N° d'ordre : 02 / 2004 – E / C.I.

UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
Houari Boumediene

Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés
Département de Génie des Procédés

THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

Doctorat d'Etat

EN CHIMIE INDUSTRIELLE

Spécialité : Génie de l'Environnement

Par

Djamal ABDESSEMED

Thème

DETERMINATION DES PERFORMANCES DE TRAITEMENT D'EAU USEE SECONDAIRE PAR COAGULATION-ADSORPTION-FILTRATION MEMBRANAIRE EN VUE DE SA REUTILISATION

Soutenue le 03/10/04 devant le jury composé de :

H. AIT AMAR, *Professeur*, U.S.T.H.B, Alger	Président
G.NEZZAL , *Professeur*, U.S.T.H.B, Alger	Directeur de thèse
R.BENAIM, *Professeur émérite*, I.N.S.A, Toulouse	Co-Directeur de thèse
A.KELIL, *Professeur*, U. BLIDA	Examinateur
N..MAMERI, *Professeur*, E.N.P, Alger	Examinateur
M.BENCHEIKH EL HOCINE, *Professeur*, U. Constantine	Invité

QUELQUES MOTS DE REMERCIEMENTS

Cette thèse a été préparée au laboratoire de Génie des Procédés-Environnement de la Faculté de Génie Mécanique - Génie des Procédés de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène et au laboratoire d'Ingénierie des Procédés de l'environnement (LIPE) de l'INSA de Toulouse (France) sous la direction de
Madame Ghania NEZZAL et
Roger BEN AIM Professeurs

Merci à Madame G. NEZZAL, Professeur qui a encadré mon travail, je tiens à lui témoigner ma profonde gratitude pour son aide, son attention et l'intérêt qu'elle a accordé à ce travail, ses encouragements incessants, les conseils qu'elle m'a toujours apportés tout au long de ce travail.

Merci à Monsieur R..BEN AIM, Professeur émérite, qui m'a accueilli dans son laboratoire pour des stages de courte durée (9mois au total), je lui exprime mes vifs remerciements pour sa rigueur, la justesse de ses critiques ainsi que pour les nombreuses discussions scientifiques que nous avons partagées.

Je suis très honoré que Monsieur H. AIT AMAR, Professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène d'Alger (USTHB), ait accepté de présider le jury de cette thèse. Je l'en remercie vivement.

Que Monsieur N. MAMERI, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, mon ancien directeur de mémoire de Magister, trouve ici l'expression de ma grande satisfaction pour l'honneur qu'il me fait d'avoir accepté de juger ce travail.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Monsieur A. KELIL, Professeur, à l'Université de BLIDA, pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Monsieur M. BENCHEIKH EL HOCINE, Professeur à l'Université de Constantine. Qu'il me soit permis de lui exprimer mes vifs remerciements pour avoir bien voulu prendre part l'invité à ce jury.

Je souhaite adresser mes remerciements à tous ceux et celles qui ont participé, de prés ou de loin à la réalisation de ce travail.

NOMENCLATURE

A_0 : Surface d'échange initial de la membrane (m^2)
A : Surface d'échange après un temps de filtration t de la membrane (m^2)
b : Constante liée à l'énergie d'adsorption (L/g)
C : Concentration de la solution (mg/L)
C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L)
C_g : Concentration du soluté au niveau de la couche de gel (mg/L)
C_m : Concentration du soluté en amont de la membrane (mg/L)
C_0 : Concentration moyenne initiale du soluté (mg/L)
C_p : Concentration du perméat (mg/L)
C_m : Concentration à la surface de la membrane (mg/L)
C_g : Concentration du soluté au niveau de la couche de gel (mg/L)
C* : Capacité maximale d'adsorption (mg/g)
D : Coefficient de diffusion (m^2/s)
d : Diamètre intérieur de la membrane (m)
E : Efficacité (en %)
J_v : Flux volumique de perméat ($L/h.m^2$)
K : Coefficient de transfert de matière (m/s)
k, n : Constantes caractéristiques
L : Longueur de la membrane (m)
L_p : Perméabilité hydraulique de la membrane ($L/h.m^2.bar$)
L_{p0} : Perméabilité hydraulique de la membrane neuve ($L/h.m^2.bar$)
L_{pe} : Perméabilité hydraulique de la membrane après essai de concentration
L_{pr} : Perméabilité hydraulique de la membrane après régénération
M : Quantité d'adsorbant (g/L)
M_1 : Masse molaire (g)
Np : Nombre de pores par unité de surface (m^{-2})
$\Delta\Pi$: Pression osmotique (bar)
ΔP : Pression transmembranaire (bar)
P_e : Pression d'entrée du fluide (bar)
P_s : Pression de sortie du perméat (bar)
R_g : Résistance hydraulique de la couche de gel (m^{-1})
R_m : Résistance hydraulique de la membrane (m^{-1})
R_d : Résistance hydraulique du dépôt de la membrane (m^{-1})
R_g : Résistance hydraulique du gel de la membrane (m^{-1})
R_f : Résistance hydraulique après l'essai de concentration (m^{-1})
R_a : Résistance hydraulique due à l'adsorption (m^{-1})
R_T : Résistance totale à l'écoulement (m^{-1})
R_p : Rayon moyen des pores (m)
R : Constante de gaz parfaits (J/Mole.K)
T : Température (°C)
t_1 ; t_2 : Temps d'empotage (s)
U : Vitesse de recirculation (m/s)
V_{emp} : Volume d'empotage (mL)
V : Volume filtré (L)
w : Masse de gâteau par unité de volume filtré (Kg M.S./ m^3 de filtrat)
X : Quantité adsorbée (mg/g)
ΔX : Epaisseur de la membrane

Symboles :

α	:	Résistance spécifique du dépôt (m/Kg M.S.)
δ	:	Epaisseur de la couche limite (m)
ρ	:	Masse volumique de la solution (kg/m^3)
ε	:	Porosité de la membrane
μ	:	Viscosité dynamique (Pa.s)
τ_p	:	Contrainte de cisaillement (Pa)

Abréviations :

COT :	**Carbone organique total (mg/L)**
CAP :	Charbon actif en Poudre
CAG :	Charbon actif en grains
COD :	Carbone organique dissous (mg/L)
DBO_5 :	Demande biochimique en oxygène pendant cinq jours (mg/L)
DCO :	Demande chimique en oxygène (mg/L)
FCV :	**Facteur de concentration volumique**
MES :	Matières en suspension (mg/L)
MF :	Microfiltration
NF :	Nanofiltration
PVC :	Polychlorure de vinyle
pH :	Potentiel hydrogène = $-\log(H_3O^+)$
UF :	*Ultrafiltration*
uma :	*Unité de masse atomique*

Nombres adimensionnels

Re :	Nombre de REYNOLDS
Sc :	Nombre de SCHMIDT
Sh :	Nombre de SHERWOOD

Unités

°C :	Degré Celsius
KD :	Kilo daltons
Kg :	Kilogrammes
L :	Litres
m :	Mètres
mg :	Milligrammes
mL :	Millilitres
min :	Minutes
nm :	Nanomètres
µm :	Micromètres
NTU :	Nephléometrique Turbidité Unité
Pa :	Pascals
s :	Seconde

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE …….....1

Chapitre I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. REUTILISATION DES EAUX USEES…….6

I.1.1. Eau à usage agricole……6
I.1.1.1. Evaluation des risques sanitaires liés à l'utilisation des eaux résiduaires après épuration……...7
I.1.1.2. Influences des techniques d'irrigation…….7
I.1.1.3. Evaluation du risque chimique……10
I.1.1.4.Recommandations internationales et mesures nationales existantes…….12
I.1.2. Eau à usage industriel……13
I.1.3. Eau à usage domestique……14
I.1.4. Réutilisation pour un usage alimentaire (eau «potable »)…….15
I.1.4.1. Production directe d'eau potable à partir d'eaux usées……...15
I.1.4.2. Production indirecte d'eau potable à partir d'eaux usées……16
I.1.5. La réutilisation des eaux usées épurées dans le monde……16
I.1.5.1. Le continent américain……...16
I.1.5.2. Le bassin méditerranéen……17
I.1.5.3. L'Europe du Nord……....23
I.1.5.4. Le Japon……..24
I.1.5.5. L'Australie……..25
I.1.5.6. Autres pays……..25
I.1.6. Conclusion ……...26
I.1.7. Objectifs du traitement……..26

I.2. CARACTERISATION DES EAUX USEES URBAINES……27

I.2.1. Composition des eaux usées……27
I.2.1.1. Micro-organismes……27
I.2.1.2. La matière organique……..27
I.2.1.3. La matière minérale……28
I.2.1.4. Apports et risques potentiels……28

I.3. FRACTIONNEMENT DE LA MATIERE ORGANIQUE ET MINERALE …….....30

I.3.1. Classification granulométrique……30

I.3.1.1. Contenu organique des eaux usées……..30
I.3.1.2. Contenu minéral des eaux usées……..32

I.4. ANALYSE DE LA TAILLE DES PARTICULES DANS LES EFFLUENTS PRIMAIRES ET SECONDAIRES ET INFLUENCE SUR LES PROCEDES DE SEPARATION MEMBRANAIRE ……...35

I.5. TRAITEMENT PAR COAGULATION D'UNE EAU USEE URBAINE PAR DES SELS DE FER ET D'ALUMINIUM……36

I.5.1. Mécanismes de la coagulation de la matière organique……36
I.5.2. Facteurs influençant la coagulation…..…….37
I.5.2.1. Influence du pH…..…….37
I.5.2.2. Effet des coagulants sur la matière organique……37
I.5.2.3. Influence de la vitesse d'agitation……...37
I.5.3. Application de la coagulation floculation à un effluent brut…….38
I.5.4. Application de la coagulation floculation à un effluent secondaire……..38

I.6. ADSORPTION…….……40

I.6.1 Adsorption de la matière organique sur charbon actif en fibres…….…..41

I.7. LES PROCEDES MEMBRANAIRES……41

I.7.1. Généralités…….41
I.7.2. Ultrafiltration frontale et tangentielle…….……...42
I.7.3. Encrassement des membranes ……...……...44
I.7.3.1. Colmatage……...…….44
I.7.3.2. Colmatages réversible et irréversible……..…....45
I.7.4. Principales techniques de réduction du colmatage des membranes……..45
I.7.4.1. Augmentation de la dimension des composés colmatants……..45
I.7.5. Types de traitement conventionnel et techniques membranaires appliquées aux contaminants …….…….....48
I.7.6. Etudes antérieures sur le traitement des eaux usées par les techniques membranaires……49
I.7.6.1. Microfiltration d'une eau usée urbaine……...49
I.7.6.2. Ultrafiltration d'une eau usée urbaine ……50

I.8. COUPLAGE DE LA COAGULATION AVEC LES PROCEDES MEMBRANAIRES…….51

I.8.1 Couplage de la coagulation avec la microfiltration tangentielle……51
I.8.2 Comparaison avec un traitement de coagulation/ décantation……...55
I.8.3 Travaux sur le couplage coagulation/ procédé membranaire dans le cas d'une eau de surface……..55

I.9. COUPLAGE DE L'ADSORPTION AVEC LES PROCEDES MEMBRANAIRES……..…56

I.9.1. Couplage adsorption - microfiltration……...56
I.9.2. Couplage adsorption - ultrafiltration…….57

I.10. INTERET DE LA COAGULATION SUR LA SEPARATION MEMBRANAIRE…….……..57

I.11. CONCLUSION……...58

Chapitre II *:* COUPLAGE DE LA COAGULATION/ PROCEDES A MEMBRANE DANS LE CAS DU TRAITEMENT D'EFFLUENT SECONDAIRE

II.1. COUPLAGE DE LA COAGULATION- MICRO-ULTRA-NANOFILTRATION D'UNE EAU USEE SECONDAIRE EN CELLULE AGITEE…….61

II.1.1. Traitement de l'effluent par coagulation – décantation……...62
II.1.1.1. Détermination des conditions optimales de la coagulation sur des effluents secondaires de la ville de Toulouse……...62
II.1.1.1.1. Réduction de la turbidité…….62
II 1.1.1.2. Réduction du carbone organique total……....65
II.1.1.2. Détermination des conditions optimales de la coagulation sur des effluents secondaires de la ville de Staouéli…….…….68
II.1.1.2.1. Réduction de la turbidité et de la DCO……...…….68
II.1.2. Comparaison entre les effluents secondaires de Toulouse et ceux de Staouéli sur la base du procédé coagulation/décantation…….…..69
II.1.3. Couplage par Traitement Coagulation – Décantation- Ultrafiltration sur l'effluent secondaire de Toulouse …….……...70
II.1.3.1. Détermination des efficacités de traitement par couplage de la coagulation avec les procédés membranaires…….….70
II.1.3.1.1. Cas du couplage coagulation- microfiltration……..70
II.1.3.1.2. Cas du couplage coagulation – ultrafiltration……..71
II.1.3.1.3. Cas du couplage coagulation – nanofiltration……..72
II.1.3.1.4. Evolution du Carbone organique total résiduel pour les quatre procédés……...……..72
II.1.3.2. Evolution du flux de perméat…….....73
II.1.3.2.1. Couplage de la coagulation - ultrafiltration ……....73
II.1.3.2.2. Couplage de la coagulation - nanofiltration ……75

II.1.4. Conclusion……...77

II.2. COUPLAGE DE LA COAGULATION- MICRO-ULTRA-NANOFILTRATION D'UNE EAU USEE SECONDAIRE EN FILTRATION TANGENTIELLE……...77

II.2.1 Caractérisation de l'effluent secondaire……77

II.2.1.1. Chromatographie en phase gazeuse……..78

II.2.1.2. Spectroscopie d'absorption UV – Visible…….79

II.2.1.3. Spectroscopie d'absorption Infra- rouge……...80

II.2.1.4. La fluorescence X…….....81

II.2.2. Etude préliminaire de la filtration sur membrane……83

II.2.3. Performances Coagulation - Microfiltration M14……...83

II.2.3.1. Evolution du flux de perméat en fonction du temps pour différentes vitesses de recirculation en microfiltration seule…..……83

II.2.3.2. Influence de la dose de coagulant sur le flux de perméat…….....83

II.2.3.3. Evolution de la turbidité en fonction du temps…….84

II.2.4. Performances Coagulation – Ultrafiltration……86

II.2.4.1. Evolution du flux de perméat pour différentes valeurs du pH……86

II.2.4.2. Evolution de la turbidité en fonction de la concentration en $FeCl_3$ pour différentes valeurs du pH ……87

II.2.4.3. Evolution de la demande chimique en oxygène en fonction de la concentration en $FeCl_3$ pour différentes valeurs du pH …….88

II.3. CONCLUSION……89

Chapitre III : Couplage de l'adsorption /Filtration sur membrane dans le cas d'effluent secondaire

III.1. ISOTHERMES D'ADSORPTION……..91

III.1.1. Cinétique d'adsorption ……...91

III.1.2. Isotherme d'adsorption……92

III.1.3. Modèle de Freundlich……..…92

III.1.4. Modèle de Langmuir……..93

III.2. TRAITEMENT PAR ULTRAFILTRATION COUPLE A L'ADSORPTION COMME PRETRAITEMENT ……..…94

III.2.1.Evolution du flux de perméat en fonction du temps ……...94

III.2.2. Réduction de la demande chimique en oxygène……..95

III.2.3. Réduction de la turbidité……96

III.3. PERFORMANCES DU COUPLAGE ADSORPTION – ULTRAFILTRATION……...96

III.3.1. Evolution du flux de perméat en fonction du temps pour différentes concentrations du charbon actif en poudre……96
III.3.2. Réduction de la demande chimique en oxygène ……..98
III.3.3. Réduction de la turbidité……100
III.3.4. Influence du facteur de concentration volumique (FCV)……...101

III.4. CONCLUSION……102

CHAPITRE IV : PERFORMANCES COAGULATION - ADSORPTION - ULTRAFILTRATION ET FRACTIONNEMENT MEMBRANAIRE

IV.1. TRAITEMENT PAR COAGULATION- ADSORPTION - ULTRAFILTRATION FRONTALE D'UN EFFLUENT SECONDAIRE EN CELLULE AGITEE ……105

IV.1.1. Détermination des conditions optimales de la coagulation……..106
IV.1.1.1. Réduction de la turbidité et de la DCO……..106
IV.1.2. Détermination des conditions optimales coagulation /adsorption……106
IV.1.2.1. Réduction de la turbidité et de la DCO……..……107
IV.1.3. Détermination des efficacités de traitement par coagulation /ultrafiltration……...107
IV.1.3.1. Réduction de la turbidité et de la DCO……..107
IV.1.4. Détermination des efficacités de traitement par coagulation ./adsorption/ultrafiltration……108
IV.1.4.1. Réduction de la turbidité et de la DCO……..108
IV.1.5. Comparaison de l'influence relative des différents réactifs ……109
IV.1.5.1. Influence de la concentration de coagulant et du charbon actif en poudre sur l'efficacité d'élimination de la DCO à pH = 5.5…….....109
IV.1.5.2. Influence de la concentration de coagulant et du charbon actif en poudre sur l'efficacité d'élimination de la turbidité à pH = 5.5……..110
IV.1.6 Evolution des paramètres en fonction des procédés de traitement…….111
IV.1.7. Conclusion……..113

IV.2. TRAITEMENT PAR COAGULATION- ADSORPTION - ULTRAFILTRATION TANGENTIELLE D'UN EFFLUENT SECONDAIRE….
……114

IV.2.1. Evolution du flux de perméat en fonction du temps ……...114

IV.2.2. Réduction de la DCO……..115
IV.2.3. Réduction la turbidité ……..116
IV.2.4. Comparaison de l'influence relative des différents réactifs en filtration tangentielle……..116
IV.2.4.1. Influence de la concentration de coagulant et du charbon actif en poudre sur l'efficacité d'élimination de la DCO à pH = 6……..116
IV.2.4.2. Influence de la concentration de coagulant et du charbon actif en poudre sur l'efficacité d'élimination de la turbidité à pH = 6…….117
IV.2.5. Evolution de la DCO en fonction des procédés de traitement…….118
IV.2.6. Evolution du flux de perméat limite en fonction des procédés de traitement…….119
IV.2.7. Conclusion……120

IV.2 FRACTIONNEMENT MEMBRANAIRE DE LA DCO D'UN EFFLUENT SECONDAIRE

IV.2.1. INTRODUCTION…….120
IV.2.2.DISTRIBUTION DE LA DCO PAR FRACTIONNEMENT……...121
IV.2.3. EVOLUTION DE LA TURBIDITE INDUITE PAR LE FRACTIONNEMENT……..124
IV.2.4. CONCLUSION…….125

Chapitre V : MODELISATION DE LA FILTRATION TANGENTIELLE

V.1. INTRODUCTION……..……...127

V.1.1. Notion de polarisation de concentration……..……..127
V.1.2. Modélisation du transfert de solvant en ultrafiltration……..127
V.1.2.1. Modèle de pores……..…..…127
V.1.2.2. Modèle du film…….……..128
V.1.2.3. Modèle du gel……..131
V.1.2.4. Modèle osmotique…….....132
V.1.3. Modélisation de la polarisation en ultrafiltration…….133

V.2. MODELES DE COLMATAGE …….134

V.2.1. Loi de colmatage total des pores (loi limite de dépôt)…….135
V.2.2. Loi de colmatage partiel des pores (loi normale de dépôt)…….....136
V.2.3. Loi de colmatage interne des pores……..137
V.2.4. Loi de filtration sur gâteau…….…..138

V.3. RESULTATS DE LA MODELISATION……..…138

V.3.1. Performances ultrafiltration (M5)…… …….139
V.3.2. Performances coagulation - ultrafiltration (M5)……141
V.3.3. Performances adsorption - ultrafiltration (M5)……..142
V.3.4. Performances Coagulation -adsorption- ultrafiltration (M5)……143
V.3.5. Performances de l'adsorption comme prétraitement à l'ultrafiltration (M5). ……144
V.3.6. Performances ultrafiltration (M2)…….....145
V.3.7. Performances adsorption - ultrafiltration (M2)……... ..147
V.3.8. Performances Coagulation -adsorption- ultrafiltration (M2)……. ..148
V.3.9. Performances de l'adsorption comme prétraitement à l'ultrafiltration (M2)…… 149
V.3.10. Comparaison des valeurs de la résistance pour les membranes M2 et M5……150

V.4. CONCLUSION……....150

CONCLUSION GENERALE ……152

Références bibliographiques …….
Sommaire Annexes…….
Liste des publications et communications……

INTRODUCTION GENERALE

Depuis trois décennies, le recyclage des eaux industrielles a fait l'objet de réalisations techniques importantes. De même, la réutilisation à usage agricole des eaux usées traitées a connu également une certaine dynamique, notamment dans les pays où les déficits en eau se montrent particulièrement alarmants. Par contre la réutilisation des eaux usées à usage domestique connaît peu d'applications et n'a pas donné lieu à des réalisations aussi importantes que pour les deux autres cas, même si la consommation totale en eau s'est particulièrement accrue de près de 20 % en vingt ans.

Les risques sanitaires liés à la présence de micropolluants organiques dans les eaux usées utilisées en agriculture apparaissent vraisemblablement très faibles, compte tenu des concentrations infimes rencontrées dans les eaux usées strictement urbaines et leur transfert limité vers les végétaux.

La réutilisation des eaux usées est une alternative intéressante pour protéger les ressources en eau. Les eaux résiduaires urbaines sont des effluents dont l'origine est principalement domestique: un procédé d'épuration biologique à boues activées est couramment utilisé pour leur traitement.

La réutilisation permet d'une part de réduire les pollutions du milieu et de protéger l'environnement et d'autre part apporter les fertilisants aux cultures en permettant de réduire l'emploi d'engrais chimiques.

Les eaux usées secondaires contiennent de la matière organique résiduelle dissoute (non biodégradable et des métabolites), des colloïdes et des matières en suspension. Les technologies membranaires sont en train de révolutionner le domaine du traitement des eaux depuis quelques années. Ainsi, la microfiltration ou l'ultrafiltration se présentent comme un traitement tertiaire efficace en sortie d'épuration pour diminuer les rejets en matières organiques et désinfecter l'eau, ce qui est favorable à une réutilisation.

Cependant, la filtration directe sur membrane d'un effluent secondaire est limitée par les phénomènes de colmatage qui conduisent lors d'une filtration à pression constante à une décroissance forte et continue du flux de filtrat.

Par contre, La coagulation floculation permet de modifier la fraction colloïdale qui joue un rôle important dans le colmatage.

Le colmatage peut être combattu par des moyens hydrodynamiques mais cela se traduit généralement par une augmentation importante de l'énergie dégradée par unité de volume de filtrat produit et donc par un coût opératoire qui n'est généralement pas admissible pour le traitement d 'une eau usée.

