspension, les phénomènes de gélification et de pression osmotique n'ont plus aucune signification physique. Dans ce cas, on a l'apparition d'une résistance R_d due au dépôt des particules au voisinage de la membrane qui peut être assimilée à un milieu poreux:

D'où:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu_s (R_h + R_d)} \quad (8)$$

Plusieurs mécanismes ont été proposés pour rendre compte de R_d en fonction des conditions opératoires.

a/ Modèle de filtration sous gâteau:

Par analogie avec les mécanismes de transfert de matière mis en jeu dans les opérations de filtration classique ou de microfiltration frontale, des hypothèses ont été émises pour décrire le passage de flux à travers la membrane [41,42].

Il suppose que: *toutes les particules entraînées par convection vers la membrane viennent s'accumuler pour former un dépôt statique appelé "gâteau"*. La masse de ce dépôt M_d est alors proportionnelle au volume filtré et à la concentration des particules dans l'alimentation. La résistance de la couche du solide s'écrit:

$$R_d = \alpha \frac{M_d}{A} \quad (9)$$

avec A: aire de la membrane et α : la résistance du gâteau.

α peut être relié aux caractéristiques des particules par la relation:

$$\alpha = 180 \frac{1 - \varepsilon}{d_p^2 \varepsilon^3} \quad (10)$$

ou ε est le degré de vide de la couche et d_p le diamètre des particules dans le dépôt

Ce modèle prévoit une décroissance continue du flux de solvant durant l'expérimentation. De plus, pour une suspension donnée, le gâteau formé sur la membrane a une structure bien définie.

Cependant, en l'absence d'autres phénomènes de colmatage (adsorption et le bouchage des pores), les résultats expérimentaux montrent que J_v atteint un état stationnaire au cours du temps

b/ Modèle de migration latérale

Certains auteurs [42,43] suppose que: *les particules sont animées d'un mouvement dans la direction orthogonale à la membrane et dans le sens opposé au mouvement lié à la perméation de solvant à travers le milieu poreux dû à la non uniformité du champ de vitesse.*

La vitesse de déplacement U_i des particules due à la migration latérale peut être reliée à leurs tailles et aux conditions hydrodynamiques de l'écoulement par une loi générale

$$U_i = AUR_e f(d_p, d_h) \quad (11)$$

ou A est une constante.

Ce modèle n'est pas exploitable quantitativement. D'un point de vue qualitatif, il permet de décrire l'influence des conditions hydrodynamiques sur le transfert mais ne prévoit aucune influence de la concentration de la suspension. C'est pourquoi, d'autres théories ont été développées pour prendre en compte l'influence de la concentration telle qu'elle est observée expérimentalement.

c/ Modèle d'érosion

FANE [40] propose dans ce modèle que: *l'apport de matière par convection est équilibré par un balayage des particules présentes dans la couche liée à la circulation tangentielle du fluide.*

Le bilan de matière sur la couche permet d'écrire:

$$J_{c_0} A = \frac{\partial \delta}{\partial t} C_m A \quad (12)$$

Par ailleurs la vitesse de balayage $\frac{\partial \delta}{\partial t}$ peut être reliée à la vitesse de cisaillement γ par une relation:

$$\frac{\partial \delta}{\partial t} = -K_e \gamma \quad (13)$$

où K_e est un coefficient d'érosion qui dépend de la taille et de la concentration des particules en suspension.

Si on suppose que le coefficient varie comme une loi puissance en fonction de la concentration et que C_m dans la couche atteint une valeur constante pour des particules données, on aura:

$$J_{Lim} = A C_0^a \cdot U^b \quad (14)$$

où A est une constante.

D'où l'existence d'un flux limite en fonction de la pression qui dépend à la fois de la concentration en suspension, de la taille des particules et des conditions hydrodynamiques.

d/ Modèle de polarisation des particules.

FANE [40] propose *les mêmes équations qu'en modèle du film des solutions macromoléculaires*.

Il est important de noter que tous ces modèles sont applicables dans le cas de solution où de suspension ne contenant qu'un seul type de constituant.

Lorsque le fluide à traiter contient un mélange de solutés dissous et de particules en suspension il est beaucoup plus difficile de faire la part entre les différents phénomènes (polarisation et colmatage) et de proposer des lois capables de décrire les résultats observés. Il existe d'ailleurs que peu de travaux publiés dans ce domaine.

FANE et coll. [40] ont proposé un modèle qui considère *une superposition du rôle de la polarisation et du colmatage*. La confrontation de ce modèle avec les résultats expérimentaux concernant l'ultrafiltration de boues activées, montre que les valeurs du flux obtenues par l'équation suivante sont toujours inférieures aux valeurs mesurées.

$$J_{mélange} = \frac{\Delta P_{eff}}{\mu_s (R_h + R_d)} \quad (15)$$

ΔP_f : pression effective obtenue en tenant compte de la différence de pression osmotique $\Delta \Pi$ due à la polarisation estimées à partir des résultats observés, quand le liquide ne contient que les solutés.

R_d : résistance additionnelle mesurée dans les mêmes conditions que lorsque le liquide contient uniquement des particules.

Selon les auteurs [25,40], la formation de la couche de polarisation peut être perturbée par les particules qui provoquent un balayage de cette dernière et agissent comme promoteurs de turbulence. Il n'est cependant pas exclu que d'autres phénomènes soient responsables de la mauvaise adéquation de ce modèle de superposition. En effet, l'existence d'interactions de nature physico-chimique entre les différents constituants peut également aller dans le même sens.

Une adsorption des matières organiques à la surface des particules peut par exemple conduire à une augmentation de leurs tailles apparentes et par conséquent à un gâteau de filtration dont la résistance spécifique est plus faible (Equation 10).

Par ailleurs, l'existence d'un gradient de concentration dû à l'accumulation des macromolécules retenues par le milieu filtrant peut modifier les conditions hydrodynamiques dans la couche et donc agir sur le colmatage.

Tous les modèles qui viennent d'être présentés supposent que la membrane se comporte comme un milieu poreux, homogène par rapport au transfert de matière.

Cependant, la plus part des membranes d'ultrafiltration ont une porosité (surface ouverte/surface totale) très faible de l'ordre de 1 à 10%. D'autre part, les pores qui constituent cette surface ouverte ne sont pas parfaitement calibrés.

Partant de ces constatations, plusieurs auteurs [25,40], proposent de modifier la théorie du film afin de prendre en considération cette hétérogénéité. Ils supposent, pour la signification du problème, *que la membrane est constituée de deux régions, l'une à "haute perméabilité" et l'autre à "faible perméabilité"*. L'hétérogénéité des pores, entraînerait donc une hétérogénéité de la polarisation de concentration. L'interprétation et la modélisation des phénomènes est alors particulièrement complexe.

2. Transfert de soluté

Dans tous les modèles qui ont été préalablement cités, on considère que les particules ou macromolécules sont totalement retenues par la membrane.

Un autre paramètre a été pris en considération pour caractériser la séparation, il s'agit de la sélectivité de la membrane par rapport à une molécule donnée. La grandeur utilisée est le taux de rejet T_R .

$$T_R = 1 - \frac{C_p}{C_0} \quad (16)$$

Dans le cas des protéines, certains auteurs [44-46] ont montré que T_R dépend de la membrane, du soluté, des conditions opératoires et de l'adsorption des protéines sur la membrane.

Dans le cas du lactosérum doux, les travaux de Taddei et *coll.* cités par Zidoune et Nakao [47,48] ont mis en évidence l'influence de l'adsorption et du dépôt de particules sur la composition du perméat.

D'autres auteurs [25,49] ont montré que le flux de perméat et T_R dépendent des conditions opératoires, de la masse moléculaire du soluté et de la conformation des macromolécules en solution.

Certains auteurs [50,51] insistent par des observations expérimentales, sur l'importance de la déformation des macromolécules de polymère qui, peut être provoquée par des contraintes de cisaillement due à l'écoulement du liquide à travers les pores. Ils suggèrent par ailleurs l'application de la loi de FLORY citée par BALMANN [27] pour les solutions semi-diluées. Cette loi prévoit que l'expansion d'une macromolécule flexible de polymère dans un solvant est déterminée par un équilibre osmotique et dépend de sa concentration en solution. La taille apparente des molécules serait d'autant plus petite que la concentration est élevée.

Par transposition à l'ultrafiltration, l'augmentation de la pression entraîne l'augmentation de la concentration au voisinage de la membrane d'où la diminution de la taille des molécules qui entraînerait la décroissance de T_R .

Bien qu'elle soit en accord avec la plus part des résultats expérimentaux, seulement elle n'est pas suffisante pour prévoir l'existence d'une valeur de pression à partir de laquelle T_R cesse de décroître, comme cela est observé dans certains cas.

Un autre taux de rejet tenant compte de la concentration C_m à la membrane a été défini comme étant le taux de rejet réel exprimé par la relation suivante [51]:

$$T_r = 1 - \frac{C_p}{C_m} \quad (17)$$

Pour des solutions diluées non chargées (Polystyrène dans un solvant organique tel que le Cyclohexane), le taux de rejet T_r a été exprimé en se basant sur le modèle du film.

Toutefois, la difficulté ou plutôt l'impossibilité d'accéder avec les moyens technologiques actuels à la mesure ou à la détermination de la valeur de la concentration à la membrane C_m , rend difficile l'utilisation de la notion de taux de rejet réel. La plupart des auteurs se contentent de l'utilisation du taux de rejet observé T_R .

Dans le cas de solutions polydispersées, comme les solutions de Dextran, l'interprétation et la compréhension des mécanismes de transfert des molécules à travers la membrane est particulièrement complexe.

Enfin, certains auteurs, ont montré en analysant par perméation sur gel (GPC) que la distribution des masses molaires dans le perméat pouvait être différente de celle dans le retentat et ils ont alors proposé de définir des taux de rejet partiels T_{ri} , chacun d'eux étant relié à une masse molaire donnée.

$$T_{ri} = 1 - C_{pi} / C_{0i} \quad (18)$$

L'étude réalisée de façon plus systématique par BALMAN [27] a permis de mettre en évidence l'influence de la vitesse et de la pression sur la repartition des masses molaires dans le perméat lors de l'ultrafiltration de solution de Dextran.

PARTIE
EXPERIMENTALE

Chapitre 4

Caractérisation et ultrafiltration des margines

INTRODUCTION :	31
I/ CARACTÉRISATION DES MARGINES :	31
1) APPAREILLAGE ET MÉTHODES :	31
1.1- <i>Appareillage</i> :	31
1.2/ <i>Méthodes</i> :	31
2/ RÉSULTATS ET INTERPRÉTATION :	32
3/ CONCLUSION :	33
II/ ULTRAFILTRATION DES MARGINES :	33
1/ ETUDES ANTERIEURES :	33
2/ MATÉRIELS ET MÉTHODES :	34
2.1/ MATÉRIELS :	34
2.1.1/ <i>Appareillage</i> :	34
2.1.2/ <i>Membranes et modules</i> :	36
A / <i>Membranes</i> :	36
<i>Les membranes minérales</i> :	36
<i>Membrane organique PCI</i> :	38
B/ <i>les modules</i> :	38
2.2/ MÉTHODES :	40
2.2.1/ <i>Détermination de l'état de référence des membranes</i> :	40
2.2.2/ <i>Détermination de la part du colmatage dû à l'adsorption</i> :	40
II.2.3/ <i>ultrafiltration des margines</i> :	40
3/ RÉSULTATS ET INTERPRÉTATION	40
3.1/ <i>ETUDE DE L'ÉTAT DE RÉFÉRENCE DES MEMBRANES</i> :	40
3.2/ <i>DÉTERMINATION DE LA PART DE COLMATAGE DÛ À L'ADSORPTION</i> :	41
3-3/ <i>INFLUENCE DES CONDITIONS HYDRODYNAMIQUES SUR LE FLUX DE PERMÉAT</i> :	41
A/ <i>Membrane CEREVER 0.1µm</i> :	41
B/ <i>Membrane CEREVER 25A°</i>	42
C/ <i>Membrane PCI-BX6</i> :	43
CONCLUSION :	44
3-4/ <i>INFLUENCE DES CONDITIONS HYDRODYNAMIQUES SUR LE TAUX D'ABATTEMENT DE LA DCO ET DES MES</i>	45
A/ <i>Membrane CEREVER Ø 0.1µm</i>	45
B/ <i>Membrane CEREVER 25A°</i>	46
C/ <i>Membrane PCI-BX6</i> :	48
3.5/ <i>ESSAI DE CONCENTRATION</i> :	49
CONCLUSION :	53
3-6/ <i>INFLUENCE DU SEUIL DE COUPURE DES MEMBRANES SUR LE FLUX DE PERMÉAT ET L'ABATTEMENT DE LA DCO</i> :	53
CONCLUSION :	57

Caractérisation et l'ultrafiltration des margines

Introduction :

Les eaux végétales étudiées sont issues de l'unité de production publique de TADMAIT Commune de Tadmaït Wilaya de Tizi-Ouzou située à 80Km à l'est d'Alger.

Cette unité a une capacité de transformation de 5 tonnes d'olives par jour et elle travaille depuis 1993, 12 heures par jour durant la saison de récolte.

De part le caractère particulier de ces rejets, les techniques membranaires particulièrement, l'ultrafiltration et la microfiltration, procédés de séparation opérant sans changement de phase, apparaissent plus adéquats.

Dans ce cadre, une étude sur le traitement de ces margines a été réalisée à l'aide de membrane d'ultrafiltration et de microfiltration.

I/ Caractérisation des margines :

Le choix des paramètres de pollution est imposé par la destination de l'eau et les objectifs assignés à cette étude.

Les paramètres analysés sont subdivisés en deux :

- les paramètres organoléptiques : la couleur et l'odeur ;
- les paramètres physico-chimiques : pH, conductivité, MES, MVS, DBO₅, DCO et les Huiles et Graisses.

1) *Appareillage et Méthodes :*

1.1- Appareillage :

- pH-mètre ;
- Conductimètre ;
- DBOmètre.

1.2/ Méthodes :

- L'odeur et la couleur : sont appréciées par l'odorat et l'œil ;
- MES et MVS : sont déterminées par la méthode de séchage [52];
- DCO : est mesurée par la digestion chimique [53]
- Huile et Graisse : sont analysées par la méthode d'extraction au solvant [52].

2/ Résultats et interprétation :

L'ensemble des résultats d'analyses effectuées sur les échantillons prélevés durant les différentes années sont rassemblées dans le tableau 4.

Paramètres		Echantillon 93/94	Echantillon 94/95	Echantillon 95/96	Norme de rejet dans le milieu naturel [6]
organoléptiques	Couleur	Brun noire	Brun noire	Brun noire	Incolore
	Odeur	Spécifique à l'huile d'olive	Spécifique à l'huile d'olive	Spécifique à l'huile d'olive	Inodore
physico-chimiques	pH	4.5	4.3	4.4	5.5 < pH < 8.5
	Conductivité ms/cm	11	10	11	
	MES (mg/l)	39841	42000	40720	<500
	MVS (mg/l)	6976	5113	4100	
	DBO ₅ (mg/l)	21000	19000	17000	<500
	DCO (mg/l)	42000	32000	30000	<500
	Huile et graisse (mg/l)	903	954	947	

Tableau 4 : Caractérisation des margines de Tadmaït.

L'analyse des résultats expérimentaux obtenus fait apparaître que durant les différentes récoltes, la variation des valeurs des paramètres caractérisant la pollution n'est pas significative. Les valeurs des paramètres de pollution obtenus sont du même ordre de grandeur que celles rapportées dans la littérature (Tableau 1).

Nous constatons d'après ces résultats que notre rejet présente trois fractions contribuant à la pollution :

- les substances organiques représentées par la mesure de la DCO, DBO₅, MES, MVS, et huiles et graisses. Ces substances sont présentes sous forme d'émulsions ;
- les substances organoléptiques représentées par une forte coloration et une odeur spécifique ;
- les substances ioniques responsables de l'acidité et de la forte conductivité.

Le choix et le degré de traitement désiré sont imposés par la destination de l'eau traitée [6], à savoir, l'eau est rejetée dans le milieu naturel, utilisée pour l'agriculture ou recyclée en amont de l'unité de production ou autres...

Dans le cas de rejet dans le milieu naturel, les normes préconisées sont citées dans le tableau 4, ce qui signifie un abattement de la DCO et MES de 98%, une élimination total de la couleur et de l'odeur ainsi qu'un pH proche de la neutralité.

L'étude bibliographique citée au chapitre 1, a montré les limites des procédés classiques pour ce genre d'effluent, d'où l'idée d'utiliser les techniques membranaires, sachant que toutes les fractions de pollution précitées sont constituées de substances dissoutes de différentes tailles moléculaires.

3/ Conclusion :

Les valeurs obtenues classent l'effluent parmi les rejets à caractère organique dominant.

L'utilisation de techniques membranaires dans le traitement de ces rejets imposerait qu'elles puissent répondre aux exigences imposées aux rejets des eaux dans le milieu naturel par la législation.