Ce travail a pour but l'élimination des matières organiques encore présentes au niveau des effluents secondaires pour produire une eau susceptible d'être réutilisée en agriculture ou dans l'industrie. Pour cela, nous nous sommes orientés vers les

différents procédés d'élimination de la matière organique tels que: la coagulation, l'adsorption sur charbon actif en poudre, les procédés à membrane (la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration).

Pour des eaux usées secondaires chargées en matières organiques, quelle filière propose t- on pour un maximum d'abattement de la matière organique ?

Le travail présenté comporte 5 chapitres :

- Au premier chapitre, nous procédons à une revue bibliographique sur la réutilisation et la caractérisation des eaux usées urbaines. Nous résumons les études antérieures menées sur les procédés de coagulation et d'adsorption, de filtration sur membrane et leur couplage.

- Au deuxième chapitre, les résultats relatifs à des essais effectués en couplant la coagulation/séparation sur membrane dans le cas des effluents secondaires en cellule agitée. Des conditions optimales de la coagulation ont été déterminées. L'analyse des résultats fait bien apparaître l'intérêt du procédé coagulation – ultrafiltration pour à la fois améliorer le flux de perméat et la qualité de l'eau produite. Enfin, l'étude du couplage coagulation/micro- ultrafiltration a été abordée.

-Le troisième chapitre est consacré à l'étude du couplage adsorption/ultrafiltration dans le cas des effluents secondaires.

- Au quatrième chapitre, l'étude des performances Coagulation- Adsorption-Ultrafiltration($FeCl_3$/CAP/UF) a été abordée, suivie d'un fractionnement membranaire de la DCO appliqué à un effluent secondaire.

- Au cinquième chapitre, nous avons présenté les différents mécanismes susceptibles de prendre place dans les différentes opérations considérées par l'application de modèles de colmatage en vue de tenter d'interpréter les valeurs des flux de perméat observées. Le large spectre de la taille des particules et des macromolécules contenues dans la solution entraîne le bouchage des pores par le procédé d'ultrafiltration seul, dans le cas des deux membranes M2 et M5 utilisées.

La conclusion générale regroupe les principales conclusions et sur les perspectives nombreuses qui en découlent.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE ……

I.1. REUTILISATION DES EAUX USEES……...6

I.1.1. Eau à usage agricole……6
I.1.1.1. Evaluation des risques sanitaires liés à l'utilisation des eaux résiduaires après épuration……...7
I.1.1.2. Influences des techniques d'irrigation……7
I.1.1.3. Evaluation du risque chimique……10
I.1.1.4.Recommandations internationales et mesures nationales existantes……12
I.1.2. Eau à usage industriel……13
I.1.3. Eau à usage domestique……14
I.1.4. Réutilisation pour un usage alimentaire (eau «potable »)……15
I.1.4.1. Production directe d'eau potable à partir d'eaux usées……...15
I.1.4.2. Production indirecte d'eau potable à partir d'eaux usées……..…16
I.1.5. La réutilisation des eaux usées épurées dans le monde……..…16
I.1.5.1. Le continent américain……...…16
I.1.5.2. Le bassin méditerranéen……..…17
I.1.5.3. L'Europe du Nord……....23
I.1.5.4. Le Japon……..24
I.1.5.5. L'Australie……..25
I.1.5.6. Autres pays……..25
I.1.6. Conclusion ……...26
I.1.7. Objectifs du traitement……..26

I.2. CARACTERISATION DES EAUX USEES URBAINES……27

I.2.1. Composition des eaux usées……..…27
I.2.1.1. Micro-organismes……27
I.2.1.2. La matière organique……..27
I.2.1.3. La matière minérale…….……28
I.2.1.4. Apports et risques potentiels……..…28

I.3. FRACTIONNEMENT DE LA MATIERE ORGANIQUE ET MINERALE …….....30

I.3.1. Classification granulométrique……30
I.3.1.1. Contenu organique des eaux usées……..30
I.3.1.2. Contenu minéral des eaux usées……..32

I.4. ANALYSE DE LA TAILLE DES PARTICULES DANS LES EFFLUENTS PRIMAIRES ET SECONDAIRES ET INFLUENCE SUR LES PROCEDES DE SEPARATION MEMBRANAIRE ……...35

I.5. TRAITEMENT PARCOAGULATION D'UNE EAU USEE URBAINE PAR DES SELS DE FER ET D'ALUMINIUM……36

I.5.1. Mécanismes de la coagulation de la matière organique……36
I.5.2. Facteurs influençant la coagulation…….37
I.5.2.1. Influence du pH…..…….37
I.5.2.2. Effet des coagulants sur la matière organique……37
I.5.2.3. Influence de la vitesse d'agitation……...37
I.5.3. Application de la coagulation floculation à un effluent brut…….38
I.5.4. Application de la coagulation floculation à un effluent secondaire……..38

I.6. ADSORPTION…….……40

I.6.1 Adsorption de la matière organique sur charbon actif en fibres……..41

I**.7. LES PROCEDES MEMBRANAIRES**……41

I.7.1. Généralités…….41
I.7.2. Ultrafiltration frontale et tangentielle…….……...42
I.7.3. Encrassement des membranes ……..……..44
I.7.3.1. Colmatage……...……44
I.7.3.2. Colmatages réversible et irréversible……..…...45
I.7.4. Principales techniques de réduction du colmatage des membranes…….45
I.7.4.1. Augmentation de la dimension des composés colmatants……..45
I.7.5. Types de traitement conventionnel et techniques membranaires appliquées aux contaminants …….……..48
I.7.6. Etudes antérieures sur le traitement des eaux usées par les techniques membranaires……49
I.7.6.1. Microfiltration d'une eau usée urbaine……..49
I.7.6.2. Ultrafiltration d'une eau usée urbaine ……50

I.8. COUPLAGE DE LA COAGULATION AVEC LES PROCEDES MEMBRANAIRES…….51

I.8.1 Couplage de la coagulation avec la microfiltration tangentielle……51
I.8.2 Comparaison avec un traitement de coagulation/ décantation……..55
I.8.3 Travaux sur le couplage coagulation/ procédé membranaire dans le cas d'une eau de surface……..55

I.9. COUPLAGE DE L'ADSORPTION AVEC LES PROCEDES MEMBRANAIRES…….…56

I.9.1. Couplage adsorption - microfiltration……...56
I.9.2. Couplage adsorption - ultrafiltration……57

I.10. INTERET DE LA COAGULATION SUR LA SEPARATION MEMBRANAIRE……..……..57

I.11. CONCLUSION……...58

I.1. REUTILISATION DES EAUX USEES

La réutilisation des eaux usées après traitement permet d'une part de réduire les pollutions du milieu et d'autre part de mieux gérer la ressource en eau.

L'objectif principal de la réutilisation des eaux usées est non seulement de fournir des quantités supplémentaires d'eau de bonne qualité en accélérant le cycle d'épuration naturelle de l'eau, mais également d'assurer l'équilibre de ce cycle et la protection du milieu environnant.

Par définition, cette réutilisation est une action volontaire et planifiée qui vise la production de quantités complémentaires en eau, pour différents usages afin de combler des déficits hydriques. La réutilisation agricole d'eaux usées urbaines illustre les deux motivations de :

- réaliser des économies d'eau ou accroître la ressource;
- protéger les cours d'eau, les plans d'eau, les eaux littorales, voire les eaux souterraines qui, autrement, pourraient être polluées par les rejets des stations d'épuration.

I.1.1. Eau à usage agricole

La réutilisation des eaux usées est reconnue comme une technique importante dans les régions arides et /ou grandes consommatrices d'eau considérant que l'irrigation des cultures et des espaces verts constituait le principal domaine de réutilisation des eaux usées épurées et que son usage était limité essentiellement par les risques sanitaires.

I.1.1.1. Evaluation des risques sanitaires liés à l'utilisation des eaux résiduaires après épuration

La recherche des organismes pathogènes dans les effluents bruts et traités est une tâche difficile qui demande l'intervention, pour des résultats aléatoires, de techniques fastidieuses et complexes d'après Boutin (1989). Ainsi, il a été procédé à la mise en évidence de la présence de germes témoins de contamination fécale, comme le montre le tableau suivant :

Tableau I.1. Concentration des micro-organismes dans les eaux usées traitées et non traitées d'après Boutin (1989)

Micro-organismes	Concentration dans les eaux usées non traitées	Concentration dans les eaux usées traitées
Virus	0- 2.10^5 / litre	0-5.10^3 / litre
Bactéries		
Coliformes totaux	10^9-10^{11} / litre	10^4-10^8 / litre
Coliformes thermotolérants	10^6-10^{10} / litre	10^2-10^7 / litre
Streptocoques fécaux	10^5-10^8 / litre	10^2-10^6 / litre
Salmonelles	0-10^3 / litre	0-10^2 / litre
Staphylocoques	10^1-10^5 / litre	0-10^2 / litre
Aeromonas	10^5-10^8 / litre	10^1-10^3 / litre
Parasites		
Protozoaires	10^1-10^5 / litre	10^1-10^2 / litre
Giardia (kystes)	0-10^4 / litre	-
Cryptospordium	-	0-10^2 / litre
Helminthes	-	-
Oeufs (nématodes et cestodes)	0-10^2 / litre	0-10^2 / litre

D'après Shuval (1986), les caractéristiques bactériologiques des effluents épurés, exprimées en coliformes par 100 mL, se situeraient pour des ouvrages convenablement conçus et entretenus autour des niveaux suivants :

- effluent brut : 10^7 ;
- sédimentation primaire : 10^6 ;
- traitement physico-chimique : 10^6 ;
- traitement biologique (boues activées) : 10^5 ;
- lagunage (bassins en série) : 10^3.

La norme OMS est de 10^3 coliformes par 100 mL.

L'efficacité des procédés d'épuration est fortement liée à la conception des ouvrages et à leurs modalités d'exploitation.

I.1.1.2. Influence des techniques d'irrigation

Les techniques d'irrigation sont classées comme suit :

- l'irrigation souterraine ;
- l'irrigation de surface ;
- l'irrigation par aspersion ;
- l'irrigation localisée.

L'influence du système d'irrigation vis à vis de la propagation des risques sanitaires est résumée dans le tableau I. 2 :

Tableau I.2. Modes d'irrigation et modes du risque (CSHPF, 1991)

Système d'irrigation	**Mode de transport de l'effluent**	**Risques liés au mode de distribution sur parcelle**	**Impact sur les eaux souterraines et superficielles**
Souterrain	Par fossés : risque vis à vis du public, des exploitants (risque de chute, de stagnation des eaux), du bétail.	Lors de la maintenance du système d'irrigation.	- impact possible sur les nappes, - impact possible sur les eaux superficielles liées aux excédents d'eaux usées
Gravitaire - bassins, - planches, - raies,		Lors de l'exploitation du système d'irrigation vis à vis des cultures et des exploitants.	- Vis à vis de la nappe, des eaux superficielles. Rendement : bassin : 60-80 % planches : 40-75 % raies : 55-70 %
Aspersion - arroseurs rotatifs, - rampes perforées, - pivots, -arroseurs, automoteurs, - arroseurs géants, - arroseurs robots.		- mouillage des cultures - dispersion par le vent d'aérosols : - lors de l'expansion, si la couverture du système d'irrigation n'est pas totale ; - lors de la maintenance (exploitants).	Vis à vis des eaux superficielles lors des pluies et si mauvaise adaptation de la pluviométrie vis à vis de l'infiltration de l'eau dans le sol : rendement 90-100 %
Localisée - par goutte -par rampes perforées		- lors de la maintenance (débouchage des goutteurs)	Rendement 90-100 %

Comme l'agriculture absorbe près de 70 % de toute l'eau retirée des cours d'eau, lacs et nappes souterraines, c'est l'augmentation de l'efficacité de l'irrigation qui offre le plus de possibilités de conservation. La plupart des systèmes d'irrigation gaspillent de l'eau. En règle générale, entre 35 % et 50 % seulement de l'eau destinée à l'agriculture parvient aux cultures. La plus grande partie s'infiltre dans des canaux dépourvus de revêtement, s'échappe par des fuites de conduites ou s'évapore avant d'arriver dans les champs. Bien qu'une partie de l'eau «perdue » par des systèmes d'irrigation peu efficaces revienne aux cours d'eau ou aux nappes souterraines, d'où on peut la récupérer, la qualité de l'eau est invariablement dégradée par les pesticides, les engrais et les sels qu'entraîne le ruissellement. Des systèmes d'irrigation médiocrement organisés et aménagés ont limité les rendements sur la moitié des terres irriguées.

Un certain nombre de pays s'efforcent de remédier aux carences de l'irrigation, afin d'économiser de l'eau et de protéger les terres. L'une des techniques est celle de l'irrigation au goutte-à-goutte; il s'agit d'un réseau de conduites poreuses ou perforées, qui sont d'ordinaire installées en surface ou dans le sol, et amènent l'eau directement aux zones radiculaires des plantes. Cette technique entraîne de faibles pertes par évaporation, avec un taux d'efficacité de 95 %. On estime que les systèmes d'irrigation

au goutte-à-goutte réduisent la consommation d'eau de 40 % à 60 % par rapport aux systèmes d'irrigation par gravité.

Durant les années 1970, on n'employait dans le monde, des systèmes d'irrigation au goutte-à-goutte que sur 56.000 hectares, surtout pour fournir de l'eau aux cultures maraîchères et horticoles d'Australie, d'Israël, du Mexique, de la Nouvelle-Zélande, de l'Afrique du Sud et des USA. En 1991, ce chiffre était passé à 1,6 millions d'hectares. Bien que cette superficie ne représente que moins de 1% du total mondial des terres irriguées, certains pays utilisent beaucoup l'irrigation au goutte-à-goutte : Israël, par exemple, emploie cette technique sur 50 % de l'ensemble de sa superficie irriguée.

Actuellement, des normes extrêmement strictes, réunies en 1978 sous le titre 22 du code administratif de l'Etat de Californie, traduisent une approche alliant haute technologie et prudence maximale.

La production d'eaux d'irrigation conformes aux critères californiens à partir d'eaux usées suppose ainsi un traitement biologique classique, suivi d'un traitement tertiaire, d'une filtration et d'une désinfection par le chlore. **Asano et Levine (1996)** ont rendu compte de deux grandes études épidémiologiques réalisées en Californie au cours des années 70 et 80. Celles-ci démontrent scientifiquement que les cultures vivrières irriguées avec des eaux usées urbaines valorisées selon la méthode californienne, peuvent être consommées crues sans effet nocif sur la santé comme le montre le tableau suivant :

Tableau I. 3. Directives relatives à la qualité microbiologique et critères d'irrigation adoptés par l'Etat de Californie (1978)

Conditions de réutilisation	Techniques d'irrigation	Coliformes fécaux ou autres [b]	Traitement exigé avant la réutilisation des eaux usées
Cultures de produits comestibles	Par aspersion	< 2.2/100 mL[a]	Traitement secondaire, coagulation, clarification, filtration et désinfection
Cultures de produits comestibles	De surface	< 2.2/100 mL[a]	Traitement secondaire et désinfection
Arbres fruitiers et vignes	De surface	Pas de limite	Traitement primaire
Cultures fourragères, production de fibres et de graines	De surface ou par aspersion	Pas de limite	Traitement primaire
Pâturage du bétail laitier	De surface ou par aspersion	< 23/100 mL[a]	Traitement secondaire et désinfection
Terrains de golf, cimetières et autres espaces connaissant une forme similaire d'accès public	De surface ou par aspersion	< 23/100 mL[a,c]	Traitement secondaire et désinfection
Parcs jardins publics, terrains de jeux, cours de recréation et autres espaces présentant une forme similaire d'exposition au public	De surface ou par aspersion	< 2.2/ 100 mL[a]	Traitement secondaire, coagulation, clarification, filtration et désinfection

[a] Les critères californiens de valorisation des eaux usées sont exprimés en nombre moyen de coliformes totaux par 100 mL, déterminé à partir de résultats bactériologiques des 7 derniers jours pour lesquels les analyses ont été effectuées.
[b] La concentration de coliformes ne doit pas dépasser 23 par 100 mL dans plus d'un échantillon par période de 30 jours.
[c] La concentration de coliformes ne doit pas dépasser 240 par 100 mL dans plus d'un échantillon par période de 30 jours.

I.1.1.3. Evaluation du risque chimique

Les eaux usées d'origine urbaine peuvent contenir des éléments toxiques organiques, minéraux et notamment des métaux lourds.

De nombreux éléments minéraux peuvent, selon leur concentration, être toxiques pour les végétaux, les animaux et pour l'homme. Le tableau I.4 d'après Mustin (1987) apporte une classification possible des éléments chimiques, en fonction de leur toxicité potentielle, à la connaissance des niveaux d'exposition (concentration, durée) qui restent déterminants pour juger du risque réel.

Tableau I.4. Classification des éléments chimiques en fonction de leur toxicité (Mustin 1987)

Oligo-éléments indispensables aux végétaux ou animaux	Eléments essentiellement phytotoxiques	Eléments essentiellement toxiques pour les animaux et pour l'homme	Eléments essentiellement toxiques pour les végétaux et les animaux
Bore	Bore	Arsenic	Argent
Cobalt	Cadmium	Baryum	Cadmium
Chrome	Cobalt	Bismuth	Antimoine
Cuivre	Cuivre	Cadmium	Béryllium
Molybdène	Lithium	Molybdène	Chrome
Zinc	Nickel	Plomb	Fluor
	Etain	Sélénium	Mercure
	Zirconium	Cuivre	

Il importe également de connaître et de vérifier régulièrement la composition des eaux usées épurées en éléments fertilisants (N, K, P). Ces données permettront d'adapter en conséquence les éventuels apports nécessaires au plan agronomique et d'éviter les apports excessifs d'azote.

Le tableau I. 5 montre les valeurs limites, pour les quantités annuelles, de métaux lourds pouvant être introduits dans les sols cultivés sur la base d'une moyenne de 10 ans **(Mustin 1987).**

Tableau I. 5. Valeurs limites pour les quantités annuelles de métaux lourds

Paramètres	Valeurs limites (Kg/ha an)
Cadmium	0.15
Cuivre	12
Nickel	3
Plomb	15
Zinc	30
Mercure	0.1
Chrome	4.5

Les concentrations maximales en éléments traces, recommandées dans les eaux d'irrigation sont reportées dans le tableau I. 6. Il faut toutefois garder en mémoire que, sauf exception (établissements industriels très polluants raccordés directement au réseau d'assainissement), les concentrations en métaux lourds dans les eaux résiduaires sont faibles et ne constituent pas un facteur limitant la réutilisation des eaux usées en irrigation. L'essentiel de ces métaux est retenu dans les boues des stations d'épuration. Il faut cependant être prudent, afin d'éviter tout risque, de suivre la qualité des eaux recyclées et de tenir compte de leur composition dans le choix des cultures arrosées.

Tableau I.6. Concentrations maximales en éléments traces recommandées pour les eaux d'irrigation (Ayers et Westcot, 1985)

Elément (symbole)	Eaux utilisées en permanence sur tous types de sol (mg/L)	Utilisation allant jusqu'à 20 ans sur des sols à texture fine ayant un pH de 6 à 8,5 (mg /L)
Aluminium (Al)	5,0	20,0
Arsenic (As)	0,1	2;0
Béryllium (Be)	0,1	0,5
Bore (B)	1	2,0
Cadmium (Cd)	0,01	0,05
Chrome (Cr)	0,1	1,0
Cobalt (Co)	0,05	5,0
Cuivre (Cu)	0,2	5,0
Fluorure (F)	1,0	15,0
Fer (Fe)	5,0	20,0
Plomb (Pb)	5,0	10,0
Lithium (Li)(1)	2,5	2,5
Manganèse (Mn)	0,2	10,0
Molybdène (Mo)	0,01	0,05 (1)
Nickel (Ni)	0,2	2,0
Sélénium (Se)	0,02	0,02
Vanadium (V)	0,2	1,0
Zinc (Zn)	2,0	10,0

Ces niveaux ne doivent normalement endommager ni les plantes, ni les sols. On ne dispose d'aucune donnée concernant le mercure (Hg), l'argent (Ag), l'étain (Sn), le titane (Ti), le tungstène(W).

(1) La concentration maximale recommandée pour l'irrigation des agrumes est de 0,075 mg/L.

I.1.1.4. Recommandations internationales et dispositions nationales existantes

- Aspects microbiologiques

La qualité microbiologique est la question cruciale soulevée par la réutilisation des eaux usées à des fins d'irrigation. A l'échelon international, les directives sanitaires de l'Organisation Mondiale de la Santé (O.M.S.,1989) relative à l'utilisation des eaux usées en agriculture et aquaculture constituent les seules recommandations en la matière. Tout en se basant sur un examen des risques sanitaires et des éléments d'appréciation épidémiologiques (encore insuffisants) dont on disposait à l'époque, l'O.M.S. se borne à la spécification de critères microbiologiques (présentés dans le tableau I.7). Les recommandations de l'O.M.S. ont pour but de fournir les éléments

nécessaires pour identifier les technologies d'épuration et de gestion, propres à satisfaire aux normes prescrites.

Tableau I.7. Directives concernant la qualité microbiologique des eaux usées utilisées en agriculture [a](OMS, 1989)

Caté-gorie	Conditions de réutilisation	Groupe exposé	Nématodes intestinaux [b] (moyenne arithmétique du nombre d'œufs viables par litre) [c]	Coliformes fécaux (moyenne géométrique par 100 mL)	Traitement des eaux usées devant permettre d'atteindre la qualité microbiologique requise
A	Irrigation de cultures destinées à être consommées crues, des terrains de sport, des jardins publics	Ouvriers agricoles consommateurs publics	≤ 1	≤ 1000[d]	Une série de bassins de stabilisation conçus de manière à obtenir la qualité microbiologique voulue
B	Irrigation de cultures	Ouvriers agricoles	≤ 1	Aucune norme	Rétention en bassins de stabilisation pendant 8-10 jours ou tout autre procédé d'élimination des helminthes et des coliformes intestinaux
C	Irrigation localisée de cultures de la catégorie B, si les ouvriers agricoles et le public ne sont pas exposés	Néant	Sans objet	Sans objet	Traitement préalable en fonction de la technique d'irrigation, mais au moins sédimentation primaire

[a] Dans certains cas, il faudra adapter ces directives pour tenir compte des facteurs environnementaux, socioculturels et épidémiologiques locaux ;
[b] Espèces Ascaris, Trichuris et ankylostomes ;
[c] Durant la période d'irrigation ;
[d] Dans les cas des arbres fruitiers, l'irrigation doit cesser deux semaines avant la cueillette et les fruits tombés ne doivent jamais être ramassés, il faut éviter l'irrigation par aspersion.