II/ Ultrafiltration des margines :

1/ Etudes antérieures :

F. VIGO et coll. [54], ont effectués un ensemble d'expériences pour vérifier la possibilité d'utilisation de la technique d'ultrafiltration dans le cas des eaux de végétation (margines) en utilisant une membrane d'ultrafiltration fabriquée par le TECNEB-Spa en collaboration avec l'Institut de Chimie Industrielle de Génova.

L'ensemble de leurs expériences (Résultats droits de la TECNEB-Spa) ont été en faveur du procédé à membrane pour le traitement de ces rejets.

M. RAMPICHINI [55], a choisi de développer une combinaison de traitement, basée sur les procédés d'ultrafiltration et d'osmose inverse. Cette combinaison a été améliorée pour pouvoir traiter un débit de margines de l'ordre de 10 m³/j, quantité équivalente à la production d'une petite huilerie.

Après traitement, la DCO a chuté de l'ordre de 99%, le perméat est utilisé dans l'irrigation alors que le retentât est valorisé comme nutriment pour bétail.

P. CAPENA et coll. [56], ont mis au point une station de traitement des margines à quatre sections. La première section consiste en un stockage des margines qui faciliterait la décantation (Flottation) et le dimensionnement de la station. La deuxième section est l'ultrafiltration dont l'objectif est d'éliminer les MES et les colloïdes, l'abattement de la DCO est de l'ordre de 50 à 75%. La troisième section est l'adsorption sur résine spécifique du perméat afin de récupérer les polyphénols. La quatrième section est l'osmose inverse qui donnera un perméat limpide dont la DCO est de l'ordre de 1200 ppm.

P. CAPENA et coll. [57], proposèrent la vérification de la combinaison ultrafiltration - adsorption - osmose inverse en utilisant des membranes en polysulphone pour l'ultrafiltration, des polymères synthétiques comme adsorbant et les membranes de polypipérazines acides pour l'osmose inverse. Ils ont obtenu une DCO de l'ordre de 9000 ppm soit 99% d'abattement et un coût du litre d'eau traitée de 3 centimes en monnaie Italienne).

G. SERAFIN et coll. [58], utilisait une membrane minérale à géométrie multicanale et tubulaire de nanofiltration en combinaison avec l'osmose inverse. L'utilisation du nettoyage par retour du perméat (Backflushing), lui a permis d'éliminer le problème de colmatage rapide des membranes et d'obtenir un abattement de la DCO de 99%.

2/ Matériels et méthodes :

2.1/ Matériels :

2.1.1/ Appareillage :

c'est un pilote mixte de microfiltration et d'ultrafiltration, le MICROLAB 130S de la firme GAMMA FILTRATION (France).

Le MICROLAB 130S est le résultat d'une miniaturisation d'installations industrielles conçues pour le traitement des milieux biologiques. Ses conditions de fonctionnement sont analogues aux installations de taille plus importante.

L'installation comprend une pompe volumétrique d'alimentation à débit réglable de 200 à 800 l/h. Elle alimente une boucle de recirculation qui comprend une pompe de recirculation, un débitmètre électromagnétique réglable de 0 à 5 m³/h, un échangeur de chaleur. La pression de sortie est réglée par une vanne à membrane et le débit de retour du concentrât est réglable par un débitmètre de 100 à 1000 l/h.

Les caractéristiques globales de cette installation sont données par le tableau 5 [59].

Caractéristiques générales	
Température maximale du système	95°C
Viscosité maximale	900 Cps
Pression maximale du système	8 bar
Volume de la cuve	25 litres
Puissance installée	4.1 kW

Tableau 5 : caractéristiques générales du Microlab 130S [59].

Le schéma du dispositif expérimental est présenté sur la figure 14 :

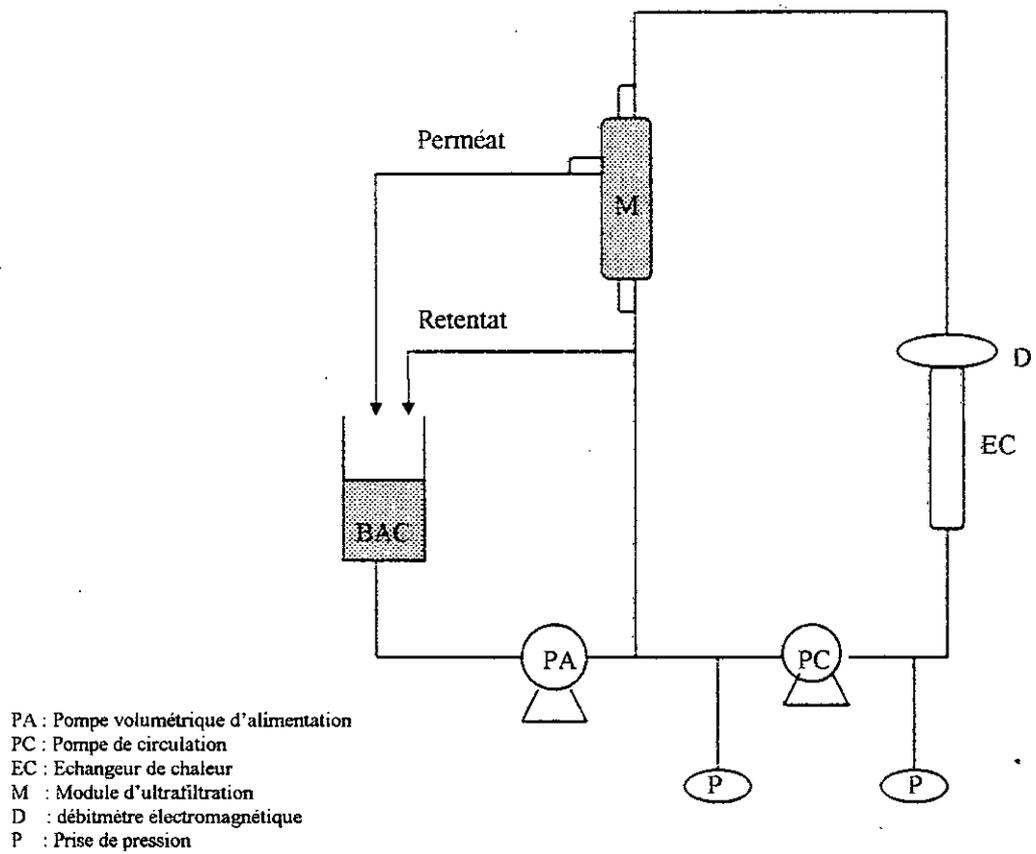


Figure 14 : Schéma du pilote MICROLAB 130S [59].

2.1.2/ Membranes et modules :

A / Membranes :

Lors de cette étude trois types de membranes ont été testés :

- deux membranes minérales de type CERAVÉR de diamètres des pores respectivement de $0.1\mu\text{m}$ et de 250\AA ;
- une membrane organique de nom commercial PCI-BX6 de seuil de coupure de 20.000 Daltons.

Les membranes minérales :

ce sont des éléments filtrants multicanaux, comprenant un support constitué d'un corps rigide en alumine de structure macroporeuse très perméable et très solide. Le diamètre des pores du support est d'environ $15\mu\text{m}$ comportant plusieurs canaux parallèles de diamètre de 4mm , dont la surface intérieure est revêtue de la membrane.

Le liquide circule à l'intérieur des canaux et le perméat s'écoule à travers la membrane puis chemine dans le support entre les canaux pour sortir par la surface latérale extérieure.

La configuration géométrique de l'élément filtrant est présentée sur la figure 15:

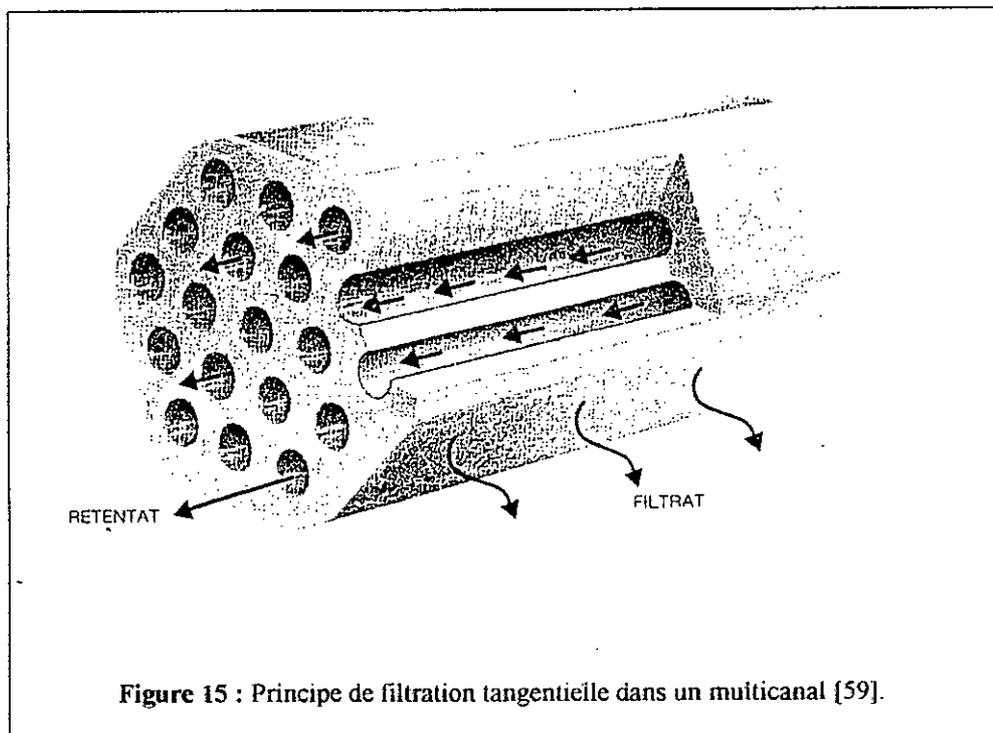


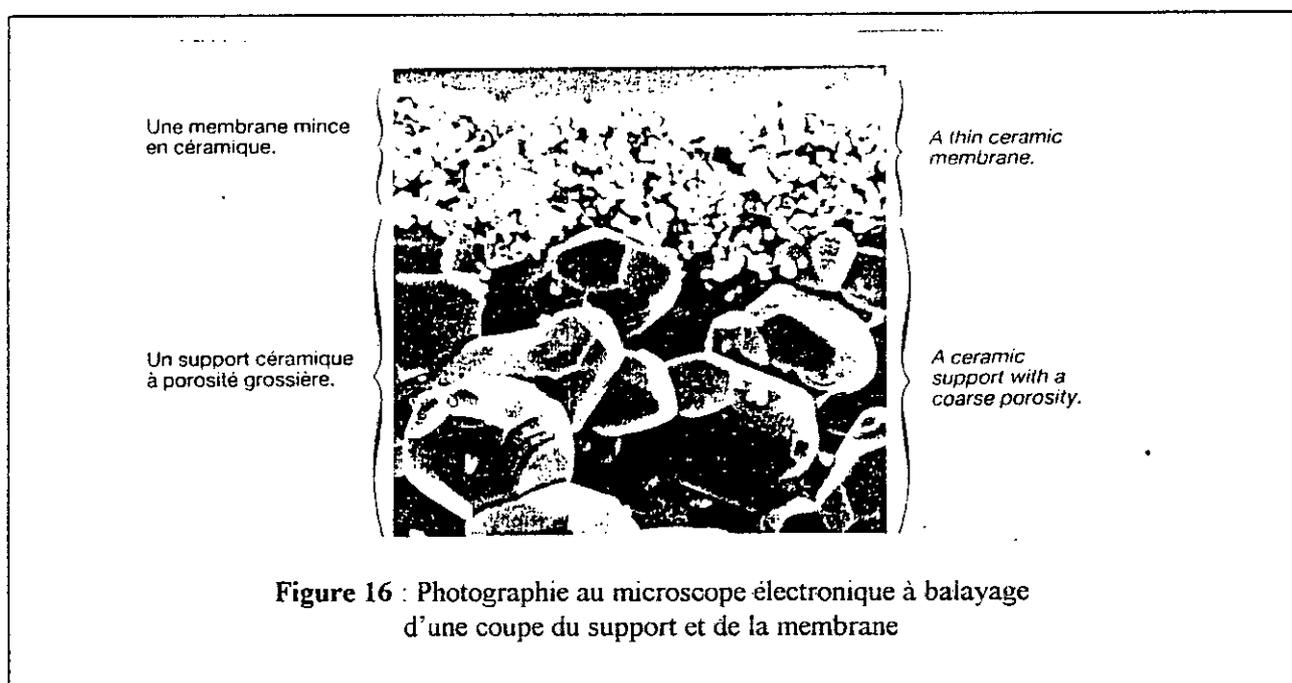
Figure 15 : Principe de filtration tangentielle dans un multicanal [59].

Grâce à la très grande perméabilité du matériau du support, la perte de charge due à l'écoulement à travers le support est en général négligeable par rapport à la perte de charge liée à la traversée de la membrane.

Les caractéristiques du support sont comme il suit :

- *Composition* : Al_2O_3 ;
- *diamètre moyen des pores* : $15\mu m$;
- *diamètre du canal* : $4mm$;
- *longueur* : $850mm$;
- *nombre de canaux* : 19 ;
- *surface utile des membranes P19-40* : $0.20m^2$;
- *pression d'éclatement* : 100 bars.

La membrane est constituée d'une ou plusieurs couches de céramique à porosité finement calibrée. Le support et la membrane sont liés d'une manière monolithique par frittage. La figure 16 montre la photographie au microscope électronique à balayage d'une coupe du support et de la membrane.



Les caractéristiques des membranes d'ultrafiltration :

- *Composition* : $\alpha-Al_2O_3$;
- *diamètre des pores des membranes utilisées* : $1000A^\circ$ et $25A^\circ$;
- *résistance à la corrosion* : limitée.

Membrane organique PCI :

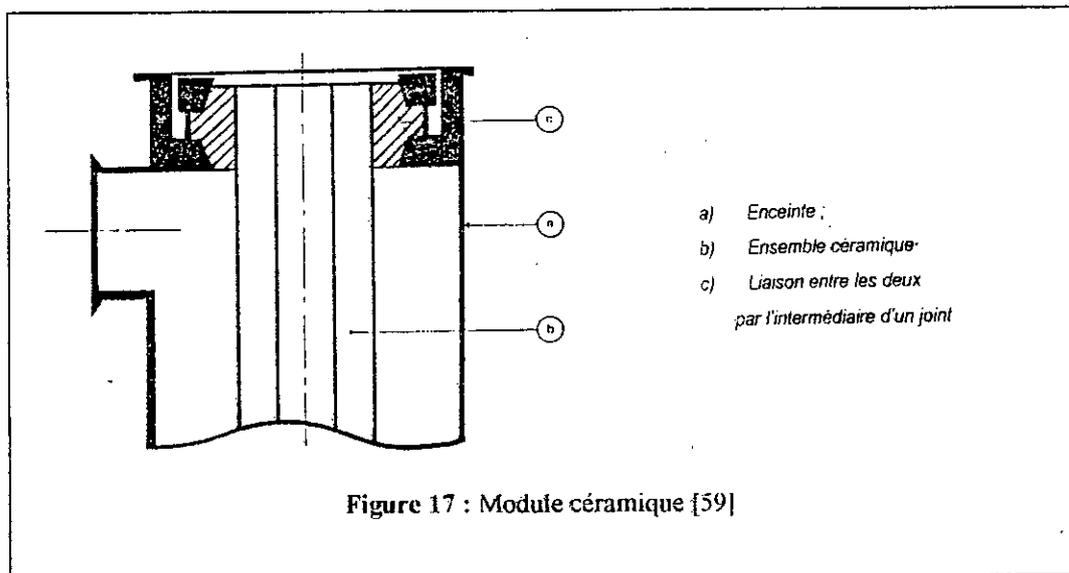
c'est une membrane synthétique composite à base de polymères polysulfone sulfonés dont la surface interne est revêtue par du papier synthétique. Elle se présente sous forme de tube de diamètre 12.46mm et de longueur 1220mm.

Les caractéristiques de la membrane sont :

- *seuil de coupure : 20000 Daltons ;*
- *surface utile de la membrane : 0.86m² ;*
- *pH et température de fonctionnement : jusqu'à 70°C de pH=2 à pH=12 ;
jusqu'à 60°C de pH=2 à pH=13 ;*
- *pression maximale : 15 bars ;*
- *tolérance au chlore libre : jusqu'à 500 mg/l ;*
- *les membranes doivent être stockées dans un endroit frais et sec (entre 4°C à 30°C) et remplie d'eau distillée avec un inhibiteur bactérien (tel que l'azoture de sodium).*

B/ les modules :

les éléments filtrants sont assemblés dans des carters (modules) en acier inoxydable. Les figures 17 et 18 illustrent ces modules.



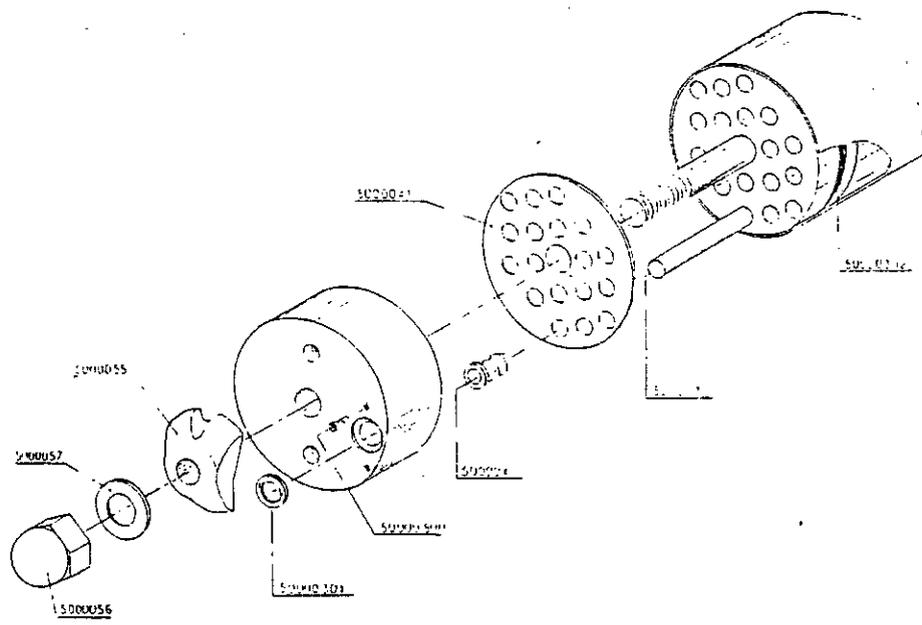


Figure 18 : Module PCI {59}

2.2/ Méthodes :

2.2.1/ Détermination de l'état de référence des membranes :

il est nécessaire de déterminer l'état de référence des membranes qui se caractérise par le flux de solvant dont l'évolution en fonction de la pression transmembranaire doit être linéaire conformément à la loi de Darcy.

Après remplissage du bac d'alimentation, on fait recirculer l'eau pendant quelques minutes, puis on fixe la vitesse de recirculation. On augmente alors, progressivement, la pression et à chaque valeur de celle-ci, on mesure le flux de perméat par la technique de l'emportage.

2.2.2/ Détermination de la part du colmatage dû à l'adsorption :

Son importance a été décrite au chapitre 3. Cela consiste à mesurer le flux de solvant dans des conditions données avant et après que la membrane ait été en contact avec la solution. La différence entre les deux valeurs permet d'apprécier la perte de perméabilité (ou accroissement de la résistance) due à l'adsorption.

2.2.3/ ultrafiltration des margines :

Dans une première étape on s'intéressera à l'évolution du transfert du flux de perméat avec la pression pour déterminer les courbes classiques J_v en fonction de ΔP , auxquelles nous superposerons systématiquement celles donnant les variations des taux d'abattement de la DCO et des MES. Pour cela, on fait varier la pression par palier successif dans le sens des pressions croissantes pour différentes vitesses.

Dans la seconde étape, on s'intéressera à l'évolution du transfert du flux de perméat avec le temps. Pour ce faire on fixe la pression et la vitesse de recirculation et on fait varier le temps.

3/ Résultats et interprétation

3.1/ Etude de l'état de référence des membranes:

Le tableau 6, illustre les différentes valeurs expérimentales de L_{p0} .

Type de membrane	L_{p0} (l/h.m ² .bar)
CERAVER 0.1µm	600.00
CERAVER 250A°	162.20
PCI-BX6	60.00

Tableau 6: Les perméabilités de référence des membranes utilisées T=20°C et Q=0 m³/s

Il est à noter que ces perméabilités ont été obtenues après plusieurs essais de régénération jusqu'à obtention d'une perméabilité constante.

3.2/ Détermination de la part de colmatage dû à l'adsorption:

Les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau 7.

Type de membrane	L_{p_0} (l/h.m ² .bar)	$L_{p_{ad}}$ (l/h.m ² .bar)	Abattement de la perméabilité L_{p_0} %
CERAVER 0.1µm	600,00	508,48	18
CERAVER 25A°	162,20	132,95	22
PCI-BX6	60,00	47,62	26

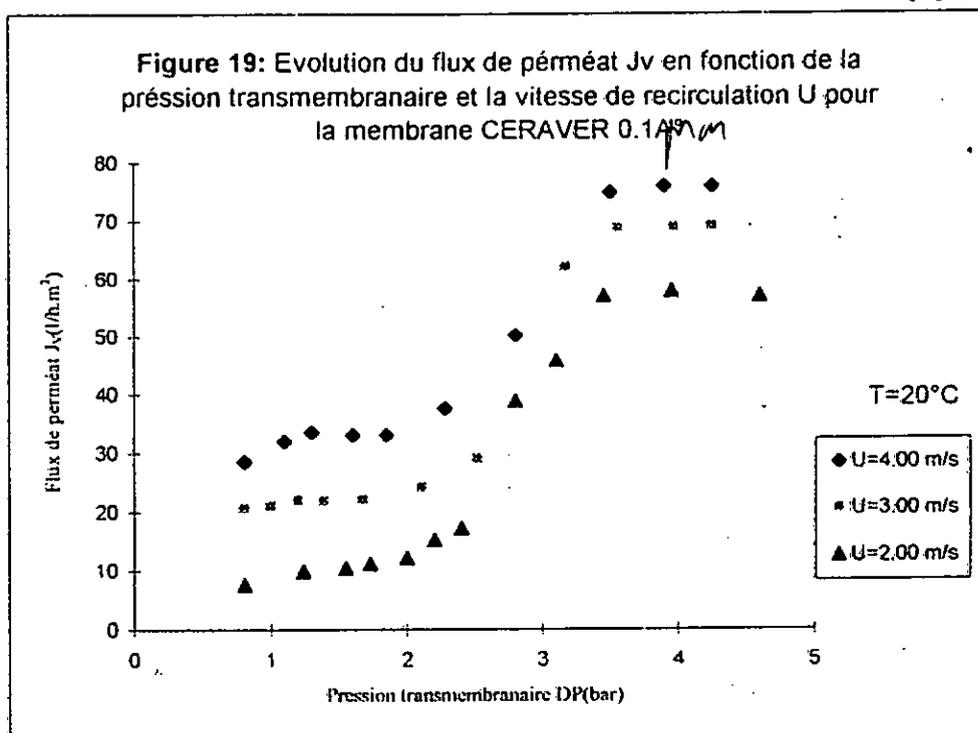
Tableau 7: Influence de l'adsorption sur la perméabilité initiale à T=20°C

L'analyse des pourcentages d'abattement de la perméabilité après essai d'adsorption des margines pendant 24h, sur la surface des membranes, montre que ces pourcentages sont assez proches. Ceci nous permet de confirmer qu'il n'y a pas de forte interaction entre la membrane et la solution. Le colmatage dû à l'adsorption est faible.

3-3/ Influence des conditions hydrodynamiques sur le flux de perméat:

A/ Membrane CERAVER 0.1µm:

L'évolution du flux du perméat J_v en fonction de la pression transmembranaire ΔP , pour différentes vitesses de recirculation, à concentration constante, est présentée sur la figure 19.



Nous obtenons des allures de courbes à double palier. Les premiers paliers sont obtenus à une pression de l'ordre de 1,00 bar. A partir de la pression $\Delta P = 2,00$ bars, le flux de perméat commence à croître pour atteindre un second palier à partir de $\Delta P = 3,60$ bars. Tous ces paliers sont influencés par la vitesse.

Ceci, peut s'expliquer par la destruction de la couche dynamique formée au niveau de la membrane.

Différentes observations permettent d'émettre cette hypothèse :

- 1) *au delà de la pression $\Delta P = 2,00$ bars, la coloration du perméat devient foncée (semblable à celle de la solution initiale), alors qu'à des pressions plus basses, la coloration du perméat est plus claire (jaune - orange claire);*
- 2) *l'étude du taux d'abattement des paramètres de pollution (DCO et MES) en fonction de la pression transmembranaire, montre qu'au delà de 2,00 bars, les valeurs du taux d'abattement de ces paramètres commencent à décroître (Figure 22 et 23).*

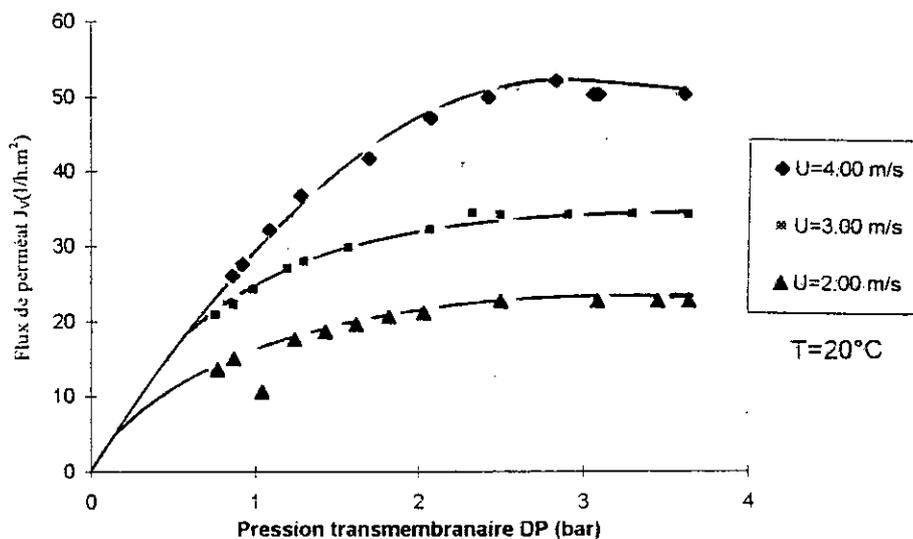
Il est important de noter que la destruction de la couche dynamique a été étudiée par certains auteurs, tels que NGUYEN et NEEL qui ont observé que, pour des solutions de polymères synthétiques (PEG, DEXTRAN), la contrainte de cisaillement, due à l'écoulement de la solution au niveau des pores, provoque la déformation des macromolécules [27]. D'autres, CANEL et RONDELEZ, GUILLOT et Coll., attribuent cette destruction à l'augmentation de la concentration au delà d'une certaine limite rendant possible le passage des molécules [25].

Toutefois, Tous ces auteurs ont travaillé avec des solutions synthétiques et donc l'étude de la distribution moléculaire sur gel des macromolécules dans le perméat pouvait leurs permettre d'émettre et de confirmer ces hypothèses alors que, dans notre cas, nous travaillons avec une solution très complexe ou la détermination des causes exactes de cette destruction n'est pas évidente.

B/ Membrane CERAVER 25A°

Les courbes de la figure 20, donnent les variations du flux d'ultrafiltrat en fonction de la pression transmembranaire pour différentes vitesses de recirculation dans la cellule à $T = 20^\circ\text{C}$ et à concentration constante.

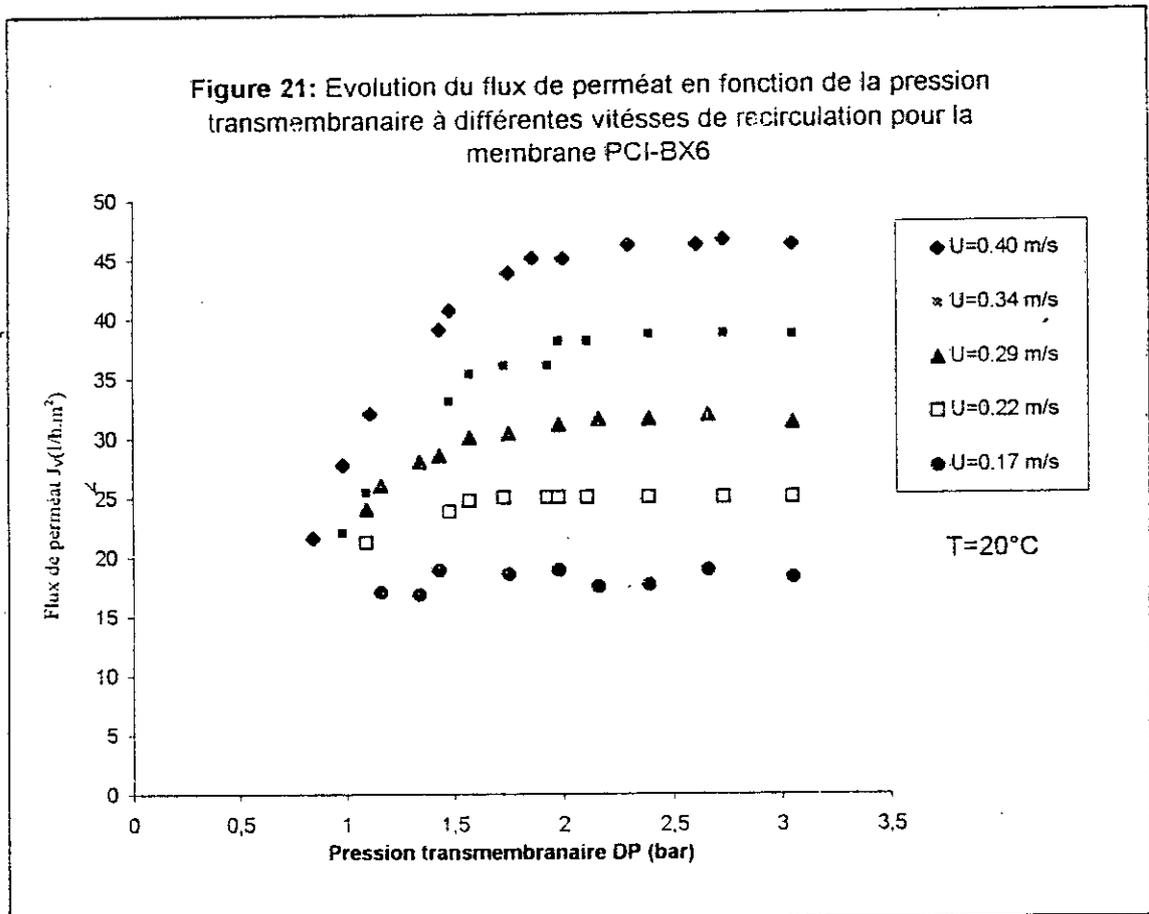
Figure 20 : Evolution du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire et de la vitesse pour la membrane CERAVÉR 25 A°



Les courbes obtenues ont une allure conforme aux courbes de polarisation de concentration d'ultrafiltration données par la littérature. Pour des faibles pressions (ΔP inférieure à 1.60 bars), le flux d'ultrafiltrat croît linéairement pour l'ensemble des vitesses de recirculation. Au delà de la pression 1,6 bar, le flux tend à atteindre un palier. Celui-ci devient alors indépendant de la pression et fortement influencé par la vitesse de recirculation.

C/ Membrane PCI-BX6:

Nous avons établi les courbes donnant les variations du flux du perméat J_v avec la pression transmembranaire ΔP pour différentes vitesses de recirculation à concentration constante (Figure 21).



On observe une allure semblable à celle obtenue pour la membrane CERAVÉR 250A°. Les vitesses de recirculation dans ce cas, sont plus faibles que celles utilisées avec les membranes CERAVÉR (de l'ordre de 0,17 à 0,40 m/s), l'augmentation de la vitesse à une influence bénéfique.

On constate toutefois, que la membrane organique bien que sa porosité soit plus dense, arrive à compenser l'effet de la vitesse en donnant un flux de perméat, à U=0,4 m/s, du même ordre de grandeur que celui obtenu avec une membrane minérale (CERAVÉR Ø250A° à U=4,00 m/s).

Conclusion :

L'étude du passage du flux de perméat à travers les différentes membranes, montre des allures identiques. Les flux de perméat sont fortement influencés par la pression et la vitesse de recirculation.