I.1.2. Eau à usage industriel

La réutilisation industrielle des eaux usées et le recyclage interne sont désormais une réalité technique et économique. Pour certains pays et types d'industries, l'eau recyclée fournit 85 % des besoins globaux en eau. Les secteurs les plus grands consommateurs en eau sont les centrales thermiques et nucléaires (eau de refroidissement) et les papeteries. La qualité de l'eau réutilisée est réglementée et dépend du type d'application ou de production industrielle. La part des eaux usées urbaines ne dépasse pas 15 % du volume des eaux réutilisées en industrie. Aux Etats-Unis, par exemple, le volume des eaux résiduaires réutilisées en industrie est d'environ 790 000 m^3/j, dont 68 % pour le refroidissement.

La plus grande partie de l'eau qui est utilisée par l'industrie est puisée dans les réserves naturelles (les rivières, barrages). Les besoins spécifiques en eau de l'industrie sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau I. 8. Les besoins spécifiques en eau pour chaque type d'industrie d'après Masschelein (1992)

Type d'industrie	Besoins en eau
Acier	6 à 10 m^3 / tonne d'acier
Papeterie	40 à 80 m^3/ j
Industrie électronique	200 m^3 / j
Viande	30 à 100 m^3 / tonne
Industrie chimique : Acide acétique Sulfate d'ammonium	 450 m^3 / tonne 900 m^3 / tonne
Industrie pétrolière	10 000 m^3 / tonne

Masschelein (1992) a fait une première estimation des besoins d'une zone industrielle. Elle peut être fixée à 15 000 m^3 par ha et par an ou à 40 m^3/ ha jour, l'eau de refroidissement comprise.

I.1.3. Eau à usage domestique

L'utilisation publique de l'eau est quantifiée entre 5 et 55 % du total de la consommation, aux fins de nettoyage des rues, de l'arrosage des parcs, de l'extinction des incendies.

Les grilles de détermination de la qualité des eaux sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau I. 9. Guide des paramètres généraux utilisés pour évaluer la qualité de l'eau (Mémento technique de l'eau, 1989)

Paramètres	Excellente	Bonne	Passable	Médiocre	Pollution excessive
Conductivité (µS/cm)	≤ 400	400 à 750	750 à 1500	1500 à 3000	> 3000
Chlorures (mg/L)	≤ 100	100 à 200	200 à 400	400 à 1000	> 1000
Température ° C	≤ 20	20 à 22	22 à 25	25 à 30	> 30
pH	6.5 à 8.5		6 à 6.5 ou 8.5 à 9	5.5 à 6 ou 9 à 9.5	< 5.5 ou > 9.5
MES (mg/L)	≤ 30	30	30	30 à 70	> 70
DBO_5 (mg/L)	≤ 3	3 à 5	5 à 10	10 à 25	>25
DCO (mg/L)	≤ 20	20 à 25	25 à 40	40 à 80	> 80
NH_4^+ (mg/L)	≤ 0.1	0.1 à 0.5	0.5à 2	2 à 8	> 8
NO_3^-(mg/L)	< 5	5 à 25	25 à 50	50 à 100	> 100
PO_4^{3-} (mg/L)	< 0.2	0.2 à 0.5	0.5 à 1	1 à 5	> 5

Ce sont des paramètres minimaux à contrôler expérimentalement.

I.1.4. Réutilisation pour un usage alimentaire (eau « potable »)

Le progrès technologique du métier de l'eau permet de produire une eau de très bonne qualité, même à partir des eaux usées. De nombreuses études ont conclu à l'absence d'objection pertinente à la réutilisation des eaux résiduaires correctement traitées à des fins de production d'eau potable. Toutefois, les principales contraintes pour ce type d'usage sont psychologiques et culturelles associées à la perception de l'eau usée comme dangereuse et malsaine. De ce fait, la tendance principale aujourd'hui est l'usage indirect, après un séjour temporaire de l'eau usée traitée dans le milieu naturel. En fonction de la destination de l'eau réutilisée, ce type de réutilisation peut être classé soit dans la catégorie de réutilisation potable, soit pour des usages non potables. Dans le premier cas, il faut souligner l'impact psychologique très positif de ce détour par le milieu naturel qui permet à l'eau destinée à la réutilisation, de perdre son identité d'eau usée.

I.1.4.1. Production directe d'eau potable à partir d'eaux usées

L'unique exemple historique de production directe d'eau potable à partir des eaux usées est celui de l'usine de Windhoek, en Namibie.

Plusieurs projets de démonstration de production directe d'eau potable à partir des eaux résiduaires urbaines ont été menés à Denver (Etats-Unis), à Capetown (Afrique du Sud), à Sao Paolo (Brésil), à Mexico City et à Singapour. Selon différentes études, la qualité de l'eau produite aux Etats-Unis à partir d'effluents secondaires est meilleure que celle de plusieurs ressources naturelles de surface. Les

études épidémiologiques indiquent l'absence de risques microbiologiques et toxicologiques.

I.1.4. 2. Production indirecte d'eau potable à partir d'eaux usées

Le stockage intermédiaire des eaux usées (en partie assainies) peut s'effectuer dans des nappes phréatiques, des lacs ou des réservoirs artificiels. Le taux de dilution des eaux usées réutilisées avec l'eau des ressources naturelles varie de 16 à 40 %. Aucun impact négatif sur la santé humaine de ce type d'eau réutilisée n'a jamais été détecté.

Le premier cas de production indirecte d'eau potable à partir des eaux usées en Europe a été mis en place en 1997 dans la région d'Essex (Grande Bretagne) par la société Essex & Suffolk Water. Plus de 35 000 m^3/j d'eaux usées traitées sont mélangées aux eaux de surface (taux de dilution maximale de 37 %). Un suivi rigoureux de la qualité des eaux réutilisées a été mis en place (virus, oestrogènes), complété par de nombreuses études d'impact sur l'environnement et la santé publique d'après **(Ecosse 1996).**

I.1.5. La réutilisation des eaux usées épurées dans le monde

La réutilisation des eaux usées épurées est une pratique très répandue dans le monde et essentiellement dans les régions affectées par de faibles ressources en eau.

I.1.5.1. Le continent américain

Aux Etats-Unis, 34 Etats disposent de réglementations ou de recommandations relatives à l'usage agricole des eaux usées. Dans ce pays, les réglementations sont souvent très strictes. Par exemple, en Californie, la norme imposée pour l'irrigation par aspersion des cultures à consommation humaine et l'arrosage de zones où un contact corporel est possible avec la végétation (parcs, terrains de jeu, pelouses d'écoles...) était en 1993 de 2,2 coliformes totaux par 100 millilitres. Les grandes réussites de réutilisation des eaux usées traitées sont ceux de Bakersfield et du comté d'Orange en Californie et du comté Manatee en Floride. A Bakersfield, 64000 m^3 par jour d'effluents primaires et secondaires issus de trois stations d'épuration sont utilisés pour l'irrigation de coton, de luzerne, de maïs, d'orge et de betteraves à sucre. A Orange Comté, 800 hectares d'espaces verts urbains sont arrosés et 400 hectares de terres agricoles sont irriguées. Enfin, au Comté de Manatee, 79000 m^3 par jour sont utilisés pour irriguer des terrains de golf et des parcs et 3000 hectares de cultures agricoles et de pépinières, sont irriguées.

La réutilisation aux fins d'agrément est pratiquée depuis 1955 aux Etats-Unis. Outre l'arrosage de parcs, de parcours de golf et de jardins publics, on peut souligner comme exemple singulier, la création de lacs artificiels alimentés en tout ou partie par

des eaux usées épurées. Par exemple, en 1961, le lac Santee en Californie a été mis en eau et alimenté par des eaux épurées et désinfectées. Après quelques études, l'autorisation de baignade a été donnée en 1965. En 1990, l'alimentation des lacs artificiels à usages récréatifs par des eaux usées urbaines traitées représente 3% de la réutilisation en Californie.

Des études publiées en 1994, ont indiqué que les traitements poussés des eaux usées par des procédés à membranes étaient appropriés pour respecter les réglementations. Pour illustrer les avancées techniques des Etats-Unis dans le domaine de la réutilisation, on peut aussi citer le cas particulier d'une station de traitement des eaux usées urbaines à Santa Monica. Sur le lieu même de la réutilisation, les eaux issues de ce traitement sont destinées à l'irrigation d'espaces verts et à l'alimentation d'un lac d'agrément. Le système de traitement est compact et inclut un réacteur biologique à membranes, une ultrafiltration, une filtration sur charbon actif granulaire, une désinfection U.V. et une chloration.

Sur le continent américain, cette pratique est également réalisée dans plusieurs pays d'Amérique du Sud ainsi qu'au Mexique. Par exemple, la ville de Mexico utilise les effluents traités par ses 16 stations d'épuration pour l'irrigation des parcs, des jardins publics et des équipements de loisirs. Il faut souligner que seulement 6% des eaux usées brutes sont épurés.

En 1996, les eaux usées brutes de Mexico étaient encore utilisées en irrigation agricole et notamment dans le cadre du plus grand plan d'irrigation du monde (irrigation de 85000 hectares de maïs, d'orge et de tomates). Mais les critères sanitaires de la législation mexicaine concernant l'utilisation des eaux usées en agriculture ont été modifiés et reprennent désormais les recommandations de l'O.M.S. (reprises également par le CSHPF). Cette législation adopte cependant une norme plus souple concernant l'irrigation des produits consommés cuits (œufs d'helminthes <5 /litre). Ces eaux subiront désormais un traitement physico-chimique poussé suivi d'une désinfection suivant les cas d'irrigation. Cette modification est heureuse vu l'étude épidémiologique réalisée dans cette région montrant la corrélation entre l'irrigation par les eaux usées brutes et l'augmentation des maladies intestinales.

I.1.5. 2. Le bassin méditerranéen

I.1.5.2.1. Algérie

Les autorités algériennes ont en effet expérimenté, dans de nombreuses régions, l'opportunité de la réutilisation des eaux usées en prêtant attention à la protection de l'environnement et de l'hygiène. Bien qu'il n'y ait pas de projets spécifiques en cours, quelques situations d'intérêt particulier pour le futur ont été clairement annoncées tel que le projet de réutilisation des eaux usées de la ville d'Oran pour l'irrigation des périmètres agricoles de M'leta d'après **Medkour (2003).**

Actuellement, le volume moyen d'eau potable produit quotidiennement est de 3.800.000 m^3/j environ. En considérant un taux de pertes de 45 % entre la production et la distribution, le volume annuel des eaux usées rejetées est de 2.090.000 m^3/j. Ce volume se rapproche des résultats de l'enquête d'assainissement actualisée en 1997.

Le volume global d'eaux usées rejetées annuellement est évalué à près de 600 000 m^3, dont 550 000 m^3 par les agglomérations du nord du pays. Ce volume rejeté par 225 agglomérations urbaines, semi urbaines et rurales agglomérés (hors éparses) passerait à prés de 1 150 000 m^3 à l'horizon 2020.

Une partie des eaux usées est théoriquement épurée par les stations d'épuration existantes. Le nombre de stations d'épuration des eaux usées domestiques réalisées en Algérie est de 45 stations. La situation de ces stations est présentée comme suit :

- 26 stations à réhabiliter;
- 04 en travaux;
- 16 en cours d'exploitation.

Il existe cinq agences régionales de l'eau crées au niveau des régions constituées par un ensemble de bassins hydrographiques pour garder le principe de l'unité de l'eau :

- Chelif- Zahrez;
- Constantinois- Seybouse- Mellegue;
- Algérois- Soummam - Hodna ;
- Oranie - Chott- Chergui ;
- Sud.

Ces agences consistent en l'élaboration à moyen terme du plan directeur de la protection de la ressource en eau destinée à l'alimentation en eau potable et à l'irrigation et surtout au schéma de réutilisation des eaux usées épurées pour des fins agricoles ou industrielles.

Afin de réutiliser les aux usées pour l'irrigation, après épuration, il est nécessaire d'identifier et de quantifier les volumes d'eaux usées rejetés par les agglomérations qui sont réparties comme suit :

- agglomérations côtières ;
- agglomérations situées à l'amont des barrages ;
- agglomérations situées à proximité des périmètres ;
- autres agglomérations.

A travers les quatre régions hydrographiques du nord du pays, les agglomérations ciblées sont au nombre de 94. Celles- ci rejettent un volume d'eaux usées évalué à 428 000 m^3. Ce volume passerait à 900 000 m^3 en 2020.

Le tableau suivant donne le volume d'eaux usées :

Tableau I. 10. Volumes d'eaux usées rejetés dans les quatre régions

Type d'Agglomérations	Agglomération (Nombre)	Volumes d'eaux usées Hm^3	
		2000	2020
Agglomérations côtières	11	169	282
Agglomérations situées à l'amont des barrages	18	48	122
Agglomérations situées à proximité des périmètres	20	62	143
Autres agglomérations	45	149	352
TOTAL	94	428	899

La réutilisation des eaux usées pour l'irrigation doit concerner en priorité les zones déficitaires en eau naturelle afin de soulager cette ressource conventionnelle, qui devient de pus en plus rare et assez coûteuse.

L'introduction de la réutilisation devrait permettre de développer des cultures actuellement absentes, bien que stratégiques.

En effet, il serait opportun de prendre le moins de risques en envisageant des productions non consommables par l'homme, des produits traités, séchés ou destinés à une transformation industrielle faisant appel à la cuisson, à la chaleur, au séchage (fibres, graines).

Il en est ainsi :

- des cultures industrielles : plantes à huiles, sucre, fibre…
- des cultures fourragères destinées à la consommation du bétail après séchage (excluant le pâturage et la consommation en vert);
- de certaines plantations d'arbres, arbustes.

L'Etat a ainsi la possibilité d'orienter une vocation, agricole ou locale ou régionale, par le biais d'aménagements spécifiques, de cahiers des charges assortis à une mise à disposition de ressources en eau, de contrats d'achat ; on peut même imaginer une opération type lotissement réservée à des équipements de pointe (serres, goutte à goutte) pour des productions de « valeur » (cultures florales, essences à parfum, plantes ornementales…).

Nous traiterons les eaux usées de la ville d'Oran pour l'irrigation de périmètres agricoles de M'leta. Elles constituent l'essentiel des volumes d'eaux usées de la région soit 28 000 m^3/an en 2000 et pourraient être utilisées suivant deux alternatives :

- Une irrigation directe d'une superficie de 2450 ha avec un volume d'eau de 20 millions de m^3 et étudier la possibilité de réinjection du volume supplémentaire dans les nappes. L'avantage de cette alternative est que les zones à irriguer pourraient être trouvées à proximité de la station d'épuration.

-Une irrigation de 5000 ha dans le périmètre de Mléta. Dans ce cas, il sera nécessaire de réaliser la retenue de compensation de Tifraouine (39 km à l'ouest d'Oran).

I.1.5.2.2. Tunisie

Dans ce pays, la réutilisation entre dans le cadre d'une politique nationale. Les eaux usées de Tunis sont utilisées depuis le début des années 60 à Soukra pour l'irrigation de cultures de citrons. En effet, les eaux du sous-sol contaminées par des intrusions d'eau salée n'étaient plus de qualité suffisante pour l'irrigation de ces cultures. Ainsi, la réutilisation avait permis de sauver 600 hectares de cultures.

Basé sur l'expérience de la Soukra, une ambitieuse politique de réutilisation des eaux usées est mise en place depuis les années 80. L'irrigation à l'eau usée épurée est pratiquée en Tunisie depuis 1960 et suivie depuis par les institutions de recherche scientifique et sanitaire. En 1999, 43 Mm^3 d'eau épurée ont été réutilisés dans l'irrigation à des fins agricoles ou pour les espaces verts. La réutilisation des eaux épurées dans l'agriculture concerne actuellement 55 % de la superficie des 35 périmètres (6900 ha) équipés dans cette perspective.

Le volume des eaux usées épurées réutilisées dans l'agriculture atteignait 25% en 1996. Il atteindra les 60 % en 2011. Mais la réutilisation agricole des eaux épurées est tributaire d'un certain nombre de facteurs : les conditions climatiques et les variations saisonnières. Pour s'en affranchir, il faudra développer les usages non agricoles, notamment dans les zones urbaines et industrielles, et explorer les possibilités de stockage souterrain saisonnier (recharge des nappes) ou en surface.

En Tunisie, "la réutilisation des eaux usées traitées s'effectue actuellement d'une façon étendue en agriculture, sur 6000 hectares déjà aménagés pour l'irrigation gravitaire et par aspersion (cultures pratiquées : céréales, fourrages, coton) et pour l'arrosage des terrains de golf..." Des essais récents permettent d'espérer la "maîtrise de la recharge artificielle des nappes surexploitées."

La Tunisie est le premier pays de l'Ouest Méditerranéen à avoir adopté des réglementations en 1989 pour la réutilisation de l'eau. Ce sont le Ministère de l'Agriculture et l'autorité sanitaire (ONAS) qui ont en charge la recherche de moyens pour améliorer l'efficacité de la politique nationale de réutilisation de l'eau. Des 6400 hectares répertoriés pour l'irrigation par des eaux usées traitées en 1993, 68 % sont situés autour de Tunis. Les réalisations les plus importantes sont Cebela, la Soukra, Mornag, Nabeul, Sousse, Monastir, Sfax et Kairouan.

Une analyse technico- économique a conclu vu des conditions locales, les bassins de maturation devraient être préférés aux rayonnements ultraviolets, à la chloration et à la filtration comme traitement de désinfection.

La réglementation de 1989 spécifie que l'utilisation des effluents secondaires traités est autorisée pour irriguer tous les types de cultures mis à part les légumes, qu'ils soient consommés cuits ou crus. Les eaux usées traitées sont donc utilisées pour irriguer les arbres fruitiers (citrons, olives, pêche, pommes, poires...), les vignobles, les fourrages (sorgho, luzerne), le coton, le tabac, les céréales, les terrains de golf (Tunis, Monastir, Hammanet, Sousse) et des jardins d'hôtel à Jerba et Zarzis d'après **Puil (1998).**

Le contrôle de la qualité des eaux réutilisées concerne les paramètres physico-chimiques une fois par mois, les éléments traces tous les six mois et les œufs d'helminthes toutes les deux semaines.

Selon Bahri et Brissaud (1993), le stockage saisonnier des eaux usées traitées dans des réservoirs profonds serait la méthode la moins coûteuse pour augmenter les ressources en eau. C'est pourquoi, cette pratique est envisagée comme une perspective à long terme.

I.1.5.2.3. Maroc

Le Maroc étant situé dans une zone semi-aride à aride, ses potentialités hydrauliques sont extrêmement limitées. Des efforts considérables ont été consentis pour mobiliser les ressources en eau disponibles afin de couvrir ses besoins en eau sans cesse croissants. Ainsi pour l'agriculture, le potentiel irrigable ne représente que 20 % de la surface agricole utile. Dans ce contexte, la valorisation des eaux usées dans l'irrigation agricole peut certainement contribuer à satisfaire les besoins agricoles. Ceci a permis également de protéger les ressources en eau contre la pollution générée pour les rejets d'eaux usées. Mais cette réutilisation exige toutefois la maîtrise des problèmes qui en résultent, notamment l'impact sur l'environnement. **(Puil 1998).**

Dans ce contexte, au Maroc les eaux usées ne sont pas considérées uniquement comme une source de pollution à traiter, mais aussi comme une ressource en eau non négligeable pouvant être réutilisée d'une façon très bénéfique en agriculture ou pour d'autres usages. Cette réutilisation exige, toutefois, la maîtrise des problèmes relatifs à la santé publique et à l'environnement.

Ces eaux usées irriguent actuellement, avec un volume dépassant 60 millions de m^3 par an, une superficie de plus de 6000 ha comprenant l'arboriculture, les fourrages, les céréales et les maraîchages. Cependant, cette réutilisation en irrigation est pratiquée avec des eaux usées à l'état brut ou mélangées avec les eaux des oueds dans lesquels elles sont déversées. Ainsi, par exemple, les superficies irriguées par ces eaux sont de 1400 ha à Meknes, 3000 ha à Marrakech et 800 ha à Fés. Une grande partie des eaux de l'Oued Fés et de ses affluents, dans lesquels se déversent les eaux usées de cette ville, sert à l'irrigation des vergers et cultures maraîchères avant de rejoindre l'Oued Sebou. Pour sa part, la ville de Meknes réutilise un volume de 20 millions de m^3 par an pour l'irrigation. Ce genre d'irrigation est utilisé aussi de plus en plus au alentours des

villes moyennes. A titre d'exemple cette eau de seconde main assure l'irrigation de 150 ha à Beni Mellal, 55 ha à Fquih Ben Salah et 300 ha à Taroudant.

Ces eaux usées qui ne bénéficient, en général, d'aucun traitement préalable à leur réutilisation pour l'irrigation ou à leur rejet dans le milieu récepteur peuvent engendrer des risques dont la gravité suit le progrès de l'urbanisation et de l'industrialisation. Ainsi, la préservation des ressources naturelles et de la qualité de la vie impose comme impératif un contrôle quantitatif et qualitatif de la pollution rejetée afin que le pouvoir auto - épurateur du milieu récepteur ne soit pas saturé. De même, la réutilisation de ces effluents considérés comme un important potentiel en eau d'irrigation nécessite au préalable leur traitement afin que leur qualité soit conforme aux normes sanitaires et chimiques relatives à une eau d'irrigation.

La réutilisation agricole des eaux usées a toujours existé et est aujourd'hui une pratique largement répandue sur le pourtour sud de la Méditerranée, de l'Espagne à la Syrie.En effet, le bassin méditerranéen est une région où la pénurie en eau est particulièrement ressentie. C'est aussi l'une des régions où la réutilisation agricole des effluents urbains est la plus pratiquée.

I.1.5.2.4. Grèce

En Grèce, la ville d'Athènes a développé en 1996 une stratégie de réutilisation des eaux usées traitées. La réutilisation est une solution particulièrement attractive vu les difficultés d'approvisionnement en eau rencontrées ces dernières années. Les différentes possibilités étudiées sont celles les plus fréquemment appliquées dans les programmes de réutilisation des eaux usées urbaines à travers le monde. Les bassins Thriassio, Megarida et Salamis sont situés autour d'Athènes et font partie intégrante de l'étude de réutilisation.

Parmi les réutilisations favorisées, l'irrigation des cultures est largement prédominante (71 %). L'estimation de l'usage des eaux usées urbaines traitées dans les industries est particulièrement basse par rapport aux niveaux de réutilisation dans les autres centres urbains industrialisés (5.2 %). Ceci est localement dû à la dispersion géographique des industries fortement consommatrices d'eau.

L'estimation de l'utilisation domestique des eaux usées traitées (pour l'alimentation des chasses d'eau par exemple) ne devrait pas voir sa part progresser (6.2 %), étant donné les coûts pour la réalisation d'un réseau parallèle de distribution et la réticence des populations. Enfin, on peut noter que le nettoyage systématique prévu de toutes les routes a pour but l'amélioration globale de l'environnement local. La qualité de l'eau suggérée est de 12 coliformes fécaux par 100 ml dans 80 % des échantillons.