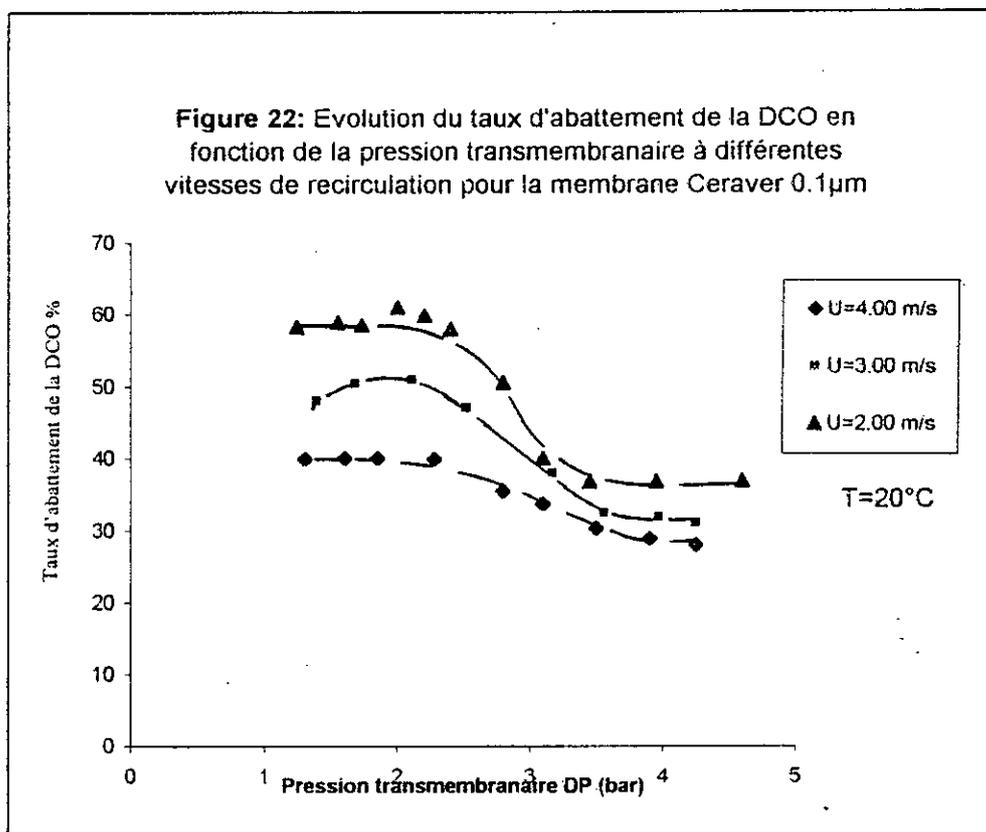
Bien que la membrane CERAVÉR 0.1 μ m ait un diamètre des pores plus grand que celui des deux autres, les valeurs du flux de perméat enregistrées aux paliers, sont plus faibles.

Pour essayer de comprendre les phénomènes qui régissent ces aspects, nous avons étudié l'évolution des taux d'abattement de la DCO et des MES en fonction de la pression transmembranaire.

3-4/ Influence des conditions hydrodynamiques sur le taux d'abattement de la DCO et des MES.

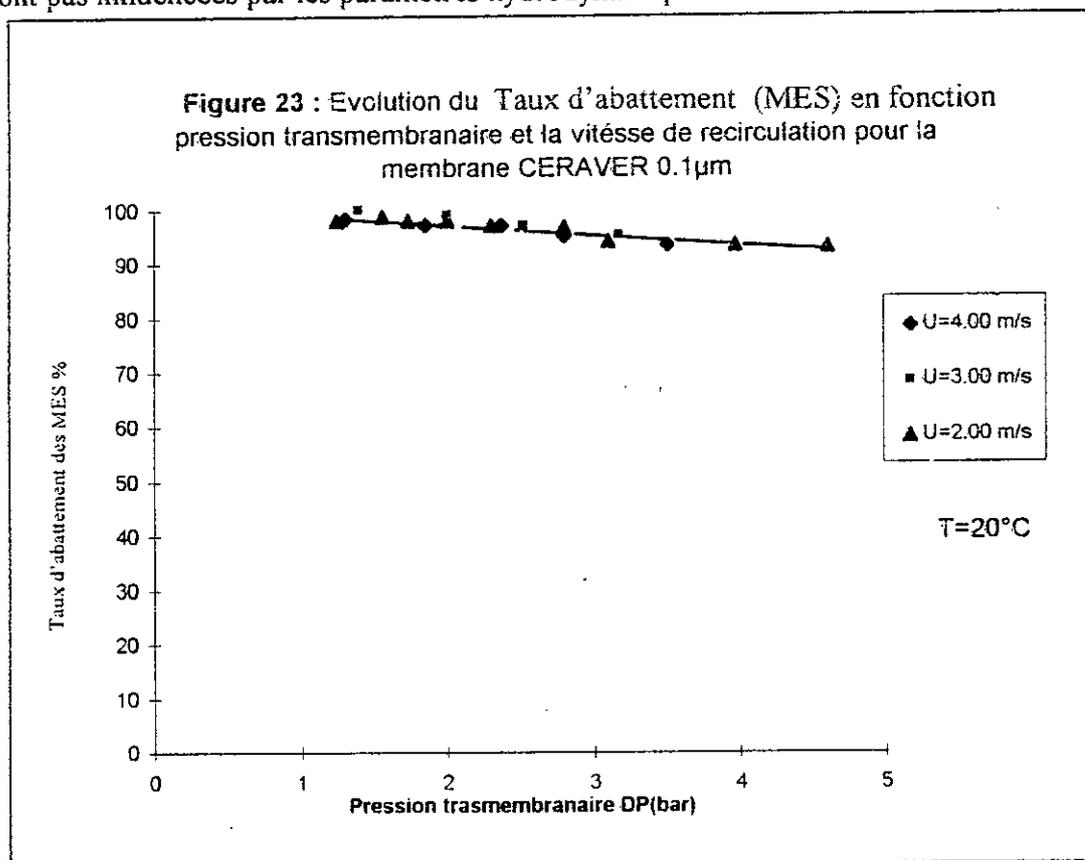
A/ Membrane CERAVÉR \varnothing 0.1 μ m

L'évolution du taux d'abattement DCO en fonction de la pression transmembranaire ΔP à différentes vitesses de recirculation est présentée sur la figure 22.



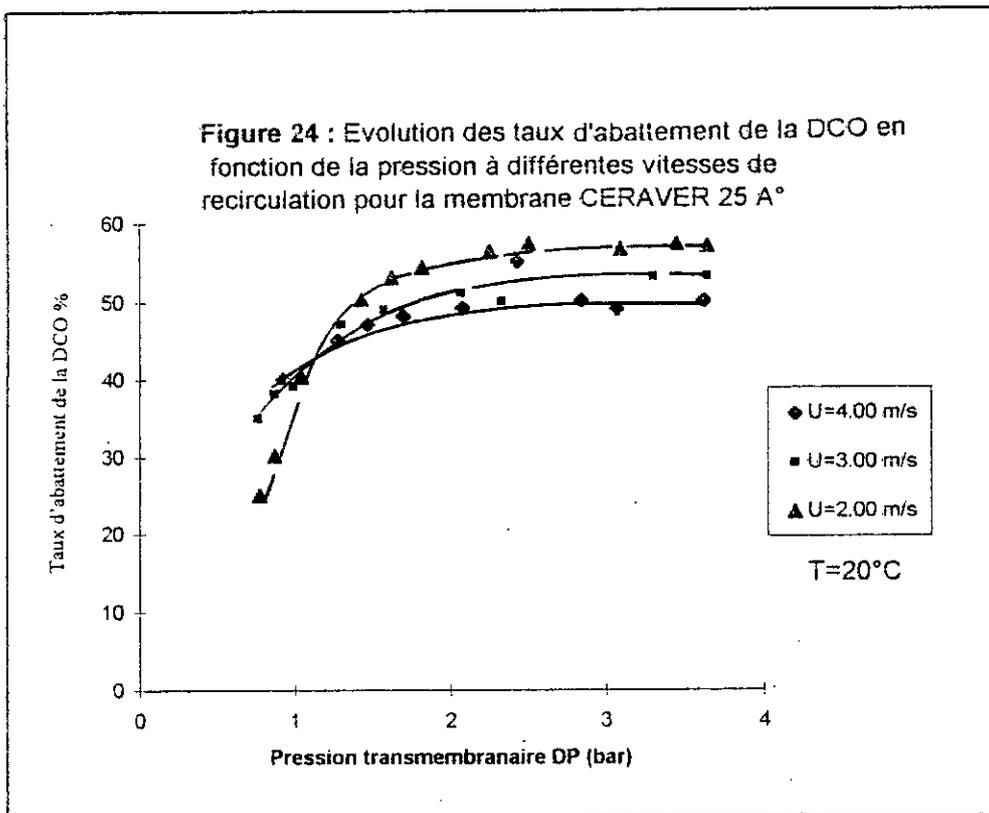
Nous observons que les taux d'abattement de la DCO sont fortement influencés par les conditions hydrodynamiques. Au delà de $\Delta P=2,00$ bars, ces taux chutent brutalement, confirmant ainsi l'hypothèse de la déstabilisation de la couche de polarisation déjà émise. Plus la vitesse est faible, plus grand est le taux d'abattement enregistré. On a, ainsi, pour une pression de 2,00 bars des abattements de 60, 50 et 40% pour, respectivement, les vitesses de recirculation de 2,00 ; 3,00 et 4,00 m/s.

En ce qui concerne les MES (Figure 23), celles-ci sont éliminées à plus de 96% et ne sont pas influencées par les paramètres hydrodynamiques.



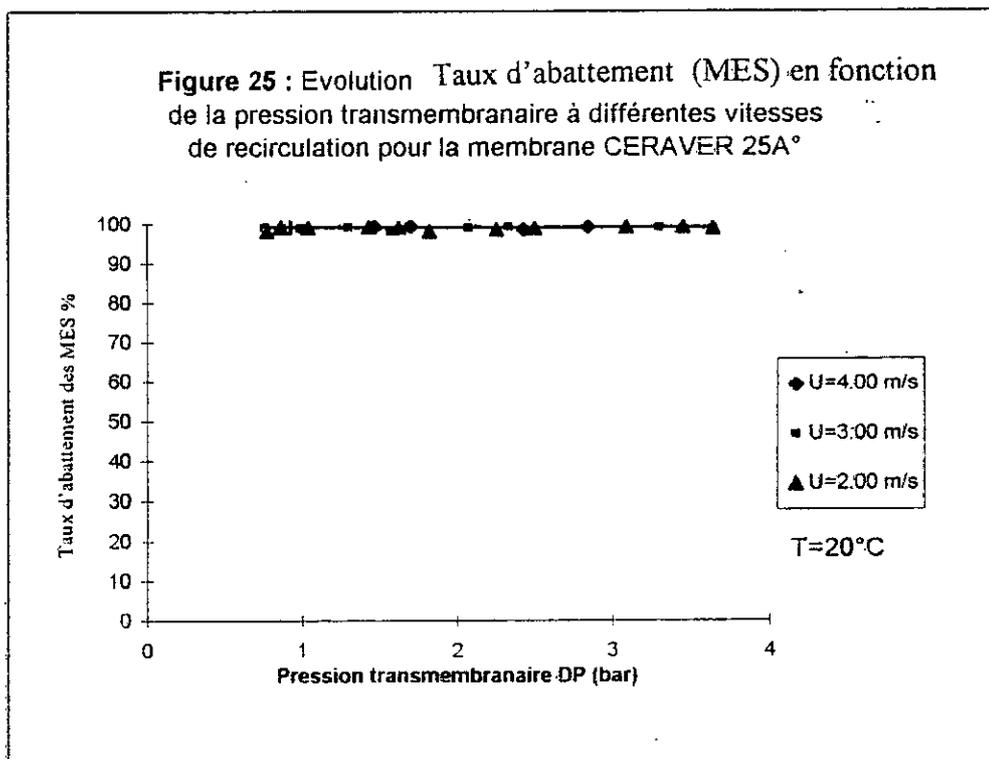
B/ Membrane CERAVER 25A°

L'évolution du taux d'abattement DCO en fonction de la pression transmembranaire à différentes vitesses de recirculation (Figure 24) croit jusqu'à une certaine valeur de pression ($\Delta P=2,00$ bars). Au delà de cette pression, les taux d'abattement deviennent indépendants de la pression.



Il est intéressant de constater que pour cette membrane, la vitesse de recirculation a une plus faible influence sur les taux d'abattement de la DCO comparativement aux résultats obtenus avec la ceraver $\varnothing 0,1 \mu\text{m}$.

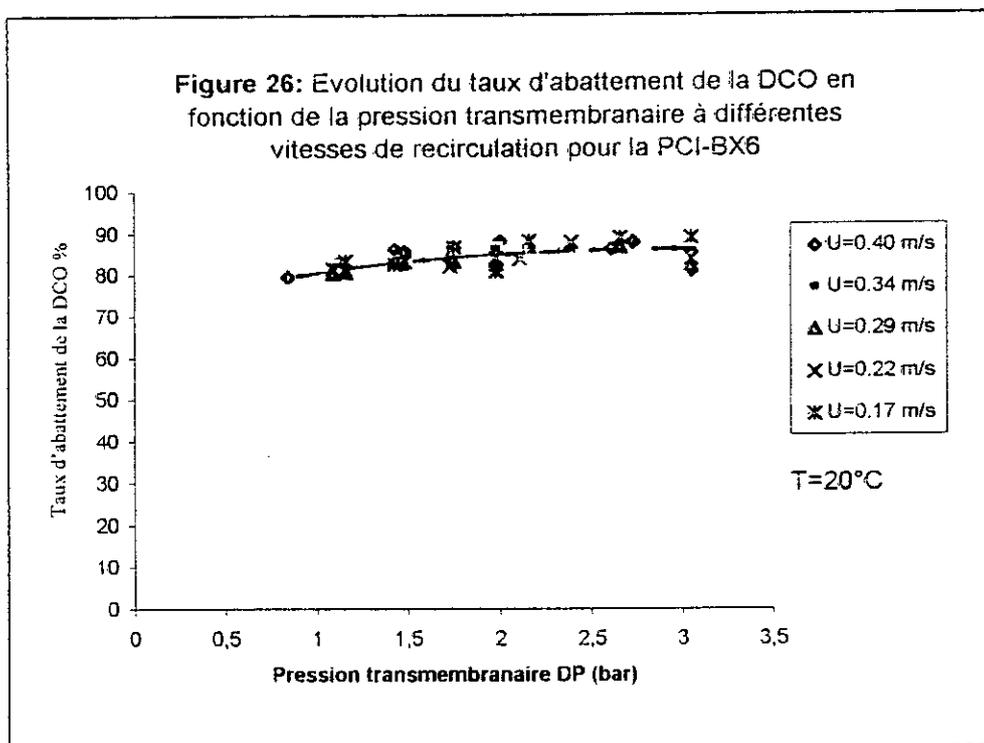
Cependant, l'évolution des taux d'abattement des MES (Figure 25) suivent une courbe stationnaire et sont toutes indépendantes de la vitesse de recirculation. L'élimination des MES est supérieure à 96%.



Bien que les deux membranes Ceraver soient de même nature chimique, on constate que la porosité est un paramètre prépondérant dans l'abattement de la DCO.

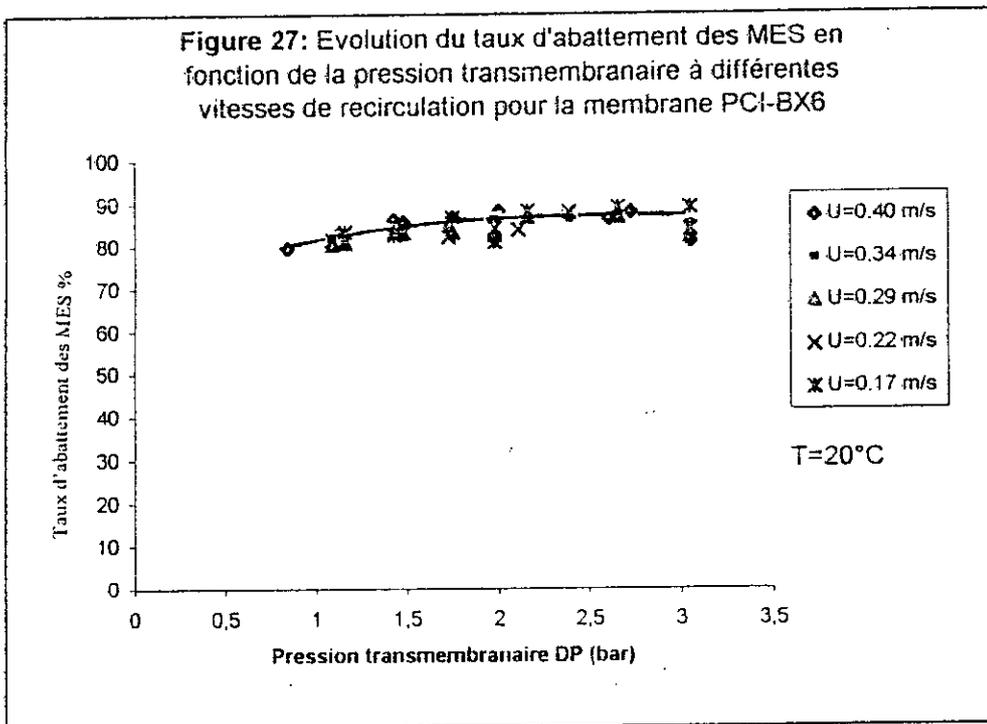
C/ Membrane PCI-BX6:

La figure 26 illustre la variation du taux d'abattement DCO en fonction de la pression transmembranaire à différentes vitesses de recirculation.