Les méthodes de traitement recommandées après la filière biologique sont la filtration sur sable et la désinfection au chlore gazeux. Le but de cette réutilisation est d'induire une réduction de la pollution dans le Golfe Salonique en rapport avec la diminution des rejets des effluents riches en nutriments. De plus, la qualité des eaux

souterraines devrait s'améliorer. En effet, en bord de mer, le pompage excessif des eaux souterraines conduit à des intrusions salines dans la nappe. Enfin, cela devrait permettre une promotion des espaces verts à Athènes car les ressources existantes ne sont généralement pas suffisantes pour de tels usages.

Les autres pays du pourtour sud de la Méditerranée, de l'Espagne à la Syrie, réutilisent le plus souvent leurs eaux usées urbaines sans traitement. L'arrosage de cultures maraîchères n'y est pas exceptionnel. L'Espagne se dote néanmoins progressivement, région par région, d'une réglementation et améliore la qualité des eaux réutilisées.

Les réutilisations sont alors l'occasion d'un effort pour répondre à des normes sanitaires existantes ou en cours d'élaboration. C'est le cas pour l'arrosage des parcours de golf ou d'espaces verts aux Canaries, à Majorque, en Catalogne espagnole.

Ainsi, furent publiés en 1991 les résultats et les conclusions d'un suivi d'une réutilisation d'eaux usées urbaines épurées et traitées par le chlore dans le cadre de l'irrigation d'un parcours de golf à Castell Platja d'Aro sur la Costa Brava cité par Puil (1998).

Parmi les exemples de réutilisation indirecte des eaux usées urbaines non traitées, on peut citer les Marcites milanaise qui sont des prairies arrosées avec les eaux du canal Vettabia recevant une part importante des eaux usées brutes de Milan. La réglementation italienne est pourtant très stricte en matière d'irrigation.

En 1996, les seules références législatives sont une loi de 1976 nommée " Normes pour la protection des eaux contre la pollution " et un texte réglementaire cité par Puil(1998). Ce dernier établit les normes pour une réutilisation agricole (coliformes < 20/100 mL sur une moyenne de sept jours pour les produits consommés cuits, coliformes < 2/100 mL sur une moyenne de sept jours pour les produits susceptibles d'être consommés crus). Selon Legnani cité par Puil (1998), les limites établies par la législation italienne pour l'irrigation agricole sont trop restrictives comparées aux recommandations internationales et même pratiquement inapplicables dans le cadre de la réutilisation. Ceci n'a d'ailleurs pas empêché certains débordements.

I.1.5.3. L'Europe du Nord

L'Europe du Nord, avec ses fermes d'épandage, possède une longue tradition de plusieurs siècles de réutilisation des eaux usées.

En Grande Bretagne, cette technique qui était sur le point de disparaître dans les années 50, a retrouvé une part de son importance passée. Dans ce pays, la recharge de nappe par des eaux usées constitue une autre forme indirecte et très répandue de recyclage.

L'Allemagne est également concernée par l'irrigation avec des eaux usées urbaines. On retrouve cette pratique notamment en Basse Saxe, en Rhénanie-

Westphalie, en Hesse et en Bavière. On y pratique l'irrigation de céréales, de betteraves, de pommes de terres ou de prairies.
On peut aussi citer l'exemple de la Hongrie où 200 millions de mètres cubes d'eau usée sont utilisées en 1991 pour l'irrigation de diverses cultures, de prairies, de rizières **(Puil 1998).**

I.1.5.4. Le Japon

Malgré une moyenne de précipitation annuelle importante (environ 1730 mm par an), le Japon connaît certains problèmes d'approvisionnement en eau en raison d'une forte densité de population sur un territoire restreint.

De ce fait, plusieurs projets de réutilisation des eaux usées ont vu le jour dans les grandes métropoles. Contrairement aux régions arides ou semi-arides du monde où l'irrigation agricole et des espaces verts constitue le mode le plus développé, la réutilisation des eaux usées au Japon est prédominante dans le cas des usages urbains tels que l'alimentation des chasses d'eau dans les immeubles, les usages industriels ou encore dans la restauration et l'augmentation des débits des cours d'eau urbains aménagés **(Puil 1998).**

La réutilisation des eaux usées dans les grandes villes est perçue par la population comme un élément important du cycle de l'eau et comme une ressource particulièrement utile dans l'environnement urbain.

En effet, les eaux usées traitées peuvent être utilisées dans les situations d'urgence engendrées par des catastrophes telles que les tremblements de terre. A Tokyo, la réutilisation est une pratique fortement encouragée. De nombreux immeubles sont équipés d'un second réseau de distribution pour l'alimentation des chasses d'eau. Les effluents épurés et traités notamment par filtration sur sable et chloration sont distribués jusqu'aux réservoirs de chaque immeuble concerné. L'inconvénient majeur d'une telle réutilisation est le coût financier de l'installation d'un second réseau domestique de distribution disposant de sécurités suffisantes pour éviter toutes interconnexions. Parallèlement à ces immeubles approvisionnés par les eaux usées des stations d'épuration, on peut souligner que d'autres immeubles recyclent les eaux grises pour l'alimentation des chasses d'eau. Cette alimentation constitue 20 à 30 % de l'eau utilisée dans un immeuble.

Cette pratique concerne 33 % des foyers installés en zone urbaine au Japon. La loi japonaise impose en fait la mise en place d'un réseau de recyclage de ces eaux grises pour toute nouvelle construction située en zone urbaine.

A Tokyo, tout immeuble de plus de 30000 m² de surface de plancher ou susceptible de réutiliser plus de 100 m^3 d'effluent traité par jour doit être équipé d'un double réseau de distribution. Comme autre exemple singulier de réutilisation des eaux usées urbaines, on peut citer l'alimentation d'un cours d'eau urbain asséché. Le cours d'eau Nobidome à Tokyo, Asséché du fait du détournement de la source en 1976,

prenait de plus en plus l'apparence d'une décharge. C'est pourquoi, sa restauration a été initiée en y déversant 15000 m^3 par jour d'effluents épurés et traités notamment par ozonation. **Asano (1996)** souligne dans son article et à travers cet exemple que le succès des projets de réutilisation et leur acceptation par le public sont étroitement lié à la qualité de l'eau traitée.

I.1.5.5. L'Australie

L'Australie est l'un des continents les plus secs. L'intensité des précipitations est très variable dans l'espace puisqu'un quart du continent concentre 80% des précipitations. Depuis 1991, il y a eu un rapide développement des initiatives liées au recyclage de l'eau et notamment dans le cadre de la réutilisation des eaux usées urbaines. Ces initiatives ont permis de réduire les demandes urbaines et industrielles en ressources en eau. La population australienne (18 millions) est peu dense au regard d'un territoire vaste (8 millions de km²). Une forte proportion de la population vit dans les métropoles situées au sud du continent favorisées par de fortes précipitations.

Dans ce continent, la réutilisation des eaux usées concerne l'irrigation des cultures, des prairies, des espaces verts ou l'usage industriel. Dans les zones tempérées de l'Australie, la réutilisation concerne essentiellement l'irrigation des cultures telles que la canne à sucre alors que dans les zones arides, c'est l'irrigation des plantations d'arbres qui prédomine.

Parmi les initiatives industrielles, on peut citer l'usage de 4000 m^3 par jour d'eaux usées épurées et traitées par microfiltration et osmose inverse provenant d'une station d'épuration urbaine proche de Newcastle. Ces eaux sont ensuite localement déminéralisées avant de servir comme eau de refroidissement. Des initiatives concernant l'utilisation d'eau usée pour alimenter les chasses d'eau ont débuté en 1996. **(Puil 1998)**

I.1.5.6. Autres pays

Ce n'est bien sûr pas une description exhaustive des cas de réutilisation dans le monde. On pourrait encore citer de nombreux exemples tels que la ville de Taif en Arabie Saoudite. Cette ville est équipée d'une station d'épuration traitant 70000 m^3 d'eau par jour. C'est l'une des plus grandes stations au monde. La station est pourvue d'un traitement tertiaire comprenant des filtrations sur sable, une chloration en deux étapes ainsi qu'un passage sur des filtres à charbon actif agissant sur la couleur, l'odeur de l'effluent et adsorbant les molécules organochlorées. Les effluents ainsi traités sont utilisés pour l'arrosage des parcs, des jardins ou pour nettoyer les rues, les bus, les taxis. En matière d'irrigation, les normes les plus strictes sont de 2,2 coliformes totaux et 50 coliformes thermotolérants par 100 millilitres d'échantillon (Etat de Californie 1978). D'autres pays du Golfe Persique, l'Afrique du Sud, la Chine.... pratiquent également la réutilisation des eaux usées. Par ailleurs, de nombreux pays en voie de développement tels que le Maroc, l'Inde, l'Indonésie réalisent encore trop souvent cette activité de manière sauvage.

I.1.6. CONCLUSION

La réutilisation des eaux usées est une technique en pleine expansion, principalement associée à l'agriculture. De nombreuses solutions techniques permettent de répondre aux normes de réutilisation existantes, en particulier aux directives de l'O.M.S. sur l'irrigation restreinte et sans restrictions.

Dans les pays où les réserves actuelles d'eau douce sont, où seront prochainement, à la limite du niveau de survie, le recyclage des eaux usées semble être la technique alternative la plus abordable, tant au niveau financier (les traitements extensifs sont les plus adaptés) qu'au niveau technique pour les réutilisations agricoles, industrielles et urbaines ne nécessitant pas une eau de qualité potable.

Seul doit être considéré le coût de recyclage des eaux usées, à l'exclusion du coût de la collecte et du traitement des eaux usées. Ainsi, le coût supplémentaire pour la réutilisation d'eaux usées à des fins d'irrigation, par exemple, ne représente qu'une faible partie - environ 30 % - du coût total du traitement classique avec rejet des eaux usées dans le milieu naturel.

I.1.7. Objectifs du traitement

Ce travail a pour but l'élimination des matières organiques encore présentes au niveau des effluents secondaires en vue de la réutilisation de l'eau à des fins d'irrigation. Pour cela, nous nous sommes orientés vers les différents procédés d'élimination de la matière organique tels que: la coagulation, l'adsorption sur charbon actif en poudre, les procédés à membrane (la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration). L'eau usée secondaire est représentative d'un effluent secondaire rejeté par n'importe quelle station d'épuration des eaux usées municipales observent la filière de traitement classique (traitement primaire) suivi du traitement secondaire à boues activées.

La désinfection des eaux usées traitées est susceptible d'élargir l'utilisation de cette ressource et d'éliminer l'un des risques les plus importants liés à cet usage. La chloration généralement pratiquée a l'inconvénient de produire des organo-chlorés dont le caractère toxique est reconnu.

Les procédés membranaires ont une efficacité reconnue en rétention des bactéries et levures (microfiltration) et si nécessaire de tout germe (ultrafiltration, nanofiltration). Toutefois, la filtration directe d'eaux usées sur membranes, se heurte à des problèmes de colmatage.

Le couplage de la séparation membranaire avec une coagulation et/ou une adsorption est susceptible de modifier la fraction soluble et colloïdale des effluents secondaires avec une double conséquence :

- la filtration est plus efficace;
- le filtrat est de meilleure qualité ceci élargit le champ d'utilisation de l'eau produite et permet des usages plus nobles.

Ainsi, ces travaux seront présentés comme suit :

- Dans un premier temps, nous présenterons les résultats des essais sur le couplage coagulation et/ séparation sur membrane en cellule agitée et en filtration tangentielle.
- Dans un deuxième temps, ceux relatifs au couplage adsorption – ultrafiltration en cellule agitée et en filtration tangentielle.
- Ensuite l'étude des performances Coagulation- Adsorption- Ultrafiltration et en relation au fractionnement membranaire.
- Enfin, les différents mécanismes de transfert, par l'application de modèles de colmatage en vue de tenter d'interpréter les valeurs de flux de perméat observés.

I. 2. CARACTERISATION DES EAUX USEES URBAINES

I.2.1. Composition des eaux usées

La composition des eaux résiduaires urbaines brutes dépend :

- essentiellement de l'activité humaine (eaux ménagères et eaux vannes),
-de la composition des eaux d'alimentation en eau potable et, accessoirement, de la nature des matériaux entrant dans la constitution des canalisations d'eau, pour les composés chimiques,
-de la nature et de la quantité des effluents industriels éventuellement rejetés dans le réseau urbain.

Les eaux usées urbaines contiennent des matières solides, des substances dissoutes et des micro-organismes. Ces derniers sont la cause des principales restrictions imposées à la réutilisation des eaux usées. La réglementation distingue des niveaux de qualité pour les eaux usées épurées, déterminés par les taux de concentration de ces micro-organismes.

I.2.1.1. Micro-organismes

Les eaux usées contiennent tous les micro-organismes excrétés avec les matières fécales. Cette flore entérique normale est accompagnée d'organismes pathogènes. L'ensemble de ces organismes peut être classé en quatre grands groupes : les bactéries, les virus, les protozoaires et les helminthes.

I.2.1.2. La Matière organique

La matière organique est présente sous forme dissoute et sous forme solide. Cette dernière fraction constitue donc une part des matières en suspension. Elle est composée d'atomes de carbone associés à d'autres éléments, principalement : l'hydrogène, l'oxygène, et l'azote. Les composés organiques peuvent être naturels ou de

synthèse et sont susceptibles de se décomposer par voie biologique suivant des cinétiques variables. Les produits de dégradation génèrent des composés intermédiaires qui peuvent parfois, présenter une certaine toxicité. Au stade ultime de décomposition, la matière organique est transformée en nutriments : nitrates, phosphates, gaz carbonique dans le cas d'une dégradation aérobie, gaz carbonique, méthane, etc… dans le cas d'une dégradation anaérobie (Pouet 1994).

Les composés organiques présentent une grande variété de molécules et sont conventionnellement classés en trois grandes familles : les glucides, les lipides et les protéines. La matière organique présente dans l'eau provient de diverses sources : les rejets domestiques et urbains, les rejets industriels, la dégradation d'animaux et de végétaux morts, des activités agricoles (épandages, pesticides, fongicides, herbicides…). Elle est souvent responsable d'odeur, de couleur et de saveur.

I.2.1.3. La Matière minérale

La pollution minérale due essentiellement aux rejets industriels modifie la composition minérale de l'eau. Si certains éléments sont naturellement présents et sont indispensables au développement de la vie, un déséquilibre de ces mêmes éléments provoque le dérèglement de la croissance végétale ou des troubles physiologiques chez les animaux. D'autres comme les métaux lourds hautement toxiques ont la fâcheuse propriété de s'accumuler dans certains tissus vivants et constituent une pollution différée pour les espèces situées en fin de chaîne alimentaire.

I.2.1.4. Apports et risques potentiels

Les eaux usées contiennent des substances bénéfiques notamment pour une réutilisation agricole telles que les substances nutritives.

I.2.1.4.1. Les Substances nutritives (Azote, phosphore, potassium)

L'azote, le phosphore, le potassium, et les oligo-éléments, le zinc, le bore et le soufre, indispensables à la vie des végétaux, se trouvent en quantités appréciables, mais en proportions très variables par rapport aux besoins de la végétation, dans les eaux usées épurées ou non. Dans certaines circonstances, ces éléments peuvent être en excès par rapport aux besoins de la plante et provoquer des effets négatifs, aussi bien au niveau de la culture que des sols. Un contrôle périodique de la quantité de nutriments présents dans l'effluent est nécessaire afin d'en tenir compte lors du calcul des besoins en fertilisants des cultures irriguées.

-L'azote

L'usage d'eaux usées en irrigation peut faire craindre un excès d'apports azotés. Cet excès se réfère d'une part aux tolérances de la végétation cultivée et d'autre part,

aux risques de pollution des nappes phréatiques sous-jacentes. L'azote en quantité excessive peut, dans des mesures qu'il ne faut pas exagérer, perturber certaines productions, retarder la maturation de certaines cultures, abricotiers, agrumes, avocatiers, vigne par exemple, altérer leur qualité, comme par exemple réduire la teneur en sucre des fruits ou des betteraves, accentuer la sensibilité des cultures aux maladies, la tendance à la verse pour les céréales, limiter le développement des jeunes racines.

- **Le phosphore**

La concentration en phosphore dans les effluents secondaires varie de 6 à 15 mg/L (soit 15 à 35 mg/L en P_2O_5), à moins que l'élimination du phosphore ne soit assurée durant le traitement. La teneur en phosphore dans les eaux usées est habituellement trop faible pour modifier le rendement. Mais s'il y a excès, il est pour l'essentiel retenu dans le sol par des réactions d'adsorption et de précipitation; cette rétention est d'autant plus effective que le sol contient des oxydes de fer, d'aluminium ou de calcium en quantités importantes. On ne rencontre pas en général de problèmes liés à un excès de phosphore.

- **Le potassium**

La concentration en potassium dans les effluents secondaires varie de 10 à 30 mg/L (12 à 36 mg/L de K_2O) et permet donc de répondre partiellement aux besoins. Il faut noter cependant qu'un excès de fertilisation potassique conduit à une fixation éventuelle du potassium à un état très difficilement échangeable, à une augmentation des pertes par drainage en sols légers.

Les eaux usées contiennent également des éléments traces dont certains peuvent être toxiques.

I.2.1.4.2. Eléments traces

Certains éléments traces, peu nombreux, sont reconnus nécessaires, en très faibles quantités, au développement des végétaux : le bore, le fer, le manganèse, le zinc, le cuivre et le molybdène. L'irrigation, à partir d'eaux usées, va apporter ces éléments, mais aussi d'autres oligo-éléments, non indispensables à la plante tels que le plomb, le mercure, le cadmium, le brome, le fluor, l'aluminium, le nickel, le chrome, le sélénium et l'étain (Brissaud (1993)).

I.2.1.4.3. Eléments toxiques organiques

Une grande variété de composés organiques de synthèse peut se retrouver dans les effluents en provenance d'eaux de lessivage ou de rejets industriels. Certains se forment aussi lors des traitements de désinfection des effluents par le chlore (haloformes). Les principales familles de la chimie organique de synthèse sont représentées : hydrocarbures polycycliques aromatiques, chlorophénols, phtalates...

avec une concentration de l'ordre de 1 à 10µg/L dans les effluents. Dans le sol, ces micro-polluants restent liés à la matière organique ou adsorbés sur les particules du sol. Cependant, quelques composés (pesticides organochlorés, solvants chlorés) peuvent être entraînés en profondeur. Il semble que les plantes soient susceptibles d'absorber certains composés organiques, mais il existe peu de données disponibles à ce sujet. Les PCB, quant à eux, restent fixés à 97 % dans les racines. En raison de la faible solubilité de ces éléments organiques, on les retrouvera concentrés dans les boues et c'est surtout lors de l'épandage de ces dernières que leurs teneurs devront être contrôlées(Brissaud (1993)).

I.3. FRACTIONNEMENT DE LA MATIERE ORGANIQUE ET MINERALE

Une eau usée urbaine est une suspension contenant des impuretés dont la taille présente une distribution granulométrique (quelques nanomètres à plusieurs millimètres).

I.3.1. Classification granulométrique

Il existe 4 classes:

- les particules décantables (> 100 µm) ;
- les particules supra colloïdales (1 à 100 µm) ;
- les colloïdes (0.001 à 1 µm) ;
- les substances solubles (< 0.001 µm).

I.3.1.1. Contenu organique des eaux usées

Levine et coll. (1985) ont montré suivant les distributions granulométriques des eaux pendant le traitement, les gammes de taille de particules (figure I.1). Ils ont réalisé la synthèse des résultats déjà obtenus par divers auteurs portée dans le tableau ci – dessous, donnant les différentes fractions de la matière organique.

Tableau I. 11. Distribution de la matière organique des eaux usées municipales en (%)

Type d'eaux	< 0.001 µm	0.001-1µm	1-100µm	> 100 µm	Références
	41	16	28	15	Balmat (1957)
	31	14	24	31	Heukelekian and Balmat (1959)
	38	13	19	30	Painter and Viney (1959)
	29	13	31	27	Walter (1961 a,b)
	25	14	27	34	Walter (1961 a,b)
	18	15	25	42	Hunter and Heukelekian (1961)
	25	14	27	34	Hunter and Heukelekian (1961)
Eau usée	23	14	23	40	Hunter and Heukelekian (1965)
Brute	30	19	10	23	Hunter and Heukelekian (1965)
	50	9	18	41	Hunter and Heukelekian (1965)
	47	9	19	25	Rickert and Hunter (1967)
	40	10	21	29	Rickert and Hunter (1967)
	12	15	30	43	Munch et coll. (1980)
	9	48	15	28	Munch et coll. (1980)
Effluent	51[a]	8[b]	34[c]	7[d]	Levine (1985)
primaire	50[a]	19[b]	26[c]	5[d]	Levine (1985)
	25[a]	2[b]	13[c]	60[d]	Levine (1985)
	35[a]	11[b]	13[c]	41[d]	Levine (1985)
	79	2	18	1	Rickert and Hunter (1967)
Effluent	78	3	16	3	Rickert and Hunter (1967)
secondaire	74	5	31	---	Rickert and Hunter (1971)
	28[a]	3[b]	20[c]	49[d]	Levine (1985)
	30[a]	2[b]	38[c]	30[d]	Levine (1985)

[a] < 0,1µm; [b] 0,1-1µm; [c] 1-12 µm; [d] > 12 µm

Les principaux constituants organiques des eaux usées décantées sont présentés sur la figure suivante: la fraction des matières en suspension (> 0.45-1.2 µm) comprend les protozoaires, les bactéries, les algues, les débris organiques et une petite partie des bactéries, des virus, des fragments cellulaires.

On trouve parmi les plus petites particules de diamètre inférieur à 0.1 µm, les polysaccharides, les protéines, les acides nucléiques et les lipides.

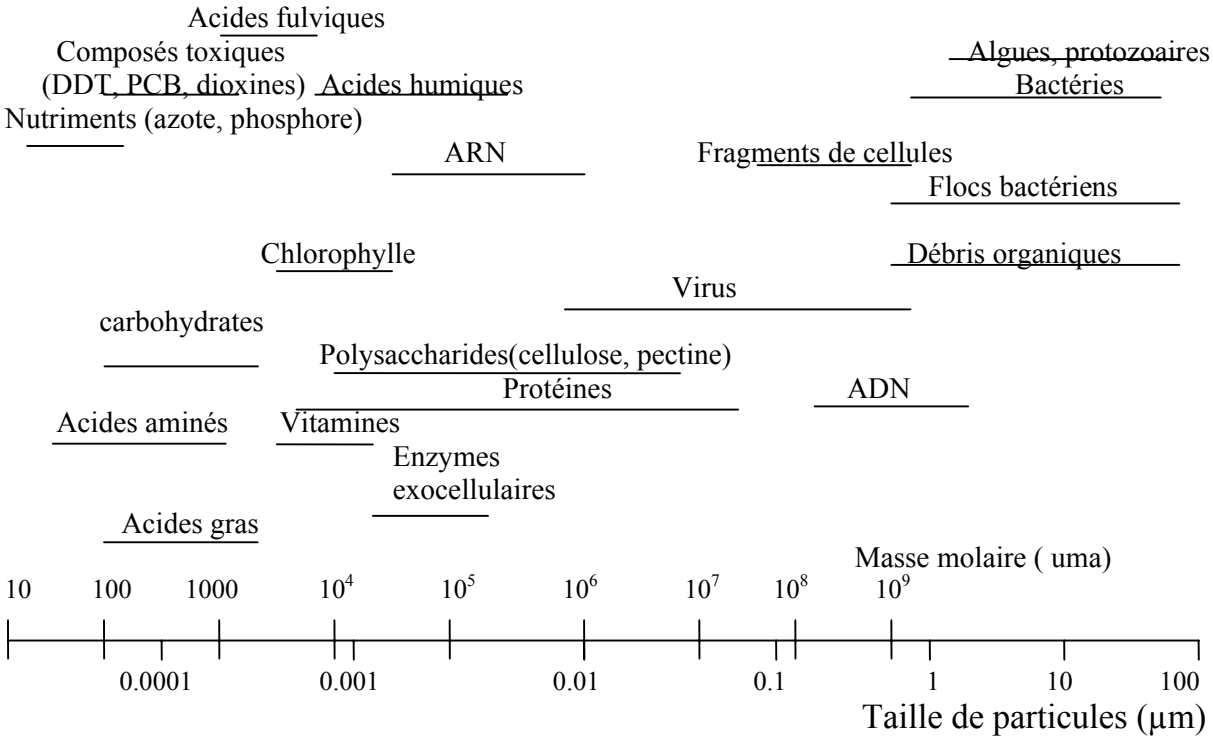


Figure I. 1. Constituants organiques des eaux usées urbaines décantées (Levine 1985)

I.3.1.2. Contenu minéral des eaux usées

La composition chimique minérale des eaux usées domestiques a été étudiée par Heukelekian et Balmat (1959). Ils ont trouvé qu'il y a 87 % de constituants minéraux sous forme soluble, 3 % sous forme colloïdale, 3 % sous forme supracolloidale et 7 % sous forme décantable.

Le pourcentage des principaux éléments présents et les concentrations correspondantes dans chaque faction sont présentés dans les tableaux I. 12 et I. 13 :

Tableau I.12. Constituants minéraux des eaux usées urbaines d'après Heukelekian et Balmat (1959)

Fraction	Composition	Concentration (ppm)
Décantable	- 50.5 % de silice - 5 à 9 % pour le fer, le calcium, le magnésium et le phosphore. - 0.7 % de soufre	- (Si) = 3.33 ppm - (Fe) = 0.348 ppm - (Ca)= 0.512 ppm - (Mg)= 0.415 ppm - (P)=0.55 ppm - (S)= 0.046 ppm
Supracolloidale	- 35.8 % de phosphore - 15.0 % de Silice - 10.8 % de Calcium	-(P)=0.99 ppm -(Si) = 0.416 ppm -(Ca)= 0.300 ppm
Colloïdale	- 30.9 % de Calcium - 20.5 % de Phosphore	-(Ca)= 0.857 ppm - (P)=0.57 ppm
Dissoute	- 27.4 % de Sodium - 21.4 % de Chlorures - 12 % de soufre - 11.4 % de Magnésium	-(Na)= 22.8 ppm -(Cl)= 20 ppm -(S)=10 ppm -(Mg)=9.46 ppm

Tableau I. 13. Concentration des constituants minéraux des différentes fractions des eaux usées urbaines d'après Heukelekian et Balmat (1959)

Eléments	**Concentration des fractions (mg/L)**				Somme des fractions (mg/L)
	décantable	Supracolloidale	Colloïdale	Dissoute	
Cl	-	-	-	20.000	20.000
Si	3.330	0.416	0.110	0.070	3.930
Fe	0.348	0.105	0.168	0.149	0.770
Al	0.075	0.035	0.015	0.007	1.132
Ca	0.512	0.300	0.857	8.150	9.820
Mg	0.415	0.240	0.190	9.460	10.310
K	0.200	0.190	0.100	5.430	5.920
Na	0.180	0.100	0.160	22.800	23.200
Mn	0.120	0.007	0.015	0.330	0.470
Cu	0.113	0.037	0.082	1.300	1.560
Zn	0.086	0.059	0.214	< 0.04	0.359
Pb	0.300	0.067	0.110	< 0.05	0.480
S	0.046	0.120	0.180	10.000	10.300
P	0.550	0.990	0.570	4.450	6.560

La figure **I. 2** représente les différents procédés de séparation adéquats selon la taille des particules retenues.

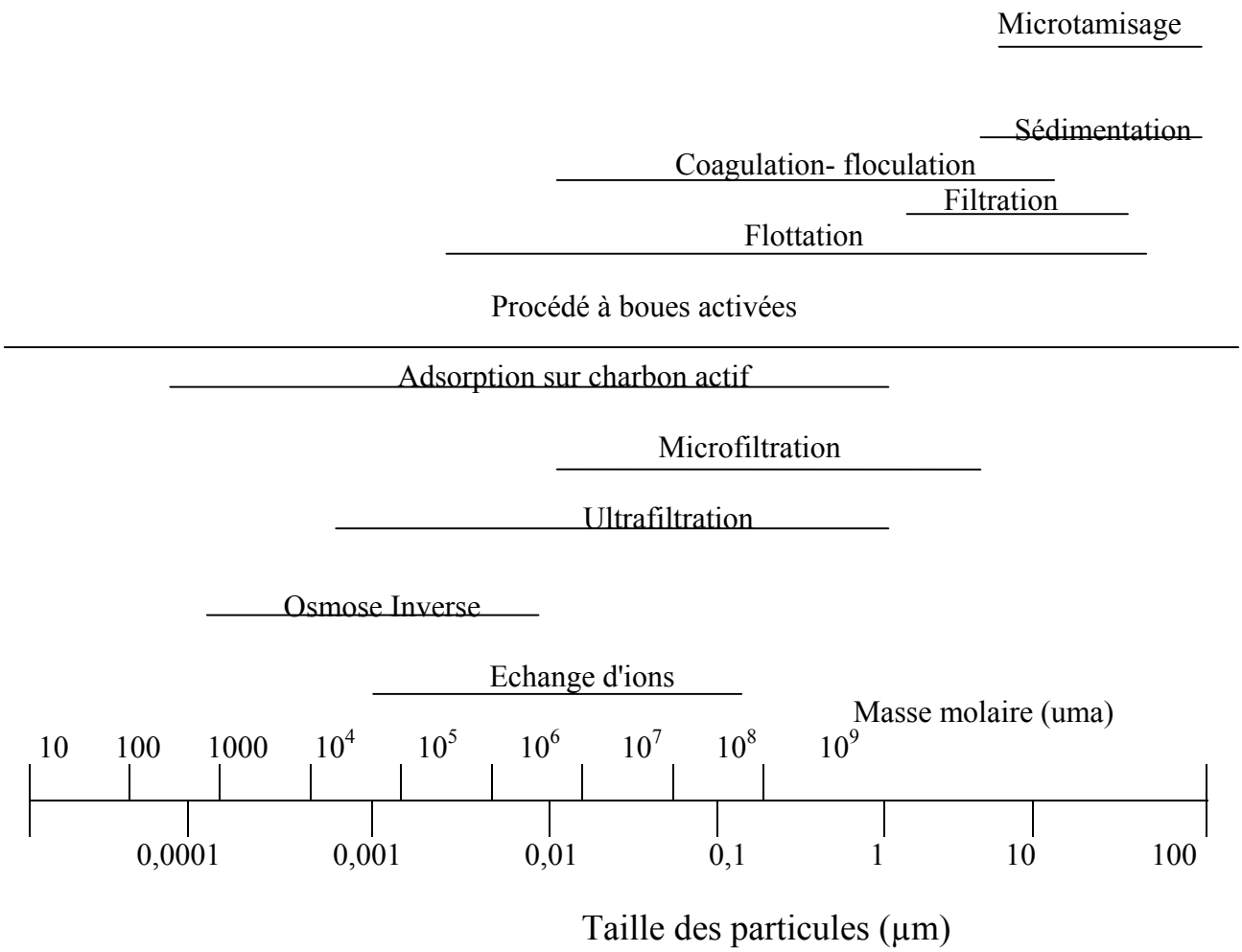


Figure I. 2. Classification des procédés de séparation selon la taille des particules en suspension dans l'eau (Levine 1985)

Levine et coll.(1985) ont fait la synthèse des méthodes utilisées pour l'identification des particules non décantables comme l'illustre la figure I.3.

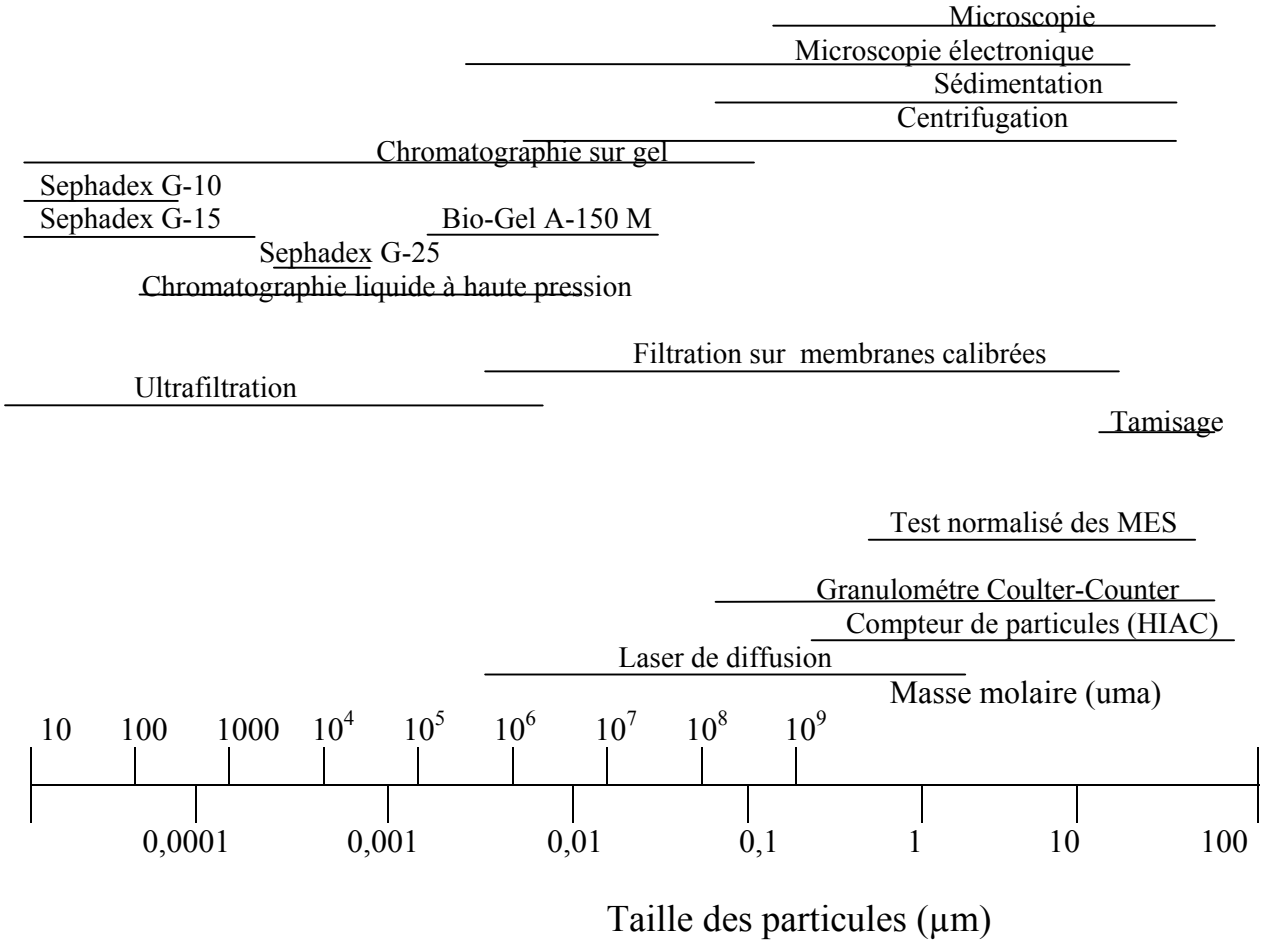


Figure I. 3. Techniques analytiques pour l'identification de la taille des particules en suspension présentes dans les eaux usées de taille inférieure à 100µm Levine (1985)

I.4. ANALYSE DE LA TAILLE DES PARTICULES DANS LES EFFLUENTS PRIMAIRES ET SECONDAIRES ET INFLUENCE SUR LES PROCEDES DE SEPARATION MEMBRANAIRE

Adin et coll. (1993), s'est intéressé à l'application de l'analyse de la taille de la particule pour améliorer le procédé de filtration directe (sans aucun prétraitement chimique) des effluents municipaux secondaires. Un analyseur de la taille des particules a été utilisé. La meilleure efficacité d'élimination des particules a été obtenue pour de faibles vitesses de filtration et ce quelque soit la taille de la particule.

Malpei et coll. (1997), ont déterminé la distribution de la masse moléculaire des composés organiques pour des effluents domestiques secondaires et pour des effluents tertiaires en utilisant les membranes (3.10^5 Daltons à 0.22 µm). L'efficacité d'élimination est en rapport avec chaque classe dimensionnelle et prévoit le choix du traitement le plus convenable, ou les séquences des traitements, dépendant des performances. Ils ont trouvé que la floculation et l'adsorption sur charbon actif en grains (CAG) étaient efficaces pour l'élimination de la matière organique. La

membrane de microfiltration de seuil de coupure de 3.10^5 Daltons, conduit à une élimination de 50 % du carbone organique total (COT).

Neis et coll. (1996), se sont intéressés à l'analyse de la taille des particules dans les effluents primaires et secondaires en utilisant des tailles de pores variant de 0.1 µm; 0.4µm; 1µm; 3µm et 8 µm et des tamis avec des mailles de 32 µm; 50µm; 125µm. Chaque type d'eau présente une distribution de tailles des particules bien spécifiques.

Kaminski et coll. (1996), se sont intéressés à la distribution de la taille de la particule (DTP) afin de simuler de façon plus précise la filtration sur sable d'une eau usée.

Lurie et coll. (1997), ont étudié l'effet des propriétés des polyélectrolytes sur l'interaction entre les particules et les matières solubles organiques. Le traitement de l'effluent par floculation - décantation ou floculation - filtration permet d'éliminer les particules en suspension mais pas nécessairement les macromolécules organiques dissoutes.

Chang et coll. (1996), ont démontré que la taille de la particule en suspension est l'un des facteurs importants qui affecte les performances de la microfiltration. Les études expérimentales ont été menées avec des suspensions monodispersées pour étudier l'effet de la taille de la particule. Le flux de perméat augmente avec la taille de la particule pour des suspensions monodispersées. Pour des suspensions polydispersées, le flux de perméat diminue avec l'augmentation de la taille de la particule

I.5. TRAITEMENT PAR COAGULATION D'UNE EAU USEE PAR DES SELS DE FER ET D'ALUMINIUM

L'addition de coagulants a pour but de faciliter l'agrégation sous forme de flocs des colloïdes ainsi que des hydroxydes et des phosphates qui résultent de l'ajout du coagulant utilisé initialement, pour faciliter la décantation et obtenir une eau clarifiée (faible turbidité).

La coagulation se révèle efficace pour piéger la matière organique.

Une nouvelle approche de l'étape coagulation appelée "Enhanced coagulation" s'est alors développée aux USA: l'optimisation des conditions de coagulation ne se fait maintenant plus avec le seul objectif de réduire la turbidité mais pour une élimination maximale des matières organiques **(Cheng et coll.(1995), Krasner et Amy (1993)).**

I.5.1. Mécanismes de la coagulation de la matière organique

Le processus de coagulation qui résulte de l'addition des cations trivalents (Al^{3+}, Fe^{3+}) s'exprime généralement par divers mécanismes :

- la compression de la double couche électrostatique ;
- l'adsorption par voie chimique ou physique des produits d'hydrolyse des sels métalliques de charge opposée à celle de la matière organique naturelle, pouvant

conduire à la neutralisation de la charge;

- l'adsorption par le pontage chimique de ces entités;
- l'emprisonnement physique des colloïdes et des matières une suspension dans les précipités d'hydroxydes métalliques.

Le modèle de coagulation par adsorption agrégative est en rapport étroit avec le potentiel Zêta. Le potentiel Zêta dépend de la force ionique de la solution et de la répulsion électrostatique des particules colloïdales.

I.5.2. Facteurs influençant la coagulation

I.5.2.1. Influence du pH

Le pH reste le paramètre le plus important à prendre en compte. Le pH optimal de coagulation correspond en général au minimum de solubilité de l'hydroxyde considéré. Le pH et la solubilité minimale sont fortement influencés par la force ionique du milieu et la présence de composés organiques.

Le pH optimal d'élimination de la matière organique est généralement de 4-5 pour $FeCl_3$ d'après **Hall et Packam (1965), Randke (1988), Amirthrajah et coll. (1993)** voir, 5.5 **[Aguiar et coll. (1996)],** et de 5-6 pour les sels d'aluminium **Hall et Packam (1965), Randke (1988). Adin et coll. (1998)** retrouvent la valeur de 5.5 pour un pH optimal de coagulation d'effluents par $FeCl_3$.

Une diminution du pH provoque une diminution de la taille des particules organiques qui deviennent plus hydrophobes avec une augmentation de la solubilité des hydroxydes. Il existe alors un pH optimal, au delà duquel les protons inhibent les interactions entre les matières organiques naturelles et les hydroxydes métalliques.

I.5.2.2. Effet des coagulants sur la matière organique

En général, les coagulants sont plus efficaces pour éliminer plutôt les composés hydrophobes que les composés hydrophiles ainsi que les composés organiques de haut poids moléculaire plutôt que ceux de bas poids moléculaire (**Edzwald, 1993**).

Zuckerman et Molof (1970) ont suivi la distribution de la masse moléculaire et de la DCO de la fraction organique inférieure à 0.45 µm, soit les fractions colloïdale et soluble, avant et après traitement physico-chimique à la chaux d'eaux usées urbaines. Les molécules de hauts poids moléculaire sont hydrolysées en de plus petites molécules organiques.

I.5.2.3. Influence de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation conditionne d'une part la taille des espèces et d'autre part la fréquence des collisions entre les colloïdes et polycations métalliques.

En coagulation par adsorption- neutralisation de la charge, l'intensité du mélange est primordiale pour la dispersion instantanée du coagulant.

En coagulation par entraînement, les particules sont piégées dans les précipités d'hydroxyde métalliques et l'agitation est un facteur secondaire.

I.5.3. Application de la coagulation à un effluent brut

Des essais ont été faits par **Nacheva et coll.(1996)** sur la traitabilité d'une eau usée par coagulation floculation ; de bons résultats ont été obtenus avec des floculants anioniques. Le rendement est de 55 % en DCO avec une dose en floculant de 1.5 mg/L et une concentration en $FeCl_3$ égale à 20 mg/L.

El Malack et coll.(1999) ont procédé au traitement d'une eau usée par coagulation à une concentration de 200 mg/L en $FeCl_3$ à pH = 9, les pourcentages de réduction de la turbidité et de la demande chimique en oxygène sont respectivement de 99.6 % et 99.3 %

Ademoroti (1980), a procédé à la coagulation suivie d'une filtration sur sable en utilisant les sels de fer et d'aluminium sur une eau usée brute. Les pourcentages de réduction ont été obtenus sont : 83.3 % pour la turbidité, 75 % pour la DBO et de 78 % pour la DCO pour une concentration en $FeCl_3$ égale à 300 mg/L et de 400 mg/L en $Al_2(SO_4)_3$ avec un p H optimum de 4.8.

L'étude réalisée par **Jimenez et coll. (1997)** a eu pour but la caractérisation d'une eau usée de la ville de Mexico après un traitement physico-chimique par $Al_2(SO_4)_3$ pour des concentrations comprises entre 25 et 40 mg/L, et du $FeCl_3$ entre 20 et 40 mg/L en couplant avec le procédé de filtration sur un papier filtre de 11 µm.

La désinfection a été faite avec du NaClO (de 4 à 17 mg/L). Le traitement préconisé permet une efficacité d'élimination de 45 % en DCO, 73 % en matières en suspension, 99 % des œufs d'helminthes, 99,99 % des coliformes fécaux et de 7 à 87 % en métaux lourds.

Ayoub et coll. (1999), ont montré que le traitement chimique par l'emploi de sels de magnésium est une méthode efficace et peu coûteuse. Des doses de sels de magnésium de 150 à 200 mg/L après une alcalinisation à la chaux ou NaOH à pH= 11.4 donnent une élimination de la turbidité supérieure à 95 %.

L'élimination de la demande chimique en oxygène est en moyenne de 75 %. Le principal mécanisme est l'adsorption de matières colloïdales en suspension sur des flocs de $CaCO_3$ et de $Mg(OH)_2$.

I.5.4. Coagulation appliquée à un effluent secondaire

Adin et coll. (1998) ont procédé à des essais de jar test sur des effluents secondaires domestiques. Des conditions optimales de coagulation sont obtenues sur la base de l'efficacité d'élimination de différentes tailles de particules sur la turbidité en fonction de la concentration du coagulant et du pH. Les résultats montrent une

élimination de la turbidité de 86 % obtenue à pH= 4-5 pour une concentration de 20 à 30 mg/L en $FeCl_3$. Le nombre de particules dans le surnageant avoisine le zéro, pour un effluent qui contenait initialement 18.710 particules/ mL.

La mesure du potentiel Zêta et les observations visuelles indiquent une domination des mécanismes d'adsorption et de neutralisation de la charge. La meilleure élimination avec l'alun est obtenue pour $6 < pH < 7$ avec une dose de 30 mg/L.

Des essais de Jar test ont été appliqués par **Diamadopoulos et coll. (1996),** à un effluent secondaire pour déterminer la dose optimale de coagulant. Les coagulants utilisés sont le sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$, le chlorure d'aluminium $AlCl_3$ et le chlorure ferrique $FeCl_3$. Leur efficacité sous plusieurs degrés de pré-hydrolyse a été examinée. Les variables sont la dose du coagulant, le degré de pré-hydrolyse, $B=[OH^-]/[Me]$, pour les valeurs de pH= 5.5 et pH= 7.5. L'efficacité de ces coagulants a été évaluée par l'élimination de la turbidité, le phosphore, la DCO et l'UV (matière organique) à 254 nm. Les résultats ont montré que l'élimination de la turbidité est atteinte, pour des valeurs de degrés de pré-hydrolyse B comprises entre 0.5 et 1.