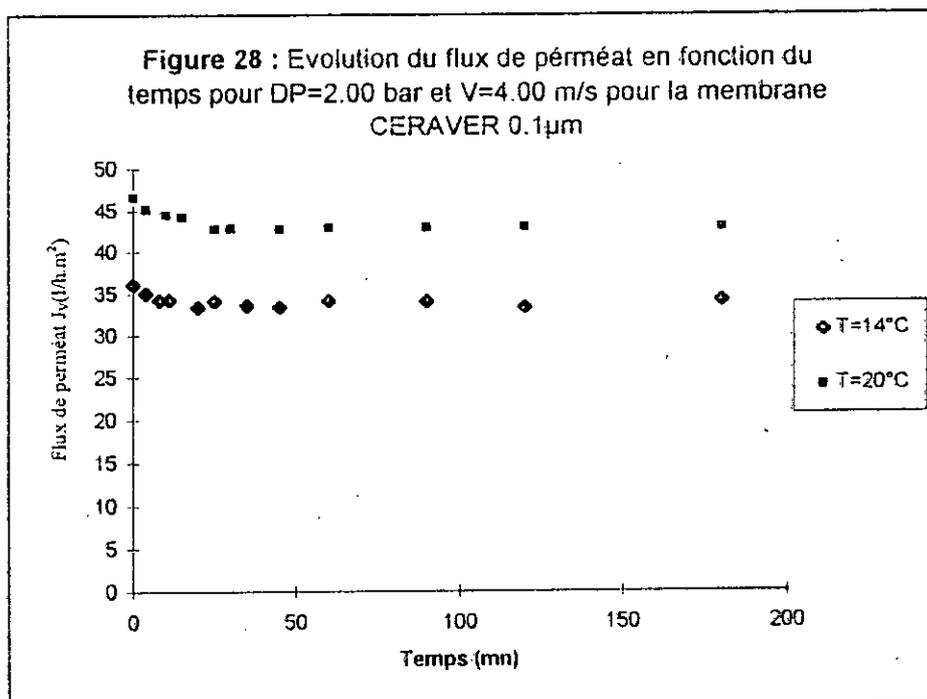
Nous constatons qu'un taux d'abattement assez élevé est obtenu pour toute la gamme de vitesses utilisées. En effet, les taux d'abattement DCO allant de 80 à 90% ont été atteints. Comme pour les membranes précédentes, l'influence de la vitesse de recirculation a peu d'effet sur ces taux d'abattement.

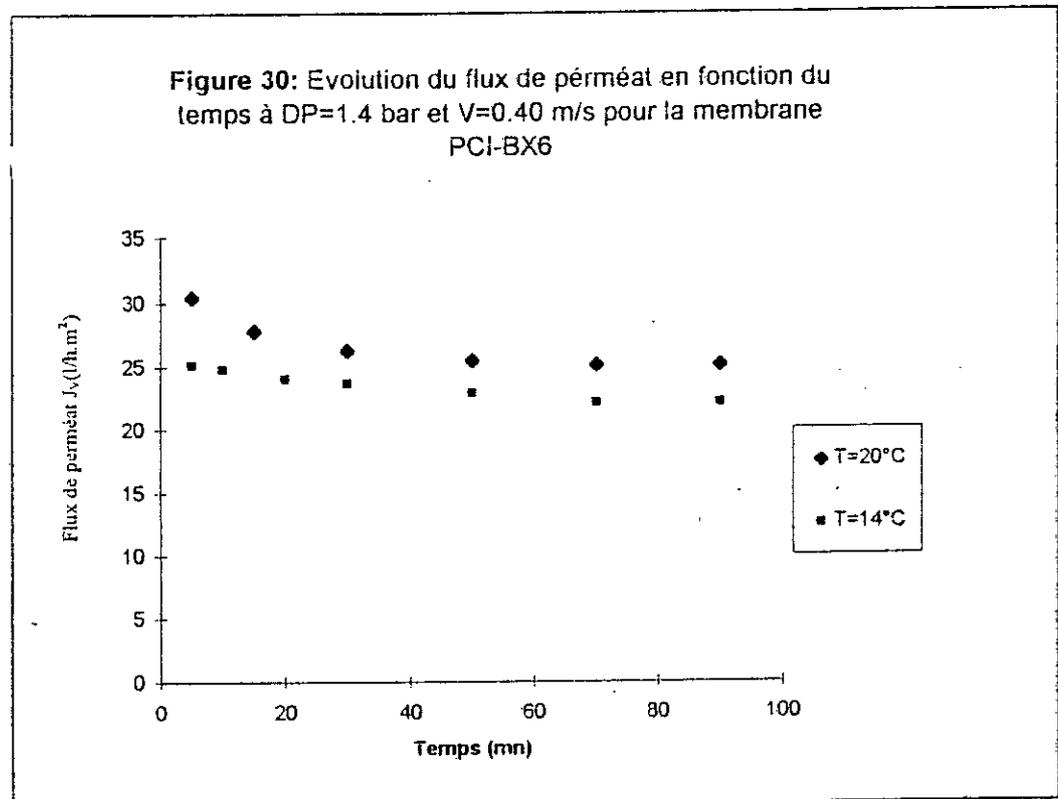
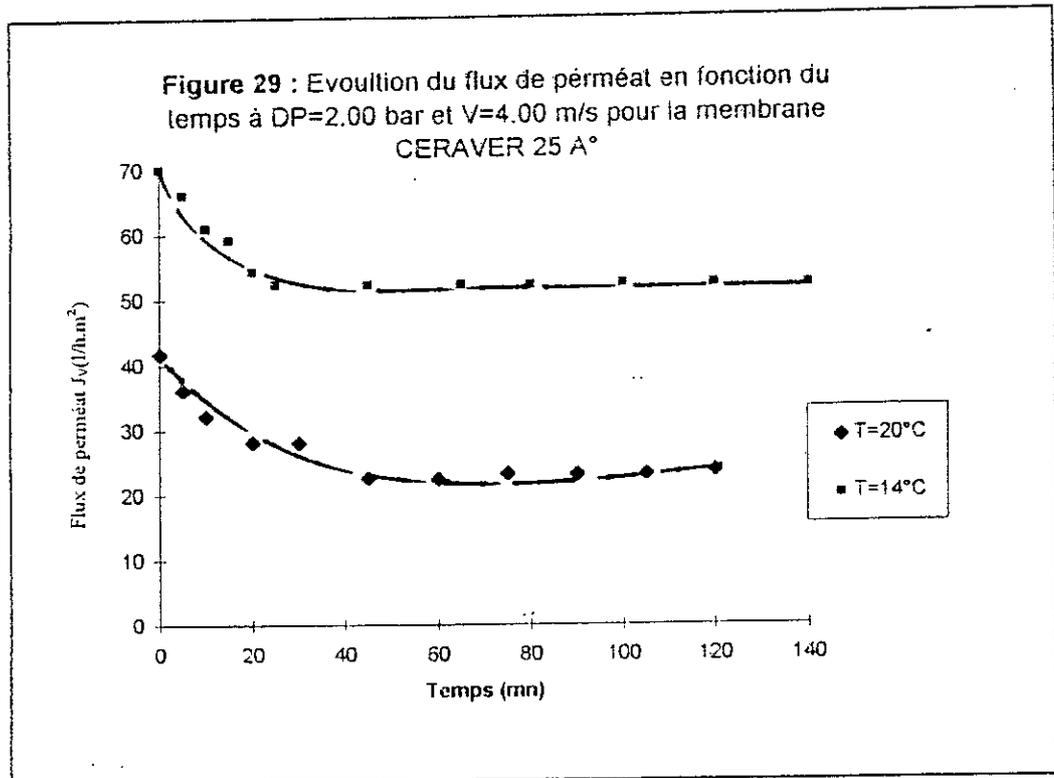
L'étude du taux d'abattement des MES représenté en figure 27, fait apparaître les mêmes allures que celles constatées pour la membrane CEREVER 250A° avec un même ordre de grandeur qui est de 90%.



3.5/ Essai de concentration:

Les figures 28, 29 et 30 montrent l'évolution au cours du temps du flux de perméat pour deux températures différentes, à une vitesse et pression données.





Nous constatons que quelque soit la membrane utilisée, les flux de perméat ont des allures identiques à celles rencontrées dans la littérature [25] : une décroissance vers un palier. Les temps nécessaires pour atteindre ces paliers dépendent de la membrane. On atteint l'état

stationnaire en 30mn dans le cas des membranes CERAVÉR et de 15mn dans le cas de la membrane PCI.

De plus, nous constatons que pour les membranes minérales, les flux de perméat sont sensiblement influencés par la température expérimentale alors que pour la membrane organique l'influence est moins importante.

Afin de nous permettre de mieux apprécier les performances de dépollution de chaque membrane, nous avons réalisé des prélèvements d'échantillon à chaque instant et nous avons évalué le taux d'abattement de la DCO en fonction du temps.

L'expérience montre que quelque soit la membrane utilisée, le taux d'abattement de la DCO augmente avec le temps jusqu'à atteindre un palier dont les valeurs sont de l'ordre de 50%, 55% et 90% respectivement pour les membranes CERAVÉR 0.1 μ m, CERAVÉR 250A° et PCI-BX6 (Figures 31, 32 et 33).

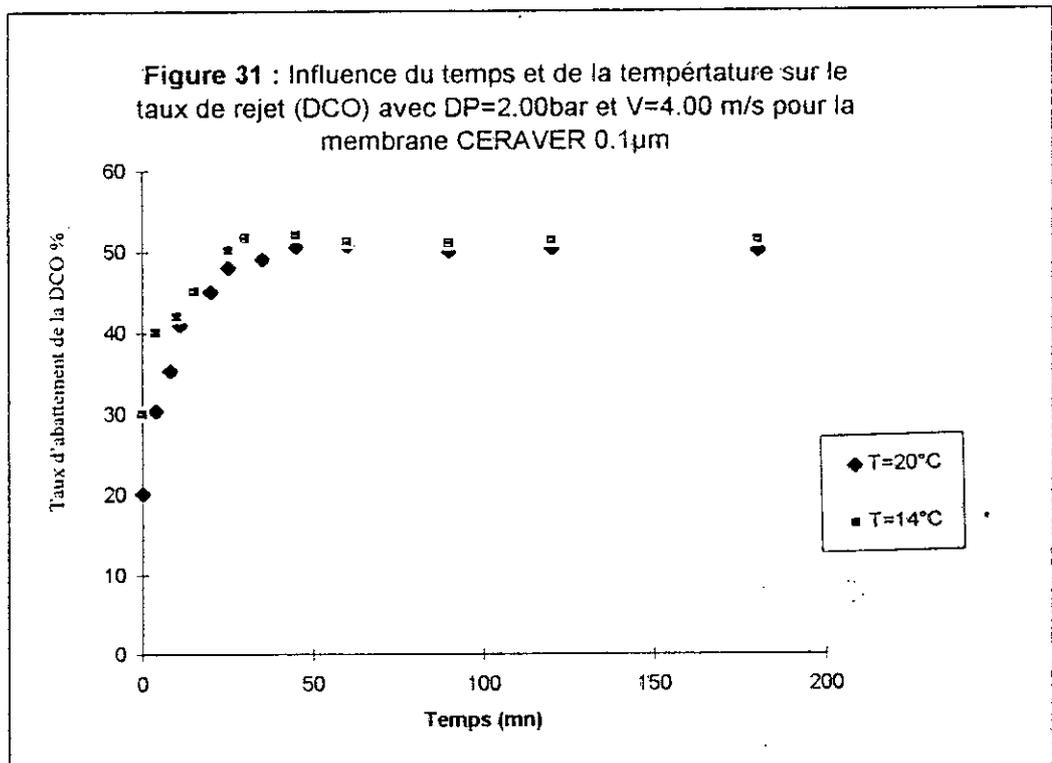


Figure 32: Evolution du taux d'abattement de la DCO en fonction du temps à DP=2.00 bar et V=4.00 m/s pour la membrane CERAVER 25A°

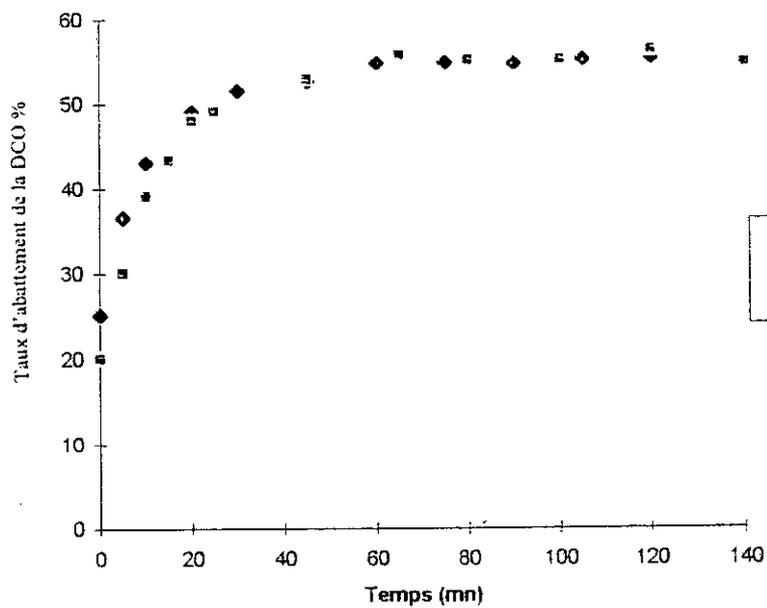
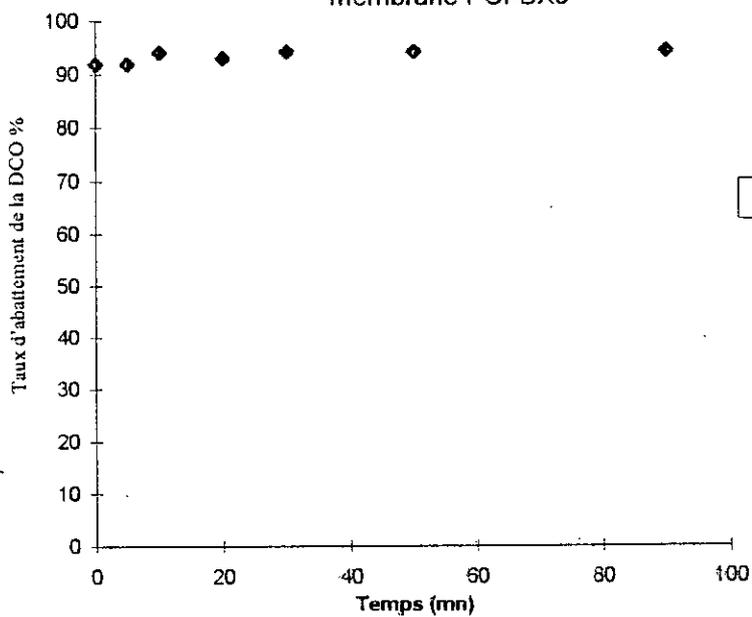


Figure 33: Evolution du taux d'abattement de la DCO en fonction du temps à DP=1.40 bar et V=0.40 m/s pour la membrane PCI-BX6



Le temps nécessaire pour l'obtention d'un palier est presque le même pour toutes les membranes et est de l'ordre de 30mn. Ceci correspond au temps de formation de la couche de polarisation.

Dans l'intervalle de température $T=14$ et $T=20^{\circ}\text{C}$, les évolutions des taux d'abattement de la DCO sont confondues. Les facteurs de concentration volumiques atteints sont de 5, 3 et 3 respectivement pour les membranes Ceraver $0,1\mu\text{m}$, ceraver 250 A° et PCI-BX6.

Conclusion :

Ces résultats expérimentaux nous ont permis de mettre en évidence l'influence des conditions opératoires sur le transfert de matière lors de l'ultrafiltration des margines, faisant ressortir plusieurs remarques sur le comportement de ces membranes avec la solution de margine.

Tout d'abord, l'apport des phénomènes d'adsorption dans le colmatage des membranes n'est pas significatif. Ainsi, la diminution du flux de perméat dans le cas des membranes Ceraver 250 A° et la PCI est due aux phénomènes de polarisation.

De plus quelques soient les conditions opératoires, on observe que :

- *le transfert du perméat évolue rapidement vers un état stationnaire qui lui, est fortement influencé par les conditions opératoires ;*
- *les conditions hydrodynamiques n'influent pas sur les taux d'abattement de la DCO et MES.*

Dans le cas de la microfiltration (Ceraver $0,1\mu\text{m}$) on observe qu'il existe une pression critique au delà de laquelle, le flux de perméat subit un rehaussement alors que le taux d'abattement subit une régression. Ces résultats confirment l'instabilité de la couche de polarisation lors de la filtration des margines à l'aide de cette membrane.

Enfin, en considérant les résultats obtenus lors de cette étude, il apparaît que la membrane d'ultrafiltration organique (PCI) donne les meilleurs résultats.

3-6/ Influence du seuil de coupure des membranes sur le flux de perméat et l'abattement de la DCO :

Le flux de perméat et le taux d'abattement de la DCO sont considérés comme des paramètres de performance du procédé de filtration. Dans notre cas, la membrane PCI semble être la plus performante dans le traitement de ce genre d'effluents (margines).

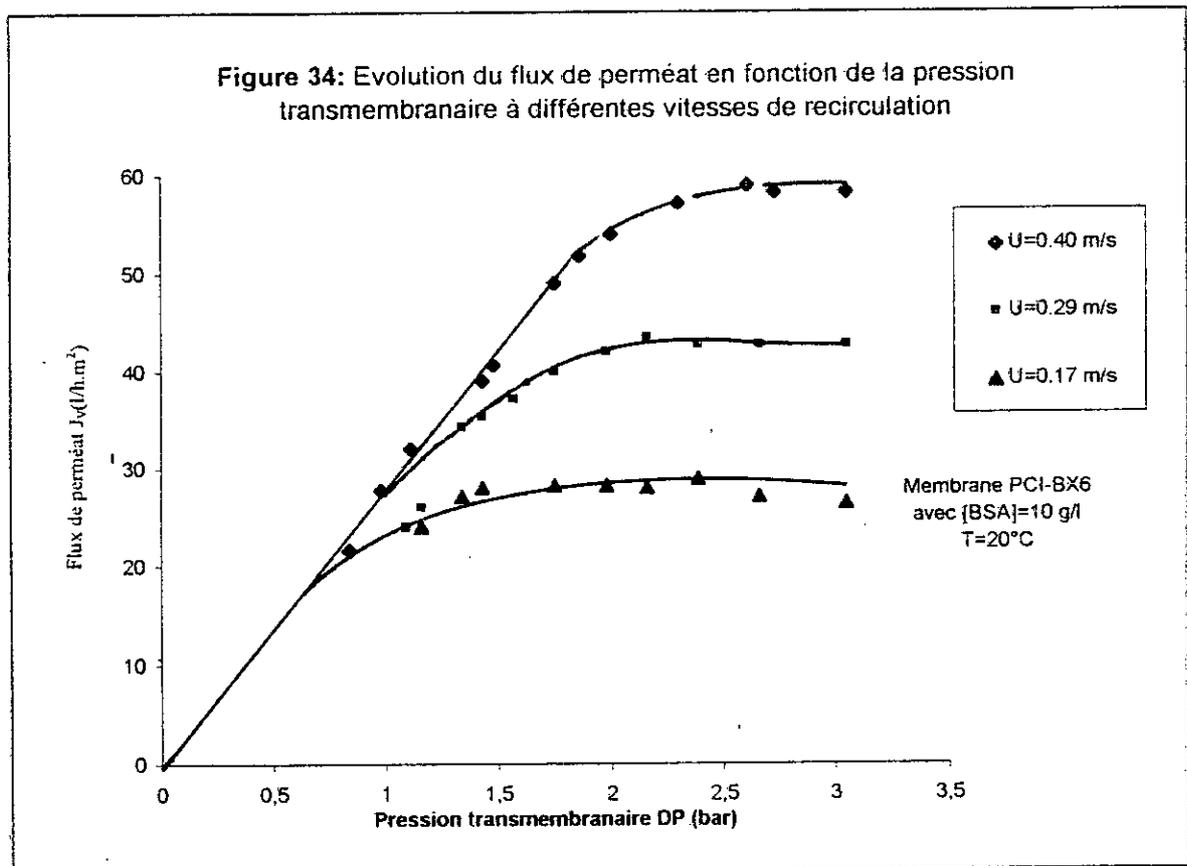
Ceci est probablement dû au diamètre des pores ou à un autre phénomène à prendre en considération.

Il est important de noter, que pour une pression donnée, on obtient le même ordre de grandeur d'abattement de la DCO pour les membranes Ceraver composées d'oxyde de zirconium alors que les seuils de coupure sont très éloignés.

Pour déterminer l'importance relative du seuil de coupure et de la nature de la membrane sur la performance de la filtration des margines par une membrane, nous avons procédé à une modification de la surface de la membrane retenue (PCI) en effectuant l'adsorption d'une solution de BSA (10, g/l à pH 7,4) sous des conditions hydrodynamiques données ($\Delta P=2,00$ bar, $U=0,3$ m/s et $t=30$ mn).

Après filtration de cette solution, la membrane est rincée à l'eau et une nouvelle perméabilité de la membrane est enregistrée. L'abattement de perméabilité est de 30%.

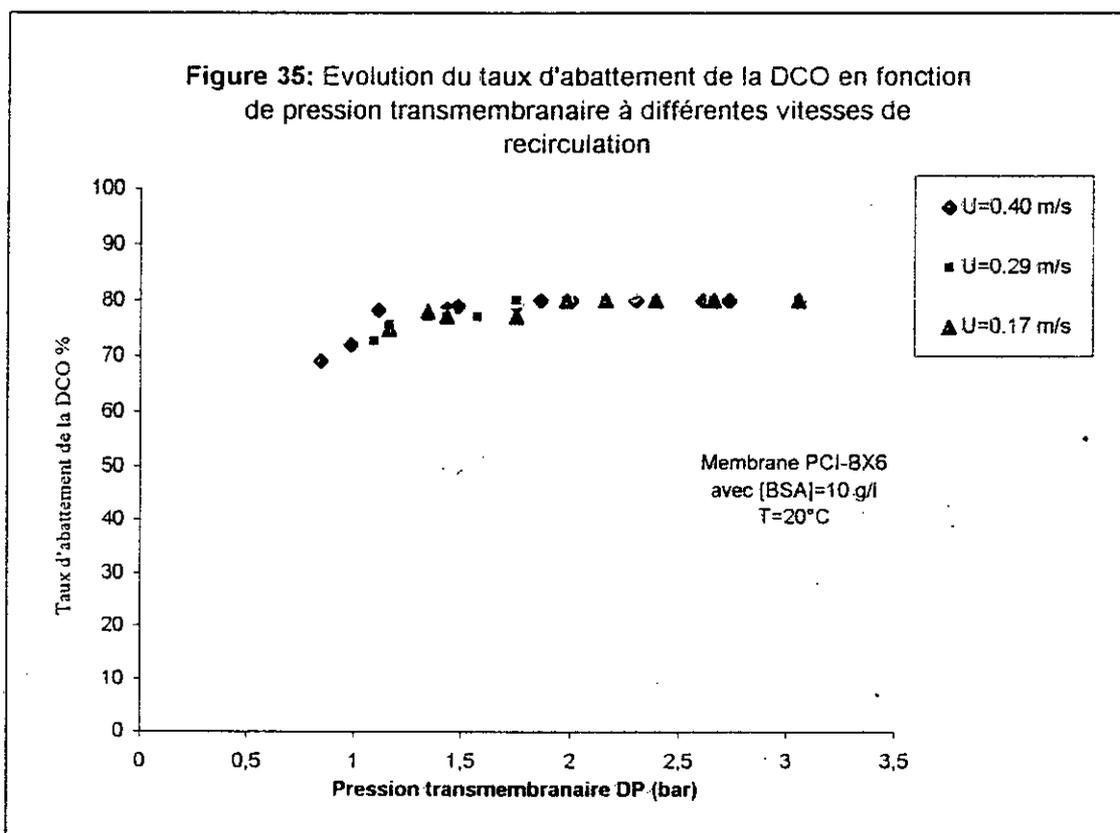
Avec cette membrane, nous avons étudié l'influence des conditions hydrodynamiques sur la filtration des margines. Les résultats obtenus sont décrits sur la figure 34.



Nous obtenons des courbes de polarisation similaires aux études précédentes avec l'apparition des flux limites à partir de $\Delta P=2,00$ bars. Les valeurs des flux limites sont supérieures à celles enregistrées dans le cas de la PCI sans traitement.

Il est clair que la modification de la surface de la membrane est à l'origine de l'augmentation du flux de perméat. Il est à noter, que l'adsorption de la BSA sur la membrane, apporte de nouvelles charges. Les forces répulsives entre la surface de la membrane et les solutés peuvent réduire l'épaisseur de la couche de soluté et donc la densité, aussi faible que celle des solutés adsorbés sur la surface de la membrane. Certains auteurs [60, 61] ont rapporté que les membranes tubulaires chargées négativement avec un seuil de coupure de 120.000 Daltons donnent un meilleur flux de perméat que celui obtenu avec des membranes de seuil de coupure de 100.000 Daltons dont la charge est neutre et ce, dans le cas de traitement de solutions huile/graisse de 0,2 à 0,5%.

Le taux d'abattement de la DCO à l'aide de la membrane PCI traitée est indépendant des conditions hydrodynamiques (Figure 35)

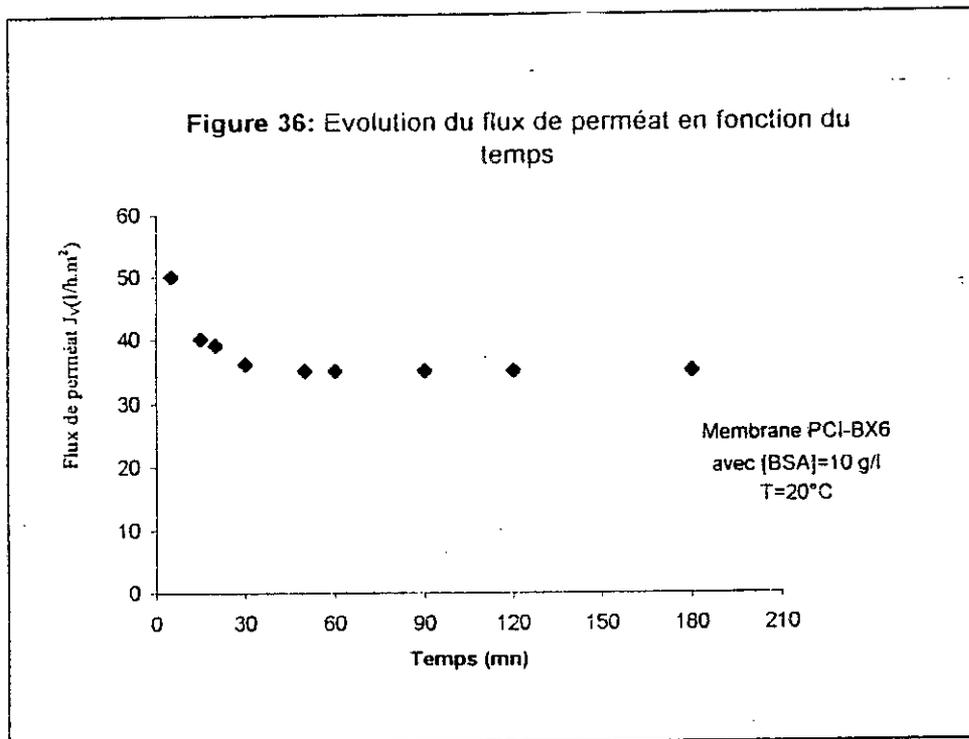


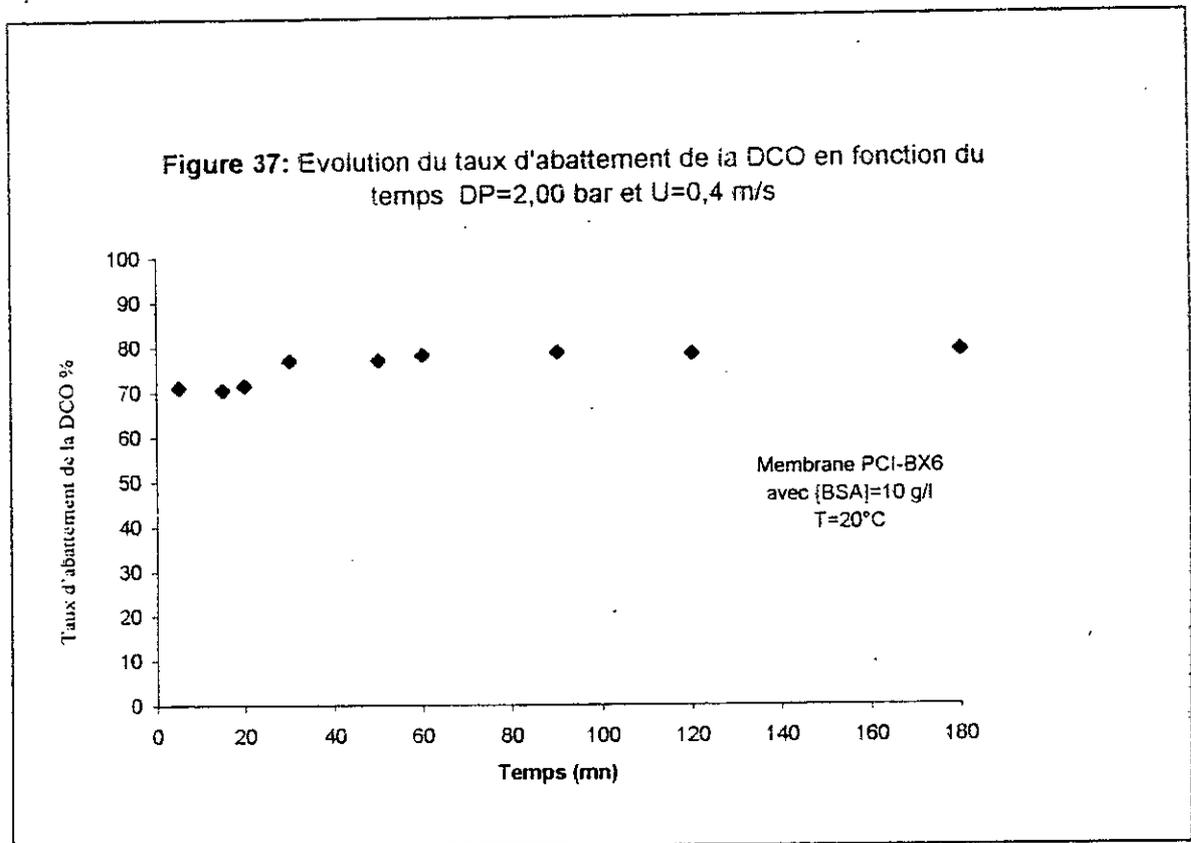
Cependant, la membrane ainsi traitée ne peut pas garantir une meilleure rétention de la DCO (de l'ordre de 70 à 80%) et donc une meilleure qualité de perméat.

Ces résultats peuvent être attribués au fait que la membrane traitée à la BSA est moins hydrophile que celle non traitée. Deux hypothèses peuvent être avancées :

- la première est que les huiles ont une affinité à se rassembler à l'interface des membranes moins hydrophile et par suite de passer à travers les pores de la membrane sous l'effet d'encombrement[61] ;
- la seconde est due aux propriétés particulières de la BSA qui a le pouvoir de transporter les huiles et les graisses.

L'étude de la filtration des margines sur la membrane PCI traitée fait apparaître une évolution du flux de perméat en fonction du temps identique aux autres courbes (Figure 36). Le flux limite atteint est de l'ordre de 30 l/h.m^2 et est supérieur à celui trouvé dans la précédente étude. Néanmoins, l'évolution du taux d'abattement de la DCO dans le cas de cette membrane atteint une valeur de 70 à 80% (Figure 37).





Conclusion :

Il apparaît de cette étude que la membrane PCI sans traitement à la BSA est plus performante que celle traitée.

De plus, nous avons fait apparaître que d'autres phénomènes influencent la performance de la membrane, telle la charge à la surface de membrane.

Chapitre 5

Régénération des membranes

INTRODUCTION :	59
I / ETUDES ANTÉRIEURES :	60
II/ RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS:	61
CONCLUSION :	63

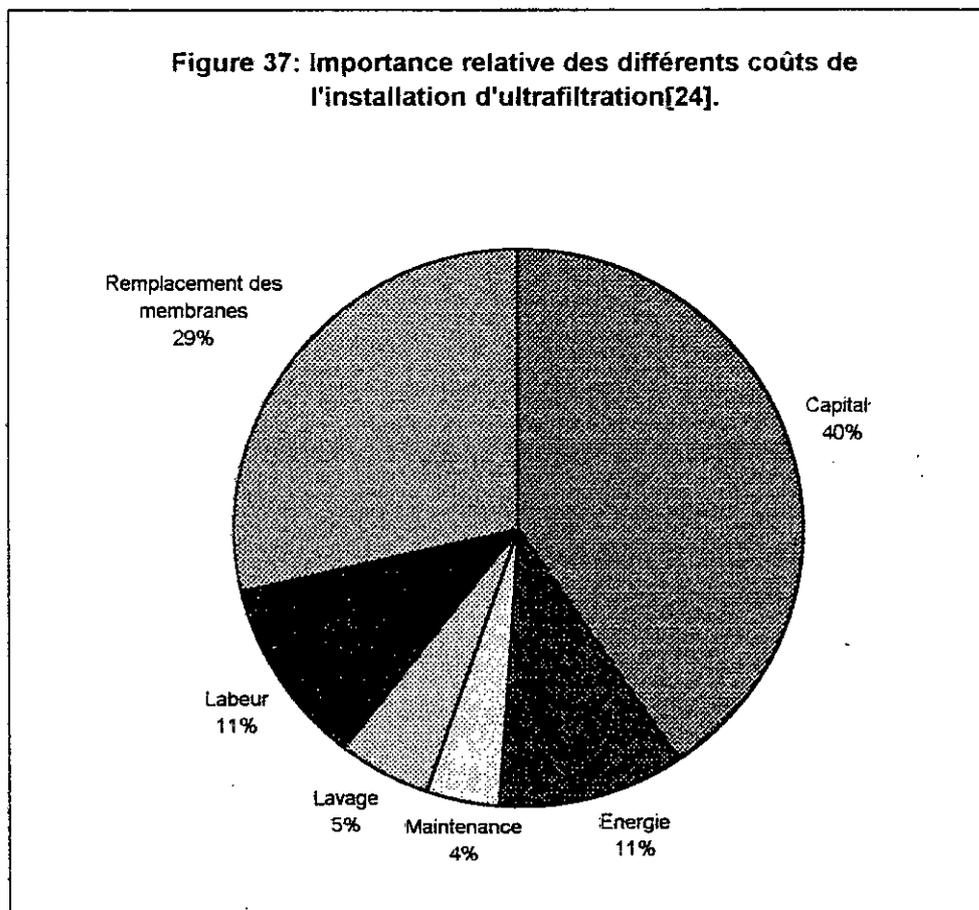
Régénération des membranes

Introduction :

Le développement futur de l'ultrafiltration dépend essentiellement de la diminution des frais d'investissement et de fonctionnement qu'il sera possible de réaliser en optimisant les appareils et leurs fonctionnements.