Aguiar et coll. (1996), ont étudié l'élimination de la matière organique d'une eau de rivière très colorée, par coagulation avec le chlorure ferrique. Le but de cette recherche était de définir la relation entre la concentration optimale du coagulant, la composition organique, le pH et l'origine de l'eau brute. Les résultats ont montré que le pH optimum par coagulation avec le Fe (III) était entre 4 et 5 pour une élimination de la matière organique mesurée par le COT et l'absorbance (UV à 254 nm) entre 5 et 6 avec une faible concentration en fer résiduel. Quelle que soit l'origine de l'eau brute, la dose optimale de coagulant était 2.1± 0.2 mg Fe par mg de DCO. Les mêmes résultats sont obtenus avec des solutions d'acides fulviques. La concentration en fer résiduel, après coagulation, décantation et filtration a augmenté quand la dose de coagulant était en dessous de la dose optimum. Le procédé de coagulation permet une élimination maximale du COT. Un autre moyen efficace est de mesurer en continu le COT dans l'eau brute et d'ajuster la dose du fer d'après le rapport optimum Fe / COT = 2.1g/g.

Narkis et coll. (1997), ont étudié l'effet des macromolécules et des molécules organiques solubles sur le procédé de la floculation d'une eau naturelle et des effluents secondaires. Une réaction compétitive existe entre le floculant (polyélectrolyte organique) et les matières en suspension et la matière organique. Le floculant réagit mieux avec la matière organique sous forme libre, en solution ou comme un complexe argilo- organique. La présence de la matière organique en solution, ou comme un complexe, sur la surface des particules d'argile, inhibe la réaction préalable de la floculation et de grandes concentrations en floculant sont nécessaires. L'élimination de la matière organique soluble par centrifugation ou des macromolécules adsorbées par une extraction chimique ou par oxydation réduit, la demande en floculant.

Ghosh et coll. (1994), ont optimisé le prétraitement chimique (coagulation avec l'alun) procédé avant la filtration tertiaire de l'effluent. La dose optimale se situe

entre (55 et 60 mg/L) pour des valeurs de pH de 6 à 6.5. La DBO_5, COT, turbidité, phosphore total, et les orthophosphates de l'effluent secondaire ont été réduits respectivement à 73 %, 57 %, 98 % et 99 % après une filtration tertiaire sur anthracite.

Le tableau I. 14 résume les études antérieures sur la coagulation d'une eau usée.

Tableau I. 14 : Performances de la coagulation

Référence	**Type d'effluent**	**Coagulant**	**pH**	**Dose (mg/L)**	**Turbidité finale (NTU)**	**Réduction de la turbidité**	**DCO finale (mg/L)**	**Réduction de la DCO**
El Malack et coll. (1999)	Eau usée Brute	$FeCl_3$	9	200	1000	99.6 %	2500	99.3 %.
Nacheva et coll. (1996)	Effluent brut	$FeCl_3$	6.5	20	25	77 %	138	55 %
Ademoroti (1980)	Effluent brut	$FeCl_3$ $Al_2(SO_4)_3$	4.7 4.8	300 400	10 10	88 % 83 %	85 86	77 % 78 %
Jimenez et coll. (1997)	Effluent brut	$Al_2(SO_4)_3$ $FeCl_3$	7.6	25 25	33 33	73 % 73 %	156 116	45 % 45 %
Adin et coll. (1998)	Effluent secondaire	$FeCl_3$ $Al_2(SO_4)_3$	4-5 6-7	20 30	0.5	86 %	-	-
Aguiar et coll. (1996)	Eau de rivière très colorée	$FeCl_3$	4-5	20	-	-	3	60-80% (COT)
Ayoub et coll. (1999)	Eau usée brute	Sels de magnésium	11.4	150-200	12.8	95 %	193	75 %
Diamadopou--lous et coll.(1996)	Effluent secondaire	$Al_2(SO_4)_3$ $FeCl_3$ $Al\ Cl_3$	5.5 7.5	-	1.3	80 %	75	53 %
Ghosh et coll. (1994)	Effluent secondaire	l'alun	6-6.5	55-60	2.2	98 %	2	73 % DBO_5

Malgré la variabilité importante des résultats obtenus, l'addition de réactifs de coagulation apparaît très efficace pour piéger dans les flocs une grande partie des matières organiques.

I.6. ADSORPTION

L'adsorption est un procédé physique et chimique dans lequel des molécules organiques présentes dans l'eau se fixent sur la surface d'un matériau appelé adsorbant. Le précipité formé par certains coagulants, tels que l'hydroxyde d'aluminium et l'hydroxyde ferrique, adsorbent certaines molécules responsables de la couleur ainsi que les précurseurs de trihalométhane.

L'adsorption de polluants sur charbon actif est une technique performante.

Lorsque le charbon actif atteint sa capacité d'adsorption, il doit être régénéré ou remplacé. C'est l'aspect le plus coûteux des procédés d'adsorption sur charbon actif. Les colonnes de charbon actif en grain ne sont économiques que si elles sont utilisées d'une façon continue. Cependant, l'utilisation de charbon actif n'est nécessaire que pendant quelques mois de l'année, il est préférable d'utiliser du charbon actif en poudre qui supprime les coûts d'investissement.

I.6.1. Adsorption sélective de la matière organique sur charbon actif en fibres

Brasquet et coll. (1997), ont exploré d'un nouvel adsorbant (le charbon actif en fibres CAF). Les expériences ont été menées avec deux (CAF) ayant deux surfaces spécifiques (1500 et 1300 m^2 /g). Les résultats ont été comparés avec l'adsorption sur CAG avec une surface spécifique d'environ 1000 m^2/g. Les modèles classiques ont été appliqués et les constantes cinétiques ont été calculées. Comme on pouvait s'y attendre la capacité d'adsorption croit avec la surface spécifique mais les fibres permettent également d'obtenir une cinétique d'adsorption plus importante. La taille de la molécule du soluté semble jouer un rôle important : la capacité d'adsorption des substances humiques de poids moléculaire élevé était seulement de 3 mg/g, alors que des valeurs beaucoup plus importantes ont été obtenues pour le phénol et l'acide benzoïque de poids moléculaire plus faible (respectivement 200mg/g et 400 mg/g).

I.7. LES PROCEDES MEMBRANAIRES

I.7.1. Généralités

Les techniques d'ultrafiltration permettent de réaliser une filtration à l'échelle moléculaire. Elles sont donc employées pour concentrer, fractionner ou purifier des solutions contenant des espèces en solution ou pour clarifier des suspensions contenant des colloïdes de très petite taille. Les procédés membranaires ont l'avantage de se réaliser à température ambiante et sans changement de phase, d'où l'atout particulier par rapport aux techniques conventionnelles de séparation.

Les technologies de séparation par membrane permettent :

- l'amélioration de la qualité du produit;
- l'amélioration du rendement global du procédé;
- le recyclage et le raffinage de certaines composantes;
- l'augmentation de la capacité de production;
- la création de nouveaux produits ou sous-produits;
- la réduction du volume et de la concentration des rejets.

La microfiltration consiste à éliminer les particules ayant une dimension comprise entre 0,2 et 10 micromètres. Les éléments retenus : les bactéries, les fragments de cellules biologiques, les matières colloïdales. Les domaines d'application sont la purification de l'eau et le traitement des effluents.

L'ultrafiltration utilise des membranes microporeuses dont le diamètre des pores est compris entre 1 et 100 nanomètres (nm). Seules les petites molécules transitent par la membrane tandis que celles de poids moléculaire plus élevé en sont empêchés (pour une échelle de poids moléculaires allant de 5 000 à 500 000 daltons). Les éléments retenus: les polymères, les protéines, les colloïdes. Les domaines d'application: industrie agro-alimentaire, bio-industries, mécanique (automobile, traitement de surface...), pétrochimie...

La nanofiltration offre la capacité, très intéressante de séparer des composés de faible masse moléculaire (> 300 Da) à des pressions qui sont faibles, voire moyennes. Lorsque la membrane est chargée, elle permet la rétention d'ions multivalents (calcium, magnésium, ...) l'eau produite n'est pas totalement déminéralisée mais seulement adoucie contrairement à l'osmose inverse.

Le tableau I. 15 donne la comparaison des différentes techniques séparatives à membrane.

Tableau I. 15. Comparaison des différentes techniques séparatives à membrane (Rumeau et coll.1999)

	Osmose inverse	Nanofiltration	Ultrafiltration	Microfiltration
Diamètre des pores	< 0,5 nm	env. 1 nm	1 à 100 nm	0,1 - 10 µm
Rôle de la pression osmotique	Importante	Moyenne à faible	Très faible	Négligeable
Débits spécifiques	10 à 60 L /hm^2	50 à 100 L /hm^2	40 à 200 L /hm^2	100 à 1500 L/ hm^2
Procédés concurrents	Evaporation Electrodialyse Echange d'ions	Echanges d'ions Chromatographie	Précipitation chimique Chromatographie sur gel, Dialyse	Centrifugation Filtration sur diatomées Décantation

Les performances d'une opération de séparation dépendent d'un ensemble de paramètres tels que les caractéristiques de la membrane, les conditions de fonctionnement, la nature et la composition des espèces présentes dans le fluide à traiter. Les phénomènes de couplage entre ces divers paramètres lorsque le système est en fonctionnement, sont difficiles à prévoir.

I.7.2. Ultrafiltration frontale et tangentielle

Les procédés de séparation peuvent être mi en œuvre sous deux formes : filtration tangentielle ou filtration frontale. Par opposition à la filtration frontale où la totalité du fluide à traiter traverse le milieu filtrant, en filtration tangentielle, le fluide à traiter circule parallèlement, tangentiellement à la membrane et seule une faible partie

traverse le milieu filtrant sous l'effet de la pression, ce qui réduit la formation de dépôt.

Le flux d'arrivée du fluide à filtrer est perpendiculaire à la surface du filtre.

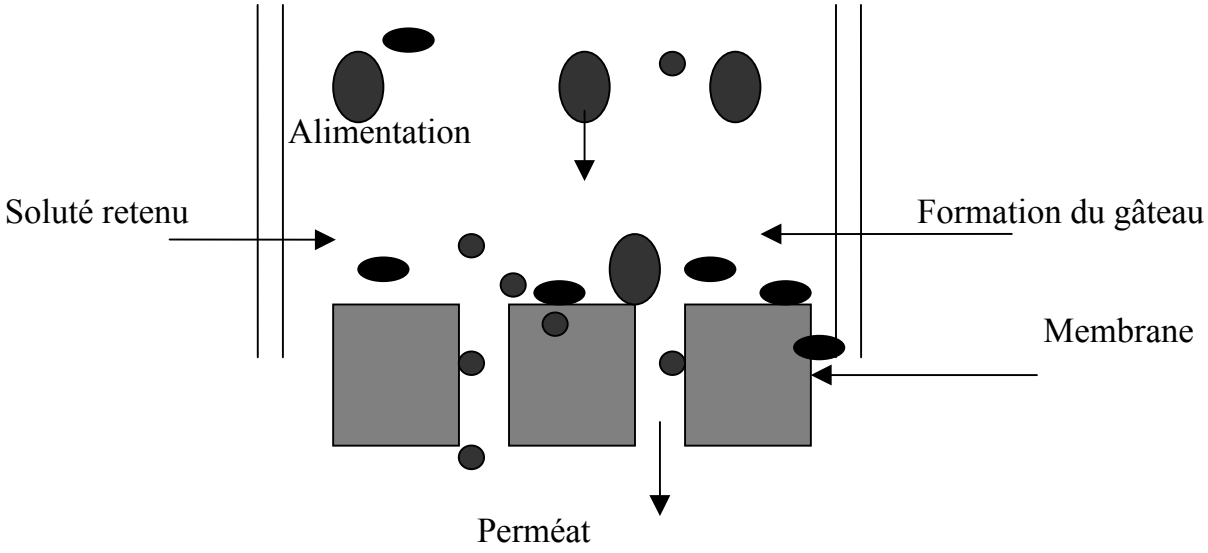


Figure I. 4. Schéma de principe d'une filtration frontale

Le procédé d'ultrafiltration frontale favorise une rapide formation du gâteau colmatant à la surface de la membrane, ainsi l'épaisseur du dépôt est sans cesse croissante au cours du temps, ce qui engendre un colmatage important.

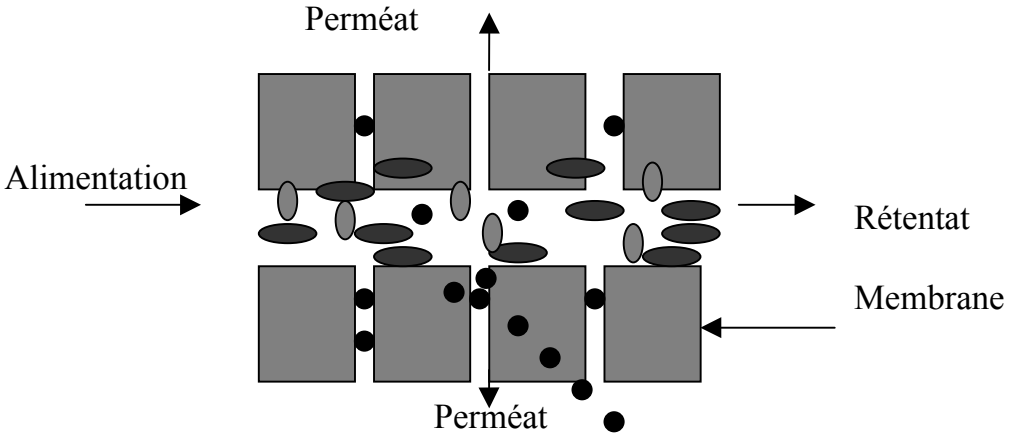


Figure I. 5. Schéma de principe d'une filtration tangentielle
(membrane tubulaire)

En filtration tangentielle, on provoque un écoulement de la suspension non plus perpendiculaire mais parallèle à la surface de la membrane.

Ainsi, la formation du dépôt, sans être éliminée est limitée par les frottements provoqués par l'écoulement. Le cisaillement à la paroi exercé par cet écoulement tangentiel va permettre de maintenir des épaisseurs de dépôt relativement faibles. Il est théoriquement possible dans ces conditions d'atteindre un état quasi stationnaire avec un flux de perméat constant : cet état correspond à un équilibre entre les forces convectives qui attirent les particules à la membrane et les forces répulsives qui résultent de l'écoulement.

La tendance à l'accumulation des molécules et colloïdes retenus au voisinage de la membrane est contrebalancée par une rétrodiffusion et conduit à l'établissement d'un profil de concentration avec une concentration maximale C_m à la membrane.

I.7.3. Encrassement des membranes

I.7.3.1. Colmatage

Trois causes conduisent à un colmatage : l'adsorption, la gélification des solutés, le dépôt de matières en suspension.

i) Adsorption

Lorsqu'un liquide est en présence d'un solide, des interactions de nature physico-chimique se développent entre espèces présentes et surface, et conduisent à la formation de couches au moins monomoléculaires (couche de Langmuir) à la surface du solide. La plupart du temps, les liaisons formées sont de type hydrogène ou ioniques, et ce sont donc des interactions fortes qui conduisent à des couches stables.

Dans le cas le plus simple de l'adsorption d'une moncouche à la surface d'une membrane, l'état d'équilibre est géré par une loi de type LANGMUIR, à savoir que la quantité X de molécules adsorbées à l'équilibre varie en fonction de la concentration C_o de l'espèce dans la solution selon l'équation :

$$X = C_o / a_1 + a_2 C_o$$

a_1 et a_2 sont des constantes. Dans le cas de l'adsorption multicouches, ou selon les mécanismes plus complexes que la simple interaction molécule - site de surface, l'équation précédente ne convient plus et on utilise parfois l'équation de FREUNDLICH, $X/M = k\, C_{eq}^{1/n}$

ii) Polarisation de concentration et Gélification

Les molécules et colloïdes retenus par la membrane ont tendance à s 'accumuler. Simultanément, du fait de cette accumulation, un processus de diffusion s'amorce.

Sous l'effet de ces deux phénomènes un équilibre s'établit : c'est ce qu'on appelle le phénomène de polarisation qui sera décrit de façon plus détaillée au par VII.1.2.1.

Du fait de l'augmentation de la concentration au voisinage de la paroi, on peut atteindre la limite de solubilité des macromolécules, qui s'insolubilisent alors, pour former un gel à l'interface.

Il est fréquent que l'apparition de dépôt sous forme de gels puisse être attribuée à la rhéologie des fluides. En effet, de nombreux fluides biologiques et suspensions comportent, à forte concentration, des seuils d'écoulement qui dépendent de la concentration. A cause de la polarisation, ce seuil peut dépasser la contrainte de cisaillement en paroi. La solution ne peut plus s'écouler et ce dépôt résulte des propriétés rhéologiques du soluté.

iii) Dépôt de matières en suspension

Dans la pratique, les fluides traités sont composés de solutés, macromoléculaires ou salins, mais également de matières en suspension. La principale différence de comportement entre ces particules et les solutés est le caractère très peu diffusif. En conséquence, l'entraînement de matière vers la membrane dû à la convection n'est pas compensé par un flux de diffusion. Un dépôt peut se former à la surface de la membrane.

Les paramètres qui influencent la formation de ce dépôt sont principalement la nature des particules et l'hydrodynamique. La taille et la densité des particules jouent un rôle dans l'établissement des bilans de force. La forme et la taille des particules influencent la porosité du dépôt formé.

I.7.3.2. Colmatage réversible et irréversible

Dans la pratique, on englobe dans le terme général le colmatage tout ce qui conduit à une augmentation apparente de la résistance de la membrane et se traduit donc par une diminution du flux de perméat à pression transmembranaire constante ou à une augmentation de la pression transmembranaire à flux de perméat constant.

Dans la pratique, il est toutefois important de distinguer et éventuellement de pouvoir quantifier :

- les phénomènes liés à l'adsorption qui sont indépendants des conditions de filtration et se produit dés la mise en contact du fluide. Le matériau membranaire et un prétraitement du fluide influent de façon importante sur les phénomènes d'adsorption.
- la polarisation de concentration au sens strict qui résulte de l'accumulation de constituants à coefficients de diffusion élevée (molécules, colloïdes), l'arrêt de la filtration entraîne la disparition de la couche de polarisation à une vitesse qui dépend du coefficient de diffusion des constituants retenus. C'est ce qu'on appelle colmatage réversible.

- Si un gel s'est formé à la surface de la membrane, il peut y avoir un caractère au moins partiellement «irréversible » : la solubilisation du gel peut être très lente.
- Enfin le dépôt de particules à la membrane élève en filtration tangentielle d'un équilibre de forces : l'arrêt de la filtration peut provoquer une remise en suspension des particules déposées si des liaisons interparticulaires ou un réarrangement des particules déposées donnent une certaine cohésion au départ.

Il faut noter également que la filtration d'eau et encore plus d'eaux usées se prête au développement sur la surface membranaire d'un biofilm qui contribue lui aussi au colmatage de la membrane.

Le flux critique est un flux à partir duquel, celui-ci ne varie plus avec la pression transmembranaire.

L'utilisation périodique d'un contre courant aura en effet sur l'ensemble des phénomènes qui contribuent au colmatage sauf sur l'adsorption.

La figure 1.6 résume la conséquence de ces différents phénomènes sur une courbe typique de variation du flux de filtrat en fonction du temps lors d'une filtration à pression transmembranaire constante.

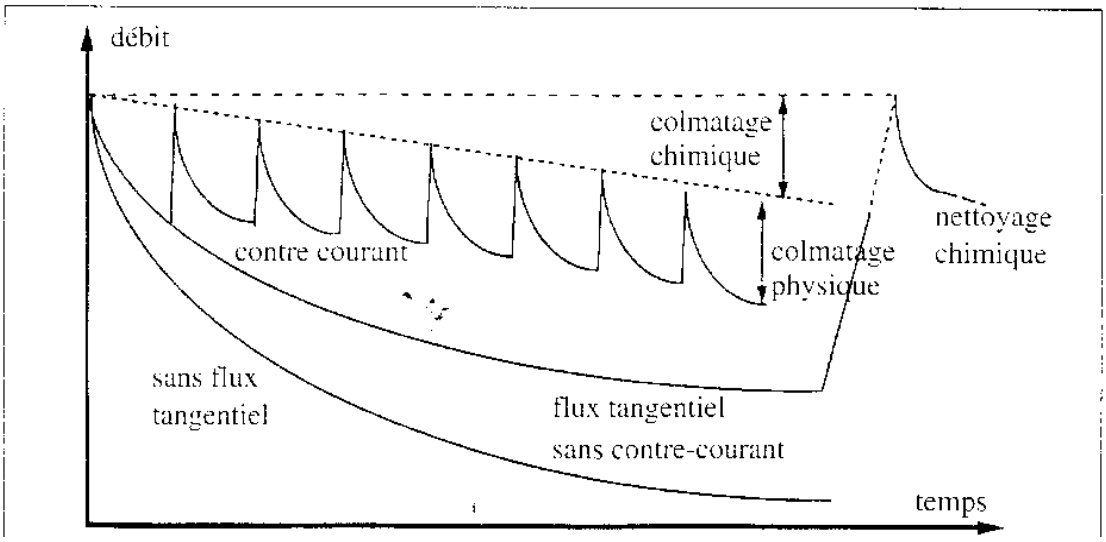


Figure I. 6. Colmatage physique et chimique : effet du flux tangentiel, du décolmatage à contre courant et du nettoyage chimique (Rumeau et coll.1991)

Les composés les plus colmatants, en ultra et micro filtration, sont donc ceux dont la taille est voisine de celle des pores de la membrane. Il s'agit généralement de petits colloïdes ou de grosses molécules polaires, ou ayant des propriétés tensioactives. Les fins colloïdes peuvent floculer à l'intérieur des pores et les grosses molécules s'adsorber en film hydrophobe à la surface, ou à l'intérieur des pores de la membrane.

Le charbon actif en poudre augmente le colmatage physique, mais diminue le colmatage chimique. L'effet global est souvent très positif et se traduit par des gains de débit importants.

I.7.4. Principales techniques de réduction du colmatage des membranes

Rumeau et coll.(1991) ont présenté les principales techniques utilisées en traitement des eaux pour réduire le colmatage.