Si l'on se réfère à l'importance relative des différents coûts [24,62], représentée sur la figure 37, on remarque que les postes « remplacement des membranes » et « énergie » représentent ensemble un pourcentage supérieur à celui de l'investissement (capital).

Toute amélioration de la durée de vie des membranes et de la consommation énergétique contribuerait à étendre le champ d'application de l'ultrafiltration à des domaines où elle n'est pas actuellement compétitive.



Bien que la composante de lavage soit faible, si l'on considère que les coûts liés à l'achat des produits (réactifs), elle est en réalité assez importante si l'on étudie les conséquences qu'elle peut engendrer sur les autres postes budgétaires intervenant en ultrafiltration.

En effet, un agent de nettoyage trop agressif entraînerait une augmentation de la fréquence de remplacement des membranes et une détérioration de celle-ci et donc une élévation des coûts du poste « remplacement membrane ».

Un agent de nettoyage peu efficace accroît la durée de nettoyage et augmente par la suite la consommation en énergie ainsi que les frais de main d'œuvre.

Dans le cas des membranes minérales, il existe des techniques de nettoyage mécanique telles que le lavage par retour de perméat (lavage à contre courant).

Les techniques les plus utilisées sont les procédés chimiques. Le choix des agents de nettoyage chimique doit être étudié en fonction *du produit colmatant ainsi que de la nature des matériaux constituant la membrane, le module et le pilote.*

Parmi les agents de nettoyage les plus utilisés, seuls ou en combinaison, on peut citer :

- *les détergents ;*
- *les acides ;*
- *les bases ;*
- *et les enzymes.*

Il est à signaler que la durée et la fréquence de nettoyage sont liées à l'état d'encrassement de la membrane. De plus, certains agents désinfectants tel que le NaClO, sont cités dans le cas de solutions qui sont des milieux potentiels pour le développement des micro-organismes.

Enfin il est important de savoir à partir de quel moment la membrane est considérée comme régénérée.

Certains auteurs considèrent que la restauration totale du flux de perméation à l'eau est secondaire par rapport à celle de la sélectivité [47], d'autres se fixent un pourcentage de restauration du flux [24,45]

I / Etudes antérieures :

Des études antérieures citées par CHERYAN [25] montrent que pour les membranes qui présentent une affinité pour les protéines, l'eau chaude n'est pas efficace et entraîne une coagulation des protéines.

D'autres citent que les réactifs acides provoquent la précipitation des protéines alors que la soude chaude ainsi que la trypsine (enzyme protéolytique) donnent des résultats médiocres [24].

JAOUEN [24].remarque que pour les membranes minérales, qu'à l'exception de l'eau de Javel, tous les agents de nettoyage utilisés seuls ne nettoient la membrane que partiellement. Le rinçage à l'eau a très peu d'effet.

WATANABE et coll., Cités par JAOUEN [24], dans le même contexte d'étude (membrane minérale, protéines de poisson), ont porté leur attention sur le nettoyage à l'eau de Javel. Il préconisent des concentrations supérieures à 500 ppm et montrent qu'un lavage sous pression diminue les performances de l'ultrafiltration. Dans certains cas, l'efficacité passe par un maximum. Ce phénomène serait attribué au colmatage par les résidus proteolysés.

ZIDOUNE M. [47] a procédé à une multitude d'essais sur différentes membranes neuves et anciennes afin de déterminer l'efficacité de chacun des agents chimiques utilisés seul ou avec d'autres agents. Il parvient à établir des séquences de lavage différentes, ou il proposa l'une des séquences comme étant la plus efficace dans le cas du lactosérum.

Son choix s'est basé sur le retour de la perméabilité à l'eau initiale ainsi que la reproductibilité des résultats.

ABDESMED D. [45] a procédé à la régénération des membranes (minérales de type Ceraver et organique de type PCI) colmatées par une solution protéique des eaux de lavage de poissonnerie de Dellys en utilisant un détergent commercial « Utrasil » seul et associé à l'hypochlorite de sodium commercial. Il est arrivé, après plusieurs combinaisons, à trouver des séquences de lavage avec l'utrasil seul ou associé à l'hypochlorite de sodium capable de restaurer totalement la perméabilité hydraulique à l'eau des différentes membranes.

II/ Résultats et interprétations:

D'après les études antérieures, on remarque qu'il n'existe pas de protocole expérimental standard pour la régénération des membranes. Le protocole dépend des conditions opératoires, de la solution colmatante, de la composition et de la structure poreuse de la membrane.

L'étude expérimentale réalisée pour la régénération des membranes s'est basée sur la restitution de la perméabilité à l'eau des membranes après l'abatement occasionné par l'essai de concentration.

Les essais de concentration ont abouti à une réduction de la perméabilité des membranes minérales et organiques de l'ordre de 60%.

Les différentes séquences de nettoyage des membranes pour les différents essais de concentration sont rassemblées sur le tableau 8 suivant:

Différentes séquences de nettoyage des membranes	CERAVER 0.1 μm	CERAVER 250A°	PCI-BX6	PCI-BX6 BSA	+
Rinçage rapide à l'eau en circuit ouvert	+	+	+	+	
Rinçage à l'eau en circuit fermé à T= 40°C, ΔP très faible et t=15mn	20%				
Lavage au détergent ISIS liquide à 10 ml/l, ΔP très faible, V utilisé dans l'essai de concentration T=40°C t=40mn.	65%	75%	90%	85%	
Lavage ISIS poudre à 2,00 g/l		80%	96%		
Lavage eau de Javel 12° et t= 30mn	80%	98%		98%	
Contacte H ₂ SO ₄ 1,5N à t=24heures	100%				
Rinçage en circuit fermé t=30mn		100%	100%	98%	
Taux de régénération	100%	100%	100%	98%	

+: représente la séquence de nettoyage effectuée ;

%; représente les valeurs de régénération de la perméabilité à l'eau des membranes après chaque séquence de nettoyage.

Tableau 8 : Les différentes étapes de nettoyage des membranes et les taux de régénération de la perméabilité obtenus après chaque étapes.

D'après les résultats obtenus, on constate que les séquences de nettoyage sont fonction de la porosité de la membrane. A savoir que dans le cas de la microfiltration, la restitution de la perméabilité initiale à l'eau de la membrane est très difficile et demande plus de séquence de nettoyage que dans le cas des membranes d'ultrafiltration.

De plus, l'utilisation de la séquence de nettoyage par contact avec l'acide sulfurique 1N, est une preuve de l'obturation des pores. Toutefois, cette technique n'est pas utilisable industriellement.

La comparaison des séquences de nettoyage entre les membranes d'ultrafiltration (CERAVER 250A°, PCI- BX6), montre que la porosité et la composition membranaire imposent les séquences de nettoyage par des agents corrosifs. De plus, on constate que dans le cas de membrane organique un simple lavage par un détergent permet la restitution de la perméabilité alors que dans le cas de la membrane minérale la restitution est tributaire d'agents oxydants (eau de Javel).

Dans le cas de colmatage de la membrane organique avec de la BSA, il apparaît que la composition de la solution a un rôle dans le nombre de séquence de nettoyage et que la membrane a perdu 2% de sa perméabilité initiale.

L'option d'utiliser, dans ce cas, des agents corrosifs est à proscrire car, à la différence des membranes minérales, les membranes organiques sont très sensibles à ce type de produits .

Conclusion :

Les résultats expérimentaux obtenus, nous permettent d'émettre plusieurs remarques:

- bien que la chute de la perméabilité dans le cas des trois membranes soit importante et instantanée, l'élimination de la couche colmatante de la surface de la membrane est fonction de la porosité et de la composition de la solution;

- Il a été observé dans le cas des margines, que la membrane organique est plus facile à régénérer que les membranes minérales. De plus, cette régénération devient plus difficile dans le cas où cette membrane est traitée avec de la BSA.

Sur la base de ces résultats, nous avons opté pour la membrane PCI sans prétraitement pour la suite des expériences.

CHAPITRE 6

Essai d'adsorption sur charbon actif

I/ INTRODUCTION :	65
II/ MATÉRIEL ET MÉTHODES :	65
III/ RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS :	66
IV/ CONCLUSION :	68

Essai d'adsorption sur charbon actif

I/ Introduction :

Les résultats expérimentaux précédents, montrent un perméat de charge polluante de l'ordre de 2,00 g/l en DCO, une élimination total des MES mais les paramètres organoléptiques restent toujours persistant.

Afin de nous permettre un affinage de cet effluent; nous avons utilisé le procédé de filtration sur charbon actif sur colonne. Ce choix a été dicté par des considérations techniques et économiques [6].

Il est important de noter que des expériences ont montré que le charbon actif est un adsorbant à très large spectre ; la plupart des molécules organiques se fixent à sa surface [64].

Bien que la cinétique d'adsorption ne soit pas décrite d'une manière satisfaisante, elle est gouvernée par deux étapes [65] :

1. transport de la molécule vers la particule adsorbante par agitation (cas du charbon actif en poudre) ou par turbulence (cas charbon actif en grain);
2. migration jusqu'aux sites d'adsorption par diffusion.

Dans la plus part des cas, la cinétique d'adsorption est contrôlée par le premier mécanisme.

Bien, que le procédé de filtration sur charbon actif soit étudié par plusieurs auteurs [66-68] et sur différents effluents, le nombre d'études de traitement des solutions de margines est très faible.

L'objectif recherché par cette étude est d'évaluer l'efficacité de ce procédé sur le perméat de la membrane PCI , retenu pour le traitement de ces margines.

II/ Matériel et méthodes :

nous avons utilisé du charbon actif industriel de type Chemviron, de taille variant entre 1.4 et 1.7 mm et de densité apparente de 0.69. Lavé plusieurs fois à l'eau distillée puis placé à l'étuve (105-110°C) pendant 24 heures.

La colonne utilisée est en verre de 2.1 cm de diamètre et de 40 cm de hauteur. Le dispositif expérimentale est représenté sur la figure 38.

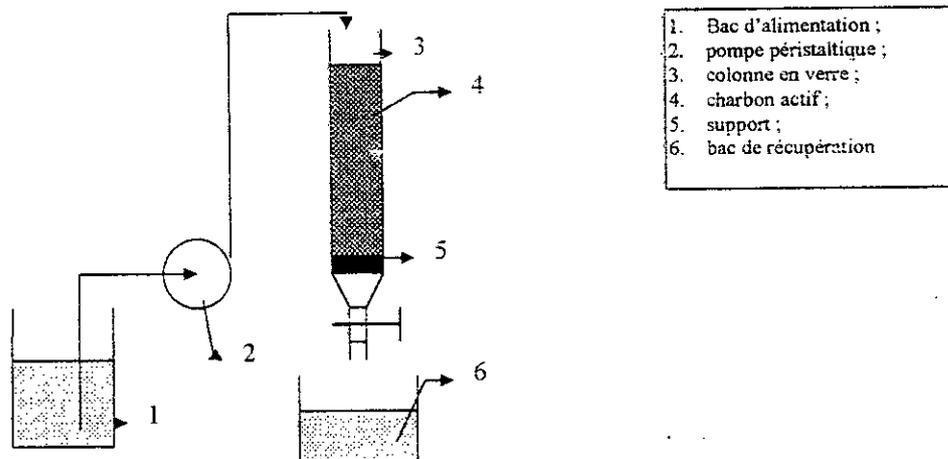


Figure 38 : dispositif expérimentale.

Le débit d'alimentation est réglé par la pompe péristaltique Watson Marlow modèle 503 U. La méthodologie préconisée pour la préparation, le remplissage et le déroulement de l'expérience est comme suite :

- peser une quantité de charbon actif correspondant à une hauteur désirée;
- faire bouillir le charbon dans de l'eau distillée, laisser ensuite refroidir ;
- remplir la colonne d'eau distillée puis injecter le charbon ;
- faire passer de l'eau distillée en réglant la pompe au débit désiré;
- plonger le tuyau d'alimentation dans la solution à traiter ;
- prendre, périodiquement, un échantillon pour analyse.

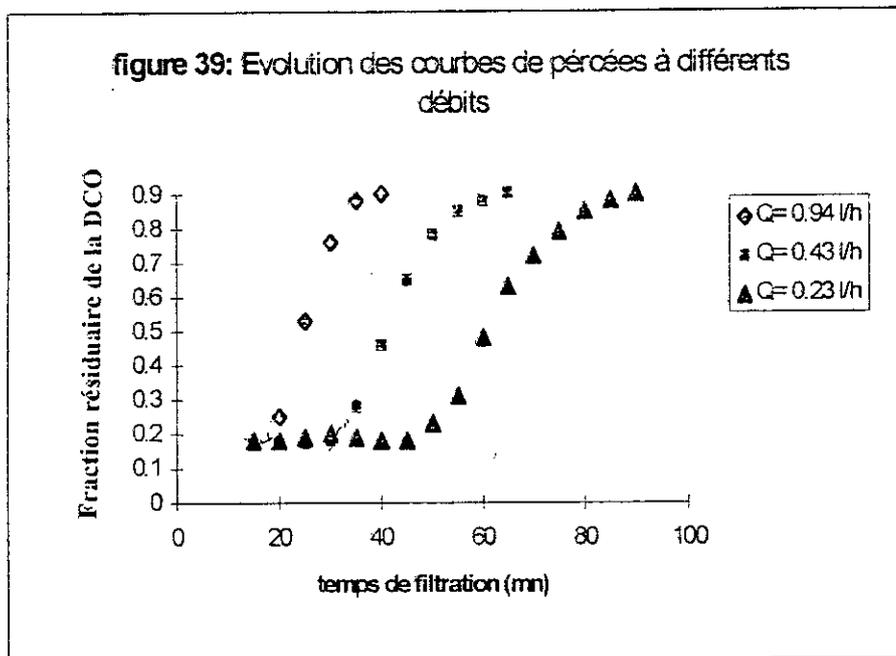
L'analyse des échantillons consiste à suivre la DCO selon la méthode décrite en chapitre 4. La solution à traiter présente les caractéristiques suivante:

Paramètres	Valeurs
Couleur	jaune orange claire
odeur	caractéristique à l'huile d'olive
pH	4.5
Conductimétrie (ms/cm)	11
DCO (mg/l)	2000

Tableau 8 : Caractéristiques physico-chimiques du perméat.

III/ Résultats et interprétations :

Nous avons étudié l'influence de la vitesse d'écoulement du fluide à travers une colonne de charbon actif sur la dépollution du perméat. Cette étude nous a permis de tracer, pour une hauteur H=20 cm, les courbes de percée (Figure 39).



Les débits choisis sont 0,94; 0,43 et 0,23 l/h qui correspondent, respectivement, à 13.6, 6.21 et 3.3 v.v.h.

Nous observons que ces courbes ont une allure en S identiques à toutes les courbes de percée [69-71].

A partir de ces courbes, nous avons calculé la capacité fractionnaire par la relation suivante [70,71]:

$$F = \frac{\int_{V_{0.18}}^{V_{0.90}} (C_0 - C) dV}{C_0 (V_{0.90} - V_{0.18})}$$

Avec:

- F: capacité fractionnaire;
- Co: concentration initiale en DCO
- C: concentration en DCO.
- V: volume du filtrat
- V_{0.18}: Volume de percée et V_{0.90}: volume de saturation.

Par la méthode graphique, nous avons calculé les intégrales et avons obtenu des capacités fractionnaires variant entre 0.7 et 0.75. Seulement, si nous rapportons ces valeurs aux unités exprimées industriellement, on notera que le meilleur traitement est obtenu pour un débit de 3 v/v/h, valeur recommandée par Degremont dans le cas de solutions à fortes charges [64]. De plus, si on retient les temps d'épuisement qui sont de 90, 65 et 40 mn, respectivement, pour les débits de 0,23; 0,43 et 0,94 l/h, nous pouvons affirmer que ce procédé reviendrait cher.

Car pour traiter 3 m³ de perméat il nous faudrait environs 1m³ de charbon actif à régénérer toutes les 40 minutes, ce qui n'est pas sans contraintes.

Les résultats d'analyse des paramètres de pollution obtenus après filtration sur charbon actif sont rassemblées sur le tableau suivant :

Paramètres	valeurs
DCO (mg/l)	200
pH	4.5
Conductivité (ms/cm)	11
odeur	inodore
couleur	incolore

Tableau 9 : caractéristiques du filtrât.

Bien que nous ayons pu faire chuter la DCO à plus de 70%, il reste que la conductivité et le pH sont toujours à des valeurs supérieures aux valeurs imposées par les normes de rejet.

IV/ Conclusion :

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à prouver la possibilité d'utiliser le charbon actif dans le traitement du perméat des margines.

Nous remarquons que , même si les valeurs de la capacité fractionnaire sont importantes, il est important d'évaluer les quantités de charbon actif à utiliser et le temps d'épuisement, car s'il faudra régénéré des tonnes de charbon actif, le prix de revient de l'eau à rejeter dans le milieu naturel serait trop important et non rentable économiquement.

CONCLUSION

L'objectif de ce travail a été d'étudier le traitement des rejets liquides d'huileries d'olives par ultrafiltration en utilisant des membranes minérales et organiques.

L'étude bibliographique a montré que les quantités de margines produites sont tributaires du temps (une récolte saisonnière) et de l'espace (les moulins et les huileries se trouvent dans les montagnes ou les réseaux d'assainissement n'existent pas). De plus, le caractère polluant de ces rejets (DCO de quelque dizaines de grammes), une minéralisation importante, un pH acide et un effet inhibiteur des germes rend l'utilisation de procédés de traitement conventionnels inappropriés.

L'alternative d'utilisation des procédés membranaires tel que l'ultrafiltration dans le traitement de ces rejets est intéressante sous réserve que l'on puisse définir pour le procédé des conditions optimales de fonctionnement.

L'étude bibliographique du procédé d'ultrafiltration a montré qu'il était impossible de comprendre les phénomènes de transfert à partir seulement du transfert de solvant. D'où la nécessité d'entreprendre l'étude de transfert de soluté.

Pour atteindre cet objectif, nous avons étudié les performances de l'ultrafiltration en utilisant trois modules expérimentaux constitués de membranes de microfiltration et de deux membranes d'ultrafiltration (minérale et organique), toutes tubulaires.

L'étude sur la membrane de microfiltration (Ceraver 0,1 μ m) a montré qu'il existe une pression critique au delà de laquelle la couche de polarisation est détruite.

Par ailleurs, l'étude sur la membrane d'ultrafiltration (Ceraver 250 A° et PCI-BX6 20.000 Daltons) a montré que la membrane PCI est plus performante pour ce genre de rejets.

Cependant, afin de voir l'importance de la contribution de la réduction des diamètres des pores dans les résultats obtenus, nous avons modifié la surface de la membrane PCI par l'adsorption de la BSA. Les résultats obtenus montrent que la réduction des pores n'est pas le seul paramètre régissant la qualité de perméat, mais d'autres phénomènes tels que la charge à la surface de la membrane y interviennent fortement.

Les résultats expérimentaux obtenus, lors de la régénération des membranes, montrent que, bien que les margines provoquent des abattements de perméabilité importants, sa régénération est assez facile dans le cas de la Ceraver 250A° et de la membrane PCI. Elle l'est moins dans le cas de la microfiltration. Cette difficulté semble provenir de la grosseur des pores qui permettent des colmatages internes en plus des phénomènes de surface rencontrés.

Dans l'étude de l'ultrafiltration, bien que l'abattement de la DCO est de l'ordre de 90% , pour la PCI, une concentration de 2000 mg/l et une coloration brunâtre persistente. D'où l'idée d'utiliser un procédé d'adsorption sur charbon actif pour affiner le traitement. Les résultats montrent que ce procédé est, économiquement, non rentable.

Actuellement, on s'oriente vers un procédé de traitement par rayonnement UV/oxydation H₂O₂ qui pourrait s'avérer plus compétitif.

Bibliographie

- [1]: J.P. WOLF et A. KARLESKIND, *manuel des corps gras*, ed. Tech.doc. Lavoisier, Paris (1992).
- [2]: R. FRANCOIS, *les industries des corps gras*, ed. Tech. Doc., Genève (1974).
- [3]: L. MENDIA , P. CARBONE, G. D'ANTONIO and M. MENDIA, *treatment of olive oil waste waters*, Wat. Sci. Tech. 18, (1986) 125.
- [4]: *58 eme session du conseil oléicole international*, , olivea V année N° 23 Madrid 7/9 juin (1988) 4-7.
- [5]: *Données du Ministère de l'équipement Algérie 1993/1994*.
- [6]: W. FRESENIUS et W. SCHNEIDER, *technologie des eaux résiduaires*, ed. Springer-Verlag 1990.
- [7]: V. BALICE,C. CARRIERI et O. CERA, *caratteristiche analitiche delle acque di vegetazione*. La rivista Italiana delle sostanze grasse, vol. LXVII Gennaio (1990)
- [8]: J. GUTFINGER, *polyphenols in olive oil*. J.A.O.C.S November (1981)
- [9]: L. SAEZ, J. PEREZ and J. MARTINEZ, *low molecular weight phenolics attenuation during simulatés treatment of waste water from olive oil mils in evaporation pounds*. Wat. Res. 26, 9(1992) 12661-1266
- [10]: J. PEREZ, T. DE LA RUBIA, J. MORENO and J. MARTINEZ, *phenolique content and antibacterial activity of olive waste waters*. Environmental Toxicology and chemistry, 11, (1992) 489
- [11]: J. PEREZ, A. RAMOS-CORMENZANZ and J. MARTINEZ; *Bacteria degrading phenolic acid isolated on a polymeric phenolic pigment*. J. of App. Bacteriology 69, (1990), 38-42.
- [12]: M. HAMDY and R. ELLOUZ, *bubble column fermentation of olive mill waste water by Aspergillus Niger*. J. Chem. Tech. biotechnology- 54 (1992), 331-335
- [13]: M.J. PAREDES, A. RAMOS -CORMENZANA and J. MARINEZ ; *caracteridich of soil after pollution with waste waters from olive oil extraction plants*. Chemosfer, 16, 7, (1987) 1557
- [14]: M. RODRIGUEZ, J. PEREZ, A. RAMOS - CORMENZANA and J. MARTINEZ, *effet MEGATERIUM ATTCC 33.085*. J. applied bacteriology), 64, (1988)219-226
- [15]: H. ROQUE, *Fondement théorique du traitement biologique des eaux*. Paris, ed. Tech. et Doc. (1979).
- [16]: F. MEINK, H. STOFF and H. KOHLSCHUTTER, *les eaux residuaires industrielles*,. 2eme edition Paris ed. Masson (1977)
- [17]: ECKENFELDER, *Gestion des eaux usées*. ed. Tech. et Doc. Lavoisier, (1982)

- [36]: **P. AIMAR**, *Mécanisme de transfert en ultrafiltration*. Thèse de Doctorat d'état, Université Paul Sabatier, France (1987).
- [37]: **J.G. WIJMANS, S. NAKAO and C.A. SMOLDERS**, *Flux limitation in ultrafiltration, osmotic pressure and gel layer model*. J. of membrane Sci., 20, (1984) 115.
- [38]: **Samia BAKLOUTI**, *Influence de l'adsorption sur le transfert du solvant en ultrafiltration*. Thèse Doctorat 3ème cycle, Paul Sabatier France (1985).
- [39]: **J.V. WIJMANS, S. NAKAO, J.W.A. VAN DEN BERG, F.R. TROELSTRA and C.A. SMOLDERS**, *Hydrodynamic Resistance of concentration resistance of concentration polarization boundary layers in ultrafiltration*. J. of membrane Sci, 20, (1986) 249.
- [40]: **A.G. FANE**, *Ultrafiltration of Suspensions*. J. of membrane Sci, 26, (1986)1.
- [41]: **T.B. CHOE, P. MASSE, A. VERDIER et M.J. CLIFTON**, *Flux decline in batch ultrafiltration- Conception polarization and cok. formation*. J. of membrane Sci., 20 (1986) 1.
- [42]: **M.C. PORTER**, *Concentration polarization with membrane ultrafiltration*. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 11, (1972) 234.
- [43]: **H. DEBALMANN, P. AIMAR, V. SANCHEZ, R. WOBREGA et Ph. APTEL**, *Colmatage de la membrane fibres creuses par suspension de Bentonite*. R.P.T.S.M., 1,2, Nancy 1987.
- [44]: **Abdelmalek CHERGUI**, *Amélioration des performances de l'ultrafiltration par utilisation de promoteur de turbulence*. Thèse de Magister, ENPA Algerie (1991).
- [45]: **Djamel ABDESSEMED**, *Valorisation et traitement des eaux de lavage de poissonnerie par ultrafiltration*. Thèse de Magister ENPA Algerie (1992).
- [46]: **C. KENNETH, F. INGHAM THOMAS BUSBY, Y. SAHLESTROM and C. FRANCO**, *Separation of macromolécules by ultrafiltration: Influence of protéine adsorption, protein-protein interactions and concentration polarisation*. Polymer. Sc. and technology USA, 13, (1980) 141.
- [47]: **Mohamed ZIDOUNE**, *Etude de l'ultrafiltration des lactoserum sur membranes minerales*. Thèse de Doctorat, Université de Montpellier France (1983).
- [48]: **S. NAKAO, J.G. WIJMANS and C.A. SMOLDERS**, *Resistance to the permeat flux in instirred ultrafiltration of dissolved macromolecular Solution*. J. of membrane Sci., 26, (1986) 165.
- [49]: **T. COURTOIS, M. MIETTON PEUCHOT, A. DAVIN and R. BENAÏM**, *Etude expérimentale de la formation de la couche de polarisation*. R.P.G.P. Vol. 5, (1991)-15.
- [50]: **I.R. OGISSART, P. AIMAR et W.GEKAS**, *Etude de mécanismes de sélectivité d'une membrane d'ultrafiltration*. R.G.G.P, 5, (1991).
- [51]: **S. POYEN, N. MAMERI, M. PORTIER et B. BARIOU**, *Les différentes modélisation pour la caractérisation des membranes d'ultrafiltration*. Bull. Soc. Sci. Bretagne, 59, (1988) 11-35.
- [52]: **J. RODIER**, *l'analyse de l'eau*, 7 eme edition , Ed. Donod, (1984).
- [53]: **Document personnel du Dr PAUSS Université de Compiègne France.**

- [18]: **M.J. PAREDES, M. MONTEOLIVA-SANCHEZ and J. MARTINEZ**, *effect of waste waters from olive oil extraction plants on the bacterial pollution of soil*. *Chemosphere* 15, 5, (1986) 659
- [19]: **L. MARTINEZ NIETO, S.E. GARRIDO HOYOS, F. CAMACHO RUBIO, M.P. GARUA PAREJA and A. RAMOS-CORMENZANA**, *the biological purification of waste products from olive oil extraction*. *Biosource technology* 43 (1993) 215-219.
- [20]: **Anne BOYE**, *Synthèse et caractérisation d'une membrane de nanofiltration en polyphosphazène*. Thèse de Doctorat, Chimie des matériaux, Montpellier, France (1992).
- [21]: **J.P. BRUN**, *Procédé de séparation par membrane*. ed. Masson France (1989).
- [22]: **M. GOLDBERG, D. CHEVRIER**, *traitement du plasma de bovins par ultrafiltration*. Estimation des surfaces nécessaires. *Ind. Alim. et Agri.* (1979).
- [23]: **Hocine MENDJEL**, *synthèse et caractérisation de nouvelles membranes synthétique asymétrique à propriétés hémocompatibles*. Thèse de Doctorat, Université de Montpellier (1980).
- [24]: **Pascal JAOUEN**, *étude des techniques de séparation par membrane dans le domaine des pêches et des cultures marines*. Thèse de Doctorat, Nante, (1989).
- [25]: **Munir CHERYAN**, *ultrafiltration handbook*, Technomic, USA (1986).
- [26]: **B. CHAUFFER, A. GRANGEON, J. DULIEU et B. SEBILLE**, *séparation des protéines par ultrafiltration sur des membranes inorganiques modifiées par dépôt de polymère*. *Filtrat.* (1988) 302-321.
- [27]: **Helene de BALMANN**, *Utilisation de l'ultrafiltration pour le traitement des eaux*. Thèse de Doctorat, Paul Sabatier (1988).
- [28]: **M. MEIRELES et V. SANCHEZ**, *influence de la formation d'agregats protéiques sur les mécanismes de transfert en ultrafiltration*. *Filtrat.* (1988).
- [29]: **K. SCOTT, A. ADHAMY, W. ATTECK et G. DAVIDSON**, *cross flow microfiltration of organic/ water suspension*. *Wat. Res.* 28, 1, (1994) 137-145.
- [30]: **G.B. VANDERBERGEAG et CA. SMOLDERS**, *Concentration polarization: models and experience*. Thèse de Doctorat, Allemagne (1988).
- [31]: **Idriss BOULANOUAR**, *Modélisation de la couche de polarisation en osmose inverse, Nanofiltration et Ultrafiltration*. Thèse de Doctorat, Université de Montpellier France (1994).
- [32]: **P. APTEL, M. CILFTON et V. SANCHEZ**, *Ultrafiltration: Polarisation de concentration*. *Actualité Chimique*, Février, (1983).
- [33]: **G.L. GOLDSMITH**, *Macromolecular ultrafiltration with microporous membrane*. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 10, 1, (1977).
- [34]: **F. QUEMENEUR et J.P. SCLUMPF**, *Traitement des huiles solubles par ultrafiltration*. *Entropie* N°93, (1980).
- [35]: **P. AIMAR and V. SANCHEZ**, *A novel approach to transport limiting phenomena during ultrafiltration of macromolecule*. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 25, (1986) 789.

- [54]: **F. VIGO, M. GIORDANI et G. CAPANNELLI**, *ultrafiltrazione di acque di vegetazione da frantoi di olive*. La rivista delle sostanze grasse vol. LVII Febbraio (1981).
- [55]: **M. RAMPICHINI**, *New application of ultrafiltration effluent from synthetic fibers and olive oil production*. Chimicaogic- Avril (1987).
- [56]: **P. CANEPA, U. ROGNONI et S. CALGARI**, *Considerazione tecnico economiche per la realizzazione di un impiante di trattamento delle acque di vegetazione delle olive conn processi integrato a membrana*. La Rivista Italiana delle Sostanse grosse vol. LXII (1988).
- [57]: **P. CANEPA, N. MARGIGNETTI e CALGARDI**, *traitEmento delle acque di vegetazione mediance processi a membrana*. Ricerea 890, (1988) 73-77.
- [58]: **G.SERAFIN, F. CAMURATI et E. FEDELI**, *technologie avanzated di tratemento di effluent industriali nel sottoro oleario*. La rivista Italiana delle Sostonze grasse 175 GENAVAIO (1988).
- [59]: *Dossier technique du bureau d'etude de la firme GAMMA Filtration (1991)*.
- [60]: **B.E. REED, W. LIN , C. DUNN, P. CARRIERE and G. ROARK**, *treatment of an oil/waste water using ultrafiltration* Sep.Sci.Technol.32,9, (1997) 1493-1511
- [61]: **B.E. REED, W. LIN, C. DUNN , R. VIADÉRO and J. YOUNG** , *treatment of oily wastes using high-shear rotary ultrafiltratio*, J.Env.Eng., 12, (1997) 1234-1242
- [62]: **P. APTEL et L YJ. M. ESPENAN**, * tude technico-économique comparative de deux procédés d'ultrafiltration*.
- [63]: **DEGREMENT**, *memento technique de l'eau* 8 m  editions, Ed.Tech.et Doc, Paris (1978)
- [64]: **F. EDDELINE**, *traitement physico-chimique des eaux* Cebedo (1988).
- [65]: **J. PIRRARD**, *adsorption sur charbon actif*, seminaire de formation continue Cebedo (1988)
- [66]: **L. BRENER et L. C. COURNARIE**, *expérience industrielle sur la régénération du charbon actif granulé* T.S.M. de l'eau N  12, (1983) 569-576
- [67]: **M. JONGLER et M. RUTHVEN**, *principle of adsorption and adsorption process*, A. Wiley, Inter. sci. publ. USA New York (1984)
- [68]: **D. PIOT**, * tude de l'adsorption rapide d'un filtre au charbon actif biologique*. Mémoire de Maitrise . Science. Ecole Polytechnique de Montréal. (1988).
- [69]: **Abdelkader NAMANE**, *contribution à l'étude de l'adsorption dynamique du système phénol-charbon actif*. Thèse de magist r E.N.P.A Algerie (1991)
- [70]: **Lydia ADDOUR**, *amélioration de la capacité d'adsorption des ions fluorures sur l'alumine activée par application du potentiel électrique*. Thèse de magist r E.N.P.A. Algerie (1996).
- [71]: **Nadia BOUDRIES**, *biosorption des métaux lourds sur une biomasse myceli ne*. Thèse de magist r E.N.P.A. Algerie (1997).