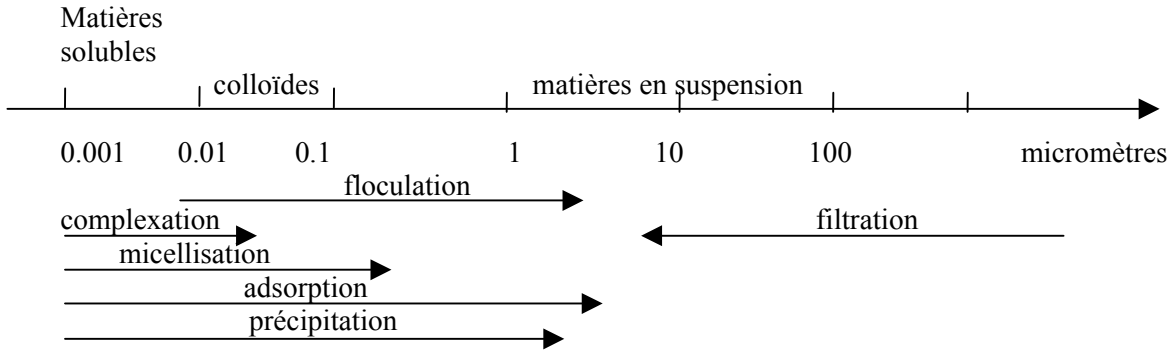


Figure I. 7. Principales techniques utilisées pour réduire le colmatage selon la taille des particules (Rumeau et coll.1991)

En traitement des eaux, ce sont les techniques de coagulation- floculation et d'adsorption qui sont les plus utilisées.

I.7.4.1. Augmentation de la dimension des composés colmatants

La coagulation permet de coaguler les colloïdes et d'éviter qu'ils pénètrent à l'intérieur des pores et viennent éventuellement y floculer, elle se traduit souvent par un gain de flux de perméat très important.

L'adsorption permet de fixer certaines molécules et d'éviter ainsi qu'elles ne pénètrent dans les pores ou s'adsorbent dans la membrane. Le plus efficace est le charbon actif en poudre, car il n'est pas sélectif, mais d'autres adsorbants peuvent être utilisés. Le charbon actif en poudre augmente potentiellement le colmatage physique (dépôt de particules), mais diminue le colmatage chimique. L'effet global est souvent très positif et se traduit par des gains de débit importants. De plus, l'utilisation d'adsorbants permet de retenir certains composées de petite taille, que l'ultrafiltration seule ne permet pas d'arrêter (micro-polluants, pesticides, métaux lourds).

Après la modification des conditions opératoires : flux tangentiel, flux inverse… des techniques physico-chimiques associées, externes au module membranaire se sont développées, comme prétraitements, permettent d'assurer des débits plus stables et plus durables. C'est sur ces techniques associées que se trouvent

les nouvelles voies de recherches, pour l'amélioration, le développement et la diminution du coût des procédés à membrane.

I.7.5. Types de traitement conventionnel et les techniques membranairse appliqués aux contaminants

Fane (1996) a montré que les technologies à membrane jouent un rôle majeur dans l'industrie de l'eau, et il existe un intérêt croissant dans ce domaine. Par exemple, l'osmose inverse devient le procédé le plus employé dans le dessalement de l'eau de mer. Le tableau I.16 présente de façon générale le type de procédé membranaire ou de procédé hybride le mieux adapté à l'élimination d'un type de constituant.

Tableau I.16. Application des procédés membranaires pour chaque type de contaminant d'après Fane (1996)

Procédé	MF	UF	NF	OI	ED	D	MD	PV	ML	CM	H 1	H 2	H 3
Particules													
Colloïdes													
Composés Organiques de Haute masse Moléculaire													
Composés Organiques de masse Moléculaire moyenne													
Composés Organiques de Basse masse Moléculaire													
Gaz Dissous													
Ions													

MF: microfiltration; UF: ultrafiltration; NF: nanofiltration; OI: osmose inverse; D: dialyse; ED: électrodialyse; MD: membrane de distillation; PV: pervaporation; ML: membrane liquide; CM: contacteur de membrane;
H1: traitement chimique + MF/UF; H2: traitement par adsorption + MF/UF; H3: traitement biologique + MF/ UF.

Le tableau I.17 compare l'efficacité des traitements conventionnels et des techniques à membrane pour l'élimination des différents constituants dans les filières de potabilisation et d'épuration des eaux usées :

Tableau I. 17. Les différents types de traitement conventionnels et les techniques à appliquées pour une production d'eau potable et le traitement d'eau usée (Fane 1996)

Eau potable						
Elimination	**Conventionnel**	**Membrane**				
	Filtration	MF	UF	NF/OI	PV	HYBRIDE
MES	x	x	x	-	-	MF +Chim
THM	x	x	x	x	x	MF+Chim/CA
Couleur	x	-	x	x	-	MF+Chim/CA
Métaux	-	-	-	-	-	MF+UF+Chim
Nitrate	-	-	-	x	-	MF/UF+IX
Micropolluants organiques	-	-	x	x	x	MF/UF +CA
	Désinfection					
Bactéries	x	x	x	x	-	
Virus	x	x	x	x	-	MF+ Chim
Eau usée						
	Primaire					
MES	x	x	-	-	-	-
DBO	x	x	-	-	-	-
	Secondaire					
MES	x	-	-	-	-	
DBO	x	-	-	-	-	Bio+MF/UF
N	x	-	-	-	-	
	Tertiaire					
MES	x	x	x	-	-	MF+ chim
N	x	x	-	x	-	
P	x	x	x	x	-	MF/UF+Chim
Inorganiques	-	x	-	x	-	MF/UF+IX
Organiques	-	x	-	x	-	MF/UF+CA
Bactéries	x	x	x	x	-	
Virus	x	x	x	x	-	MF/UF+Chim

CA: Charbon actif; Bio: Bioréacteur; Chim: Addition de produits chimiques; IX: Echange d'ions

I.7.6. Etudes antérieures sur le traitement des eaux usées par les techniques membranaires

I.7.6.1. Microfiltration d'une eau usée urbaine

Le tableau 1.18 décrit les performances de la microfiltration.

Tableau I. 18. Performances de la microfiltration

Référence	Type d'effluent	Membrane utilisée	Réduction Turbidité	Réduction DCO
Ahn et coll.(1999)	Un effluent brut	Fibres creuses Polyéthylène (0.1µm)	99,4 %	92,8 %
Al-Malack et coll.(1997)	Un effluent secondaire	Polyester 20-40 µm	99 %	-
Vera et coll. (1998)	Un effluent secondaire	Carbosep M14 (0.14 µm)	93 %	60 %
Suarez et col.l (2000)	un effluent secondaire	Memcor Fibres creuses	-	-
Jolis et coll. (1999)	un effluent secondaire	Fibres creuses Polypropylène (0.2µm)	99 %	-
Dittrich et coll.(1996)	un effluent secondaire	0.2 µm	-	-
Brahiti et coll.(1994)	un effluent secondaire	Ceraver (0.1 µm)	-	83,1 %
Gnirss et coll.(2000)	un effluent secondaire		-	-

I.7.6.2. Ultrafiltration d'une eau usée urbaine

Le tableau I. 19 décrit les performances de l'ultrafiltration.

Tableau I.19. Performances de l'ultrafiltration

Référence	Type d'effluent	Valeurs du flux de perméat (L/hm^2)	Réduction de la turbidité	Réduction de la DCO
Abdessemed et coll.(1999)	un effluent brut	_____	99,4 %	95,6 %
Bougeous et coll. (2001)	primaire filtré, secondaire, secondaire filtré	129-173 101-158 129 -173	____	____
Tchobanouglous et coll. (1998)	secondaire	____	____	78,8 %

I.8. COUPLAGE DE LA COAGULATION AVEC LES PROCEDES MEMBRANAIRES

Le couplage peut être envisagé de deux façons :

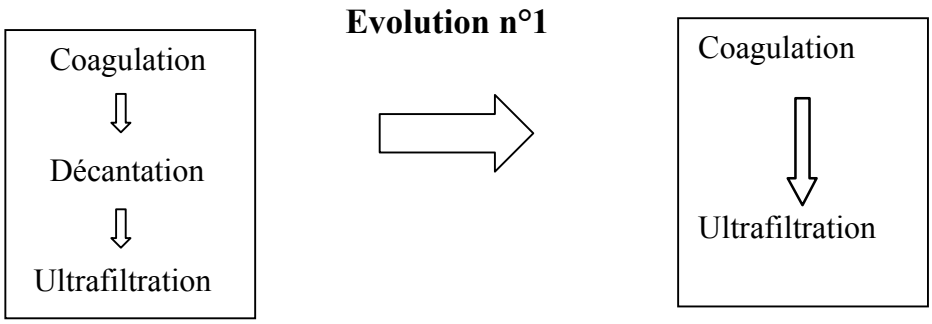


Figure I. 8. Schéma d'évolution des procédés de traitement

I.8.1. Couplage de la coagulation avec la filtration tangentielle

L'étape de coagulation qui comprend l'injection et la dispersion rapide du coagulant est réalisée dans un bac d'alimentation du dispositif de filtration.

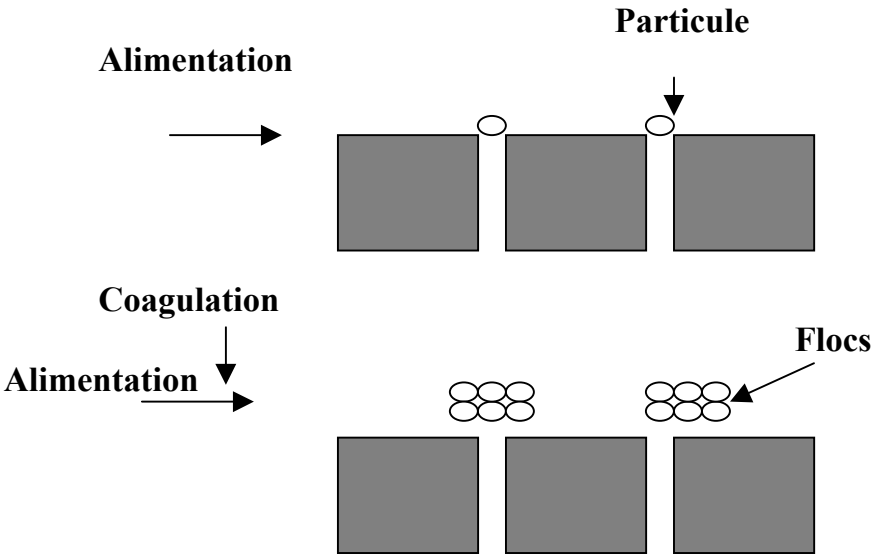


Figure I.9. Avantages du couplage coagulation- filtration tangentielle

Le colmatage interne dû aux particules colloïdales, réduit le flux et la durée de vie de la membrane. La coagulation de la suspension augmente la taille des particules en formant de micro-flocs. Ainsi, nous obtenons des valeurs de flux de perméat importantes en opérant à de basses pressions. Ce qui permet d'obtenir un flux critique ou limite pour une eau coagulée, supérieur à celui d'une eau non coagulée.

Plusieurs facteurs influencent la qualité du traitement par ce couplage :

- le cisaillement (la formation des flocs dépend du cisaillement ou de la vitesse d'agitation, du temps de coagulation),
- la dose de coagulant,
- la dimension des flocs.

Dans cette partie, on s'attachera à faire un point précis sur le couplage de la coagulation avec les procédés membranaires d'une eau usée d'un point de vue qualité de l'eau produite et performances obtenues en filtration.

Le couplage de la coagulation floculation et de la microfiltration pour une solution synthétique (bentonite) a été étudié par **Peuchot et Ben Aim (1989)**. La membrane utilisée était en cellulose avec une dimension de pores 0.2 µm. Le polychlorure d'aluminium (WAC) était utilisé comme agent coagulant. Les résultats montrent que le couplage est capable d'améliorer le débit de filtration comme le montre la figure I.10.

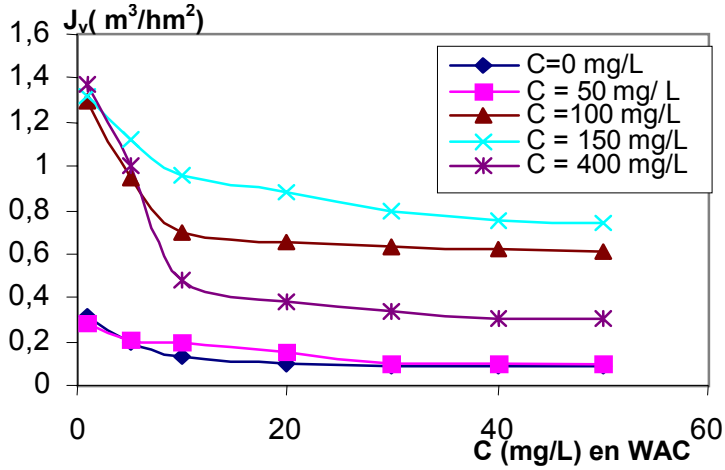


Figure I.10. Influence de la dose de coagulant, (Bentonite 500 mg/L à 300 tr/min) (Peuchot et Ben Aim 1989)

Vigneswaran et coll.(1992) ont étudié le couplage de la microfiltration tangentielle avec la coagulation d'une suspension de bentonite dans le but de réduire le colmatage des membranes. La figure I.11 révèle une amélioration du flux de perméat de 90 % par rapport à une filtration directe. La dose optimale de 150 mg/L en WAC permet d'obtenir la turbidité résiduelle la plus faible de l'ordre de 0.1 NTU.

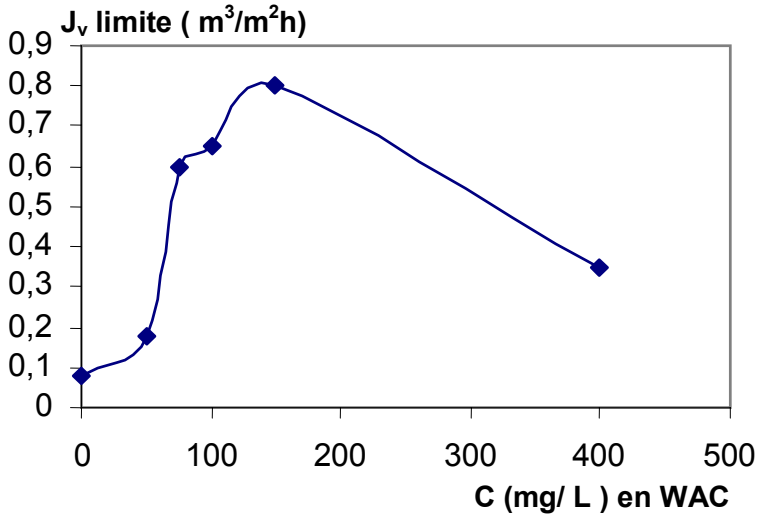


Figure I. 11. Influence de la dose de coagulant sur le flux de perméat limite (Bentonite 600 mg/L à 300 tr/min) (Vigneswaran et coll.1992)

Soffer et coll. (2000) ont utilisé la coagulation comme prétraitement à l'ultrafiltration en utilisant des membranes organiques de seuil de coupure de (50 000 , 30 000, 10 000, 4 000 Daltons) appliqué à des effluents bruts. Les résultats montent qu'une réduction du carbone organique dissous de 70 % a été observée à pH = 5.5 et à une concentration en chlorure ferrique égale à 150 mg/L dans le cas d'une membrane en polyéthersulphone de 4000 Daltons appliqué à un effluent primaire.

Al-Malack et coll.(1996) ont utilisé l'alun comme coagulant à des doses de 20 à 120 mg/L à pH = 7 couplé à la microfiltration, pour un effluent secondaire domestique. Les résultats font apparaître une amélioration des valeurs du flux de perméat de 50 % par rapport à une filtration directe sans coagulant.

Maleriat et coll. (1996) se sont intéressés aux agents naturels de floculation utilisés comme prétraitement à la filtration tangentielle sur un effluent secondaire. Les traitements habituels biologiques ne sont pas très efficaces (efficacité d'élimination inférieure à 10 %). La diminution de la turbidité et des matières en suspension sont très intéressantes par couplage avec une obtention de flocs. Une bonne élimination de la DCO a été obtenue par l'osmose inverse, avec de faibles valeurs de flux. Les résultats de la DCO obtenus par ultrafiltration ne sont pas satisfaisants, par conséquent ils ont conclu que la nanofiltration semble être un meilleur compromis entre l'élimination de la DCO avec un rendement de 94 % avec l'obtention de meilleurs flux.

Pouet et coll. (1994), ont montré l'intérêt que pourrait apporter une destabilisation chimique ou électrochimique sur la modification des propriétés colmatantes d'une membrane de microfiltration appliqué à un effluent urbain brut par les procédés suivants :

- l'électrocoagulation associée à une séparation des phases solide - liquide par aéroflottation. Les procédés électrochimiques sont efficaces d'une part pour oxyder et coaguler des colloïdes fins et d'autre part limiter l'encrassement de la membrane en augmentant alors le flux de perméat. En plus, les courants électriques peuvent améliorer l'abattement microbien. Cet effet résulte une action directe sur les virus.
- Une coagulation floculation chimique associée à une décantation lamellaire. Le couplage coagulation – microfiltration a permis de multiplier dans la plupart des cas, le flux de perméat par 2 ou 3. Un traitement optimal est mené avec 700 mg/L de coagulant en éliminant la plupart des colloïdes et des fractions décantables tout en minimisant la résistance hydraulique de la membrane

L'association de l'électrocoagulation et de la flottation avant la microfiltration améliore la qualité de l'eau comme le montre le tableau suivant :

Tableau I.20. Effets de la combinaison des procédés (Pouet 1994)

Efficacité (%)	Flottation	Electrocoagulation sans la flottation	Electrocoagulation avec la flottation	Electrocoagulation flottation -microfiltration
Turbidité	25	67	89	99
DCO	26	54	69	77
MES	10	33	60	98

Chapman et coll. (2002), ont porté leur étude sur la coagulation utilisée comme prétraitement à la microfiltration. Ils ont utilisé le chlorure ferrique en produisant des microflocs de 13 –16 µm. Une amélioration du flux critique de 70 % a été observée avec un rendement d'élimination du carbone organique total de 50 %.

Ces travaux sont résumés dans le tableau I.21.

Tableau I.21. Performances du couplage coagulation/ membrane

Référence	Type d'effluent	Dose de coagulant (mg/L)	Réduction de la turbidité	Réduction de la DCO	Augmentation du flux J_v
Peuchot et coll.(1989)	suspension de bentonite	150 (WAC)	63,3 %	95,8 %	800 %
Vigneswaran et coll.(1992)	un effluent brut	150 (WAC)	99 %	68 %	90 %
Soffer et coll. (2000)	un effluent brut	150-200 $FeCl_3$		70% (COD)	45 %
Pouet et coll. (1994)	un effluent brut	$Al_2(SO_4)_3$	99 %	77 %	200-300 %
Al Malack et coll.(1996)	un effluent secondaire	20-120	99 %	-	50 %
Maleriat et coll. (1996)	un effluent secondaire		-	94 %	-
Chapman et coll. (2002)	un effluent secondaire	$FeCl_3$		50 % (COT)	70 %

Les conditions de traitement correspondent à l'optimum d'efficacité d'un procédé de coagulation- décantation ne sont pas forcément les mêmes pour le cas du procédé couplage coagulation/ membrane.

I.8.2. Comparaison avec un traitement de coagulation/ décantation

L'intérêt du couplage coagulation/membrane, en terme de performance d'épuration, se fait dans la plupart des cas, par comparaison avec un traitement coagulation/décantation.

Le tableau ci-dessous compare les efficacités d'élimination des matières organiques suivant les deux traitements :

Tableau I. 22. Performances du couplage coagulation/ membrane

Référence	Coagulation/ décantation	Coagulation / membrane
Soffer et coll. (2000)	40 % COD	70% COD
Pouet et coll. (1994)	66 % DCO	90 % DCO

La qualité de l'eau traitée par coagulation – membrane est supérieure à celle obtenue par décantation.

I.8.3. Etudes antérieures sur le couplage coagulation/ séparation sur membrane dans le cas d'une eau de surface

Les performances obtenues en traitement de l'eau de surface par couplage coagulation directe sur membrane (ultrafiltration ou micofiltration) sont résumées dans

le tableau suivant :

Tableau I.23. Performances du couplage coagulation/ filtration sur membrane

Filtration tangentielle

Référence	**Coagulant**	**Dose (ppm)**	**Flux (L/hm^2)**	**ΔP (bar)**
Ravindran et coll. (1993)-MF	$Al_2(SO_4)_3$	40	680	1.6
Wiesner et coll. (1991)- MF	$Fe_2(SO_4)_3$	80	300-400	1-3,5
Bartley et Hass (1999)- MF	PACl, $Al_2(SO_4)_3$ $Fe_2(SO_4)_3$	-	1350	-
Lahoussine et coll. (1991) -MF	$FeCl_3$	40	700-1200	0,8-1,4
Zhang et coll. (1990) - UF	PACl	25	250	-
Veerapaneni et coll. (1992)- UF	$Al_2(SO_4)_3$	100	150	
Heneghan et coll. (1991)- UF	PACl	200	125	1
Jack et Clark (1998)-UF	$FeCl_3$ + CAP	14 10	122	-
Robert et coll. (1999)- UF	$FeCl_3$	21	68	-
Park et coll.(2002)- UF	PACl	4,1		0,7

Filtration frontale

Van der Mass et coll.(1999) -UF	PACl	4	80	-
Doyen et coll.(2000) - UF	$FeCl_3$	3	75	0,18-0,25
Yuasa (1998) – MF	PACl		40	-

PACl : Polychlorure d'aluminium

A travers ces études, les résultats montrent bien que l'ajout du coagulant a induit une amélioration du flux de perméat.

I.9. COUPLAGE DE L'ADSORPTION AVEC LES PROCEDES MEMBRANAIRES

I.9.1. Couplage de l'adsorption -microfiltration

Seo et coll. (1997) ont procédé au couplage du charbon actif en poudre biologique (BPAC) à la microfiltration (MF) appliqué à un effluent secondaire synthétique. Le BPAC a été constitué en ensemençant pris de la tour de charbon actif biologique de la station de traitement des eaux usées par des micro-organismes. Le PAC utilisé pour cette expérience était le ″ Toyo Cargon UL ″ ; ce charbon a une taille moyenne de la particule de 44 μm. Les capacités maximales d'adsorption sont respectivement C* = 12.1 mg d'acide humique /g pour le charbon actif en poudre biologique et de 5 mg/g pour le charbon actif en poudre.

L'efficacité moyenne d'élimination de la matière organique était de 83 %, pour une concentration initiale en COT de l'effluent de 9.8 mg/L.

Ngo et coll.(2000) ont montré que la concentration en acide fulvique a diminué de 8 mg/L à 1.2 mg/L pour une concentration en charbon actif en poudre égale à 260 mg/L avec une membrane ″ Millipore ″ de 0.22 µm. L'addition de ce dernier a permis l'augmentation du flux de perméat.

I.9.2. Couplage de l'adsorption - ultrafiltration

Brasquet et coll. (1997), ont procédé au couplage de l'adsorption-ultrafiltration en utilisant comme agent adsorbant du charbon actif en fibres et une membrane Tech –Sep de seuil de coupure de 3000 Daltons. Le couplage a permis l'élimination des molécules à haut poids moléculaire et des composés à faible poids moléculaire. Des isothermes d'adsorption ont été réalisées sur des solutions synthétiques contenant du phénol à une concentration de 125 mg/L. Les capacités maximales d'adsorption sont respectivement C* = 117 mg/g pour le charbon actif en grains et de 143 mg/g pour le charbon actif en fibres.

Chang et coll. (1998) ont montré que le couplage adsorption –ultrafiltration réduit la matière organique sur des particules brûlées d'oxyde de fer sont utilisées comme adsorbant, l'élimination en carbone organique dissous passe de 13 % à 34-50 % (en présence d'adsorbant).

Lin et coll. (1999) ont montré que l'utilisation du charbon actif en poudre comme prétraitement à l'ultrafiltration ou en combinaison, a permis la réduction de l'encrassement de la membrane, le charbon actif en poudre est inefficace pour des poids moléculaires apparents de moins de 300 Daltons et plus de 17000 Daltons.

Tableau I.24. Performances du couplage adsorption/ membrane

Référence	Type d'effluent	Adsorbant	Réduction de la DCO	Augmentation du flux J_v
Seo et coll. (1997)	effluents secondaires	CAPB	83 %	
Brasquet et coll. (1997)	effluent secondaire synthétique	CAF	-	200 %
Chang et coll. (1998)	Eaux de lac	Particules brûlées d'oxyde de fer	34-50 % (Carbone organique dissous)	-

I.10. INTERET DE LA COAGULATION SUR LA SEPARATION MEMBRANAIRE

L'intérêt du couplage coagulation –membrane s'évalue en comparant les flux de perméat obtenus avec et sans coagulation. Le tableau I.25 rassemble les résultats obtenus, pour une qualité d'eau brute semblable d'une eau de surface.

Tableau I. 25 Comparaison des performances en traitement d'eau de surface par membrane et coagulation- membrane

Référence	Flux de perméat (L/hm^2)	
Filtration tangentielle	Membrane	Coagulation- membrane
Wiesner et coll. (1991) - MF	150 - 250	300 - 400
Heneghan et Clark (1991) -MF	50	125
Veerapaneni et coll. (1992)- UF	80	150
Ravindran et coll.(1993)-MF	300	680
Robert et coll. (1999)- UF	60	68
Mallevialle et coll. (1993) -MF	100	200

I. 11. CONCLUSION

La littérature montre que les procédés de filtration sur membrane (microfiltration et ultrafiltration) peuvent constituer une solution : il est possible d'obtenir une élimination des colloïdes et des macromolécules.

Les procédés utilisés dans cette étude ont pour premier objectif la production d'eau pour sa réutilisation.

Dans la plupart des cas, une amélioration des flux est constatée lors du couplage coagulation- membrane, ceci s'explique par l'augmentation de la taille des particules et par les modifications des interactions entre la membrane et le fluide. Les phénomènes restent toutefois complexes et différents, en fonction des conditions opératoires.

La synthèse bibliographique qui vient d'être présentée et discutée montre que lors du traitement tertiaire par coagulation d'une eau usée urbaine que le pourcentage de réduction de la turbidité oscille ente 73 % et 93 %. Le procédé de microfiltration induit de bons résultats (93 et 99 %) pour la turbidité mais avec de faibles flux de perméat. Le couplage a permis l'obtention de 99 % de réduction de la turbidité avec des flux de perméat élevés.

COUPLAGE DE LA COAGULATION/ PROCEDES A MEMBRANE DANS LE CAS D'EFFLUENT SECONDAIRE

II.1. COUPLAGE DE LA COAGULATION- MICRO-ULTRA-NANOFILTRATION D'UNE EAU USEE SECONDAIRE EN FILTRATION FRONTALE……...61

II.1.1. Traitement de l'effluent par coagulation – décantation……...62
II.1.1.1. Détermination des conditions optimales de la coagulation sur des effluents secondaires de la ville de Toulouse……...62
II.1.1.1.1. Réduction de la turbidité…….62
II 1.1.1.2. Réduction du carbone organique total……....65
II.1.1.2. Détermination des conditions optimales de la coagulation sur des effluents secondaires de la ville de Staouéli……....68
II.1.1.2.1. Réduction de la turbidité et de la DCO……...…….68
II.1.2. Comparaison entre les effluents secondaires de Toulouse et ceux de Staouéli sur la base du procédé coagulation/décantation…….…..69
II.1.3. Couplage par Traitement Coagulation – Décantation- Ultrafiltration sur l'effluent secondaire de Toulouse ……..……...70
II.1.3.1. Détermination des efficacités de traitement par couplage de la coagulation avec les procédés membranaires…….…70
II.1.3.1.1. Cas du couplage coagulation- microfiltration……..70
II.1.3.1.2. Cas du couplage coagulation – ultrafiltration……..71
II.1.3.1.3. Cas du couplage coagulation – nanofiltration……..72
II.1.3.1.4. Evolution du Carbone organique total résiduel pour les quatre procédés……...……..72
II.1.3.2. Evolution du flux de perméat…….....73
II.1.3.2.1. Couplage de la coagulation - ultrafiltration ……....73
II.1.3.2.2. Couplage de la coagulation - nanofiltration ……75

II.1.4. Conclusion……...77

II.2. COUPLAGE DE LA COAGULATION- MICRO-ULTRAFILTRATION D'UNE EAU USEE SECONDAIRE EN FILTRATION TANGENTIELLE……...77
II.2.1 Caractérisation de l'effluent secondaire……77
II.2.1.1. Chromatographie en phase gazeuse……..78
II.2.1.2. Spectroscopie d'absorption UV – Visible…….79
II.2.1.3. Spectroscopie d'absorption Infra- rouge……...80
II.2.1.4. La fluorescence X…….…...81
II.2.2. Etude préliminaire de la filtration sur membrane……83
II.2.3. Performances Coagulation - Microfiltration M14……...83
II.2.3.1. Evolution du flux de perméat en fonction du temps pour différentes vitesses de recirculation en microfiltration seule…..……83

II.2.3.2. Influence de la dose de coagulant sur le flux de perméat……...83
II.2.3.3. Evolution de la turbidité en fonction du temps…….84
II.2.4. Performances Coagulation – Ultrafiltration……86
II.2.4.1. Evolution du flux de perméat pour différentes valeurs du pH……86

II.2.4.2. Evolution de la turbidité en fonction de la concentration en $FeCl_3$ pour différentes valeurs du pH ……87
II.2.4.3. Evolution de la demande chimique en oxygène en fonction de la concentration en $FeCl_3$ pour différentes valeurs du pH …….88

II.3. CONCLUSION……89

Ce chapitre a pour objectif de mettre en évidence l'intérêt du couplage coagulation / ultrafiltration pour un traitement tertiaire d'une eau usée domestique.

Les essais ont été menés dans une cellule de filtration frontale comportant une membrane plane avec une eau coagulée (à laquelle a été additionner un coagulant).

Les résultats présentés dans ce chapitre se rapportent d'une part, à la détermination des conditions optimales de la coagulation pour l'élimination de la turbidité et du carbone organique total, et d'autre part à la détermination des efficacités de traitement par couplage de la coagulation avec les procédés membranaires. Le procédé de coagulation /décantation est mis en œuvre au cours des séries de jar- tests au préalable.

II.1. COUPLAGE DE LA COAGULATION -MICRO-ULTRA-NANOFILTRATION D 'UN EFFLUENT SECONDAIRE EN FILTRATION FRONTALE

L'effluent secondaire est prélevé à la station d'épuration à boues activées de la ville de TOULOUSE (FRANCE) dont les caractéristiques sont reportées dans le tableau II. 1.

Tableau II.1. Caractéristiques de l'effluent secondaire de la ville de TOULOUSE (FRANCE)

Paramètre	Effluent secondaire
Turbidité (NTU)	2.35
pH	7.7
COT (mg/L)	9 -22

L'effluent de la ville de Toulouse a un p H moyen de 7.7, une valeur moyenne en COT égale à 9 mg/L et de 2.35 NTU en turbidité.

Nous nous sommes intéressés à un couplage coagulation/ procédés membranaires (MF; NF; UF) pour éliminer la pollution résiduaire en vue de la réutilisation.

Le choix du coagulant s'est porté sur le chlorure ferrique comme étant le coagulant le plus souvent utilisé pour l'élimination des matières organiques dans les eaux résiduaires, [Randke (1993), Crozes et coll. (1995), Vigle- Ritter (1997), Guigi (2000)].

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés au traitement de l'effluent secondaire par coagulation –décantation.

Le procédé de coagulation / décantation est mis en œuvre dans un jar test. Le but de cette étude consiste à déterminer les conditions optimales, à savoir la dose optimale, correspondant au meilleur taux d'abattement de la matière organique.

Un jar test conventionnel est appliqué pour l'étape coagulation - décantation et cela pour des doses variables en coagulant (5-100 mg/L) pour différentes valeurs de pH comprises entre 4 et 8. Le pH de l'eau est ajusté à l'aide du HCl 0.1 N avant l'ajout du coagulant. Dans une série de bêchers, on agite rapidement à 250 tr/min pendant 1minute puis la vitesse d'agitation est ajustée à 60 tr/min pendant 15 minutes.

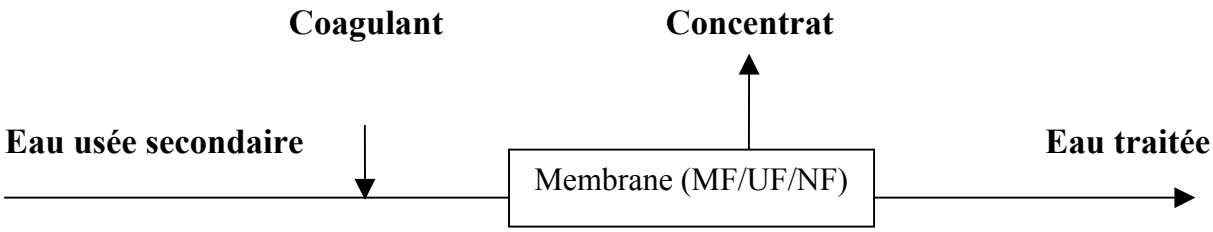


Figure II.1. Schéma de filière de traitement n °1

II.1.1. Traitement de l'effluent par coagulation- décantation

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés au traitement de l'effluent secondaire par coagulation- décantation.

Le procédé de coagulation / décantation est mis en œuvre dans un jar test. Le but de cette étude consiste à déterminer les conditions optimales, à savoir la dose optimale, correspondant au meilleur taux d'abattement de la matière organique et de la turbidité.

II.1.1.1. Détermination des conditions optimales de la coagulation d'effluent secondaire de la ville de Toulouse

II.1.1.1.1. Réduction de la turbidité

La figure II. 2 montre la variation de la turbidité résiduelle en fonction du pH pour différentes concentrations en $FeCl_3$. Nous constatons que le coagulant est plus efficace à faible pH (4 à 5) à doses relativement faibles (20 à 30 mg/L). Aux valeurs du pH voisines de la neutralité (pH = 6.5), le meilleur résultat est obtenu pour une dose de 40 mg/L.

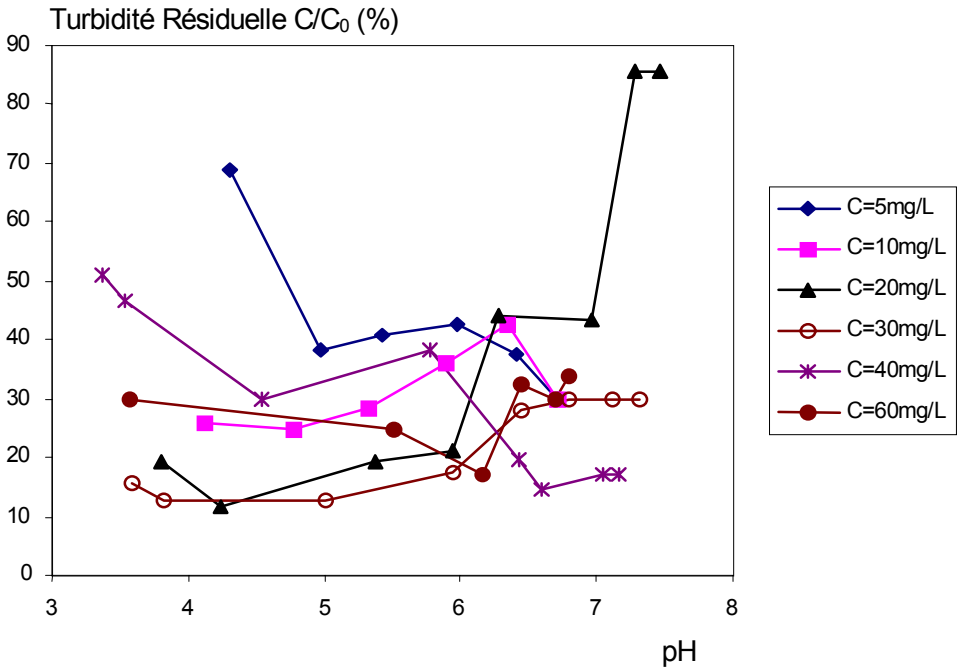


Figure II.2. Variation de la turbidité résiduelle en fonction du p H pour différentes concentrations en coagulant ($FeCl_3$)

L'effluent municipal contient des suspensions colloïdales généralement chargées négativement. Quand le coagulant est dissout dans l'eau, il y a formation d'espèces ferriques sous forme de monomères et de polymères dont la stabilité dépend fortement du p H tels que: $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^{+}$, $Fe_2(OH)_4^{2+}$, $Fe_3(OH)_4^{5+}$, $Fe(OH)_3$, et $Fe(OH)^-_4$ d'après Jiang (1997).

A faible pH, les bons résultats obtenus correspondent à la coagulation proprement dite dont nous rappelons les mécanismes.

- **Mécanismes de coagulation**

Plusieurs mécanismes de coagulation interviennent dont nous citerons ci-dessous :

- **Coagulation électrostatique**

L'ajout d'électrolyte permet la compression de la double couche, la neutralisation des charges des colloïdes et la diminution des répulsions inter-particulaires. L'efficacité de la coagulation augmente avec la valence de l'ion ajouté.

- **Coagulation par réaction chimique**

Certains ions peuvent se complexer avec les particules colloïdales . La réaction de coagulation dépend fortement du pH. Dans ce type de coagulation, il existe une relation stœchiométrique entre la dose du coagulant et le taux d'élimination de la turbidité. Cependant des études expérimentales indiquent que les quantités

effectivement nécessaires à la coagulation dépassent de loin les quantités stoechiométriques attendues **(Guigui 2000)**.

- **Coagulation par adsorption agrégative**

Les coagulants sont adsorbés sur la surface négative du colloïde. Il peut en résulter une neutralisation de la charge colloïdale et la précipitation du colloïde.

Stumm et O'melia (1968) expliquent qu'une molécule de polymère se fixe en un ou plusieurs sites d'adsorption à la surface d'une particule de colloïde, en maintenant libre une partie. Les groupements fonctionnels polaires du coagulant et du colloïde peuvent être efficaces pour cette adsorption.

- **Coagulation par entraînement**

La coagulation par entraînement est un mécanisme de co- précipitation lors de la décantation du floculant. Ce mécanisme est celui sans doute celui qui se trouve être le plus en accord avec les observations pratiques de l'étape de coagulation floculation, menée dans le cas du traitement de l'eau. En principe, les meilleurs résultats sont obtenus dans des conditions de solubilité la plus faible en ce qui concerne les hydroxydes métalliques correspondants aux coagulants.

- **Hydrolyse des sels de fer**

La polymérisation des sels de fer, conséquence de l'hydrolyse, conduit à la formation de petits amas de flocs pouvant s'agréger et se transformer en une phase infinie, gel ou précipité amorphe. Le processus d'hydrolyse peut se décrire en quatre étapes :

- l'hydrolyse en monomères et dimères (elle est très rapide)
- le développement de petits polymères,
- le développement de gros polymères,
- la précipitation d'une phase soluble sous forme d'un hydroxyde insoluble ; le produit de solubilité de $Fe(OH)_3 = K_s = 10^{-38}$

Les réactions d'hydrolyse ou de polymérisation des différentes espèces de fer ci-dessous énumérées et leurs constantes d'équilibre à 298 K sont données comme suit :

$Fe^{3+} + 1\ H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)^{2+} + 1H^+$ $\log K = -2,19$

$Fe^{3+} + 2\ H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_2^{+} + 2H^+$ $\log K = -5,67$

$Fe^{3+} + 3\ H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+$ $\log K < -12.0$

$Fe^{3+} + 4\ H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_4^{-} + 4H^+$ $\log K = -21,6$

$2Fe^{3+} + 2\ H_2O \Leftrightarrow Fe_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$ $\log K = -2,95$

$3Fe^{3+} + 4\ H_2O \Leftrightarrow Fe_3(OH)_2^{5+} + 4H^+$ $\log K = -6,30$

Les constantes d'équilibre des différentes réactions d'hydrolyse permettent de tracer le diagramme de solubilité du fer. Il apparaît qu'à p H voisin de la neutralité, la forme stable de Fe (III) est $Fe(OH)_3$ peu soluble (figure II.3).

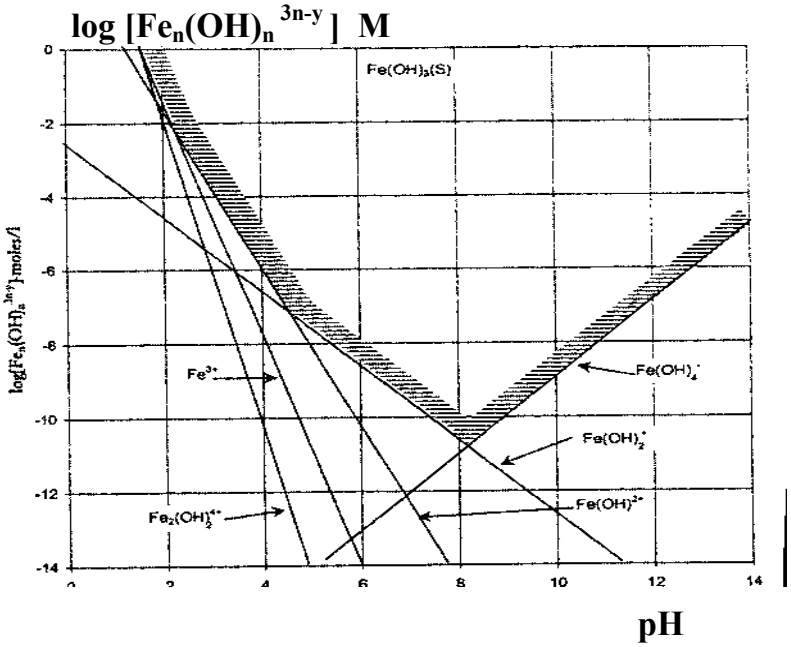


Figure II. 3. Diagramme de solubilité dans l'eau de $Fe(OH)_3$ amorphe à 298 K

II.1.1.1.2. Réduction du COT

La variation de l'efficacité d'élimination du carbone organique total en fonction du pH pour différentes concentrations en $FeCl_3$ est représentée sur la figure II.4.

On constate là encore que la meilleure efficacité est obtenue à une faible valeur du pH et à une dose de 30 mg/L. Cette observation rejoint celle faite par Adin et coll.(1998). Pour une dose faible (20 mg/L), l'efficacité est voisine de 40 % quel que soit le pH. De même lorsque le pH est voisin de 6.5, l'efficacité est voisine de 55 %.

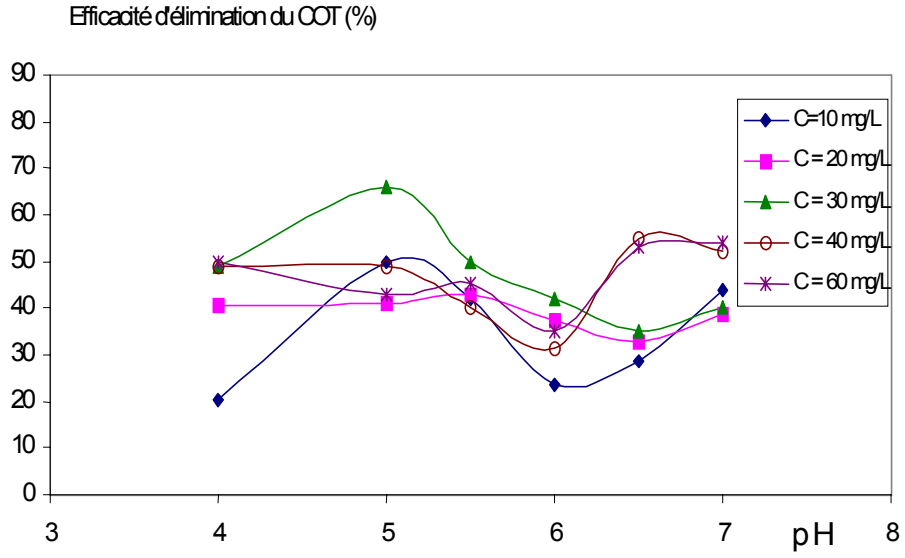


Figure II.4. Essais de Coagulation- décantation en jar test : Efficacité d'élimination du COT pour différentes conditions opératoires

Le tableau II.2 résume les conditions optimales de coagulation- décantation par rapport à la turbidité et au carbone organique total.

Tableau II.2. Résultats de la coagulation

pH_0 = 7.7

Doses Optimales en $FeCl_3$ (mg/L)	pH Optimal	Valeur résiduelle de la turbidité (NTU)	Elimination Turbidité (%)	Elimination COT (%)	Valeur résiduelle du COT (mg/L)
30	5	0.30	87	66	3
40	6.5	0.47	80	55	4

En fonction de ces résultats, deux conditions optimales ont été choisies pour réaliser les essais d'ultrafiltration et de nanofiltration à pH = 5 avec une concentration en $FeCl_3$ égale à 30 mg/L ; pH = 6.5 avec une concentration en $FeCl_3$ égale à 40 mg/L correspondant à la plus forte élimination du carbone organique total.

L'analyse de différents rendements d'élimination du carbone organique total nous a permis de repérer dans le plan concentration en chlorure ferrique en fonction du pH, les points d'iso-efficacité.

La figure II.5. représentant le domaine d'élimination de la matière organique nous a révélé que la coagulation dépend fortement du pH qui est compris entre 4.5 et 7 ainsi que de la dose du coagulant. Les valeurs du pH représentées sur la figure II.5 et II.6. sont mesurées avant l'injection de coagulant sous atmosphère ambiante.

Ces résultats ne sont pas aussi clairs que ceux obtenus par Jiang (1997) sur des matières humiques ajoutées en suspension dans l'eau.

Le domaine d'élimination du carbone organique total(50-70%) est intéressante car il correspond à une élimination importante du carbone organique total.

Un résultat important est la possibilité d'obtenir une bonne efficacité d'élimination du carbone organique total à un pH proche de la neutralité (6,5 –7) et à une dose relativement faible (40 mg/L).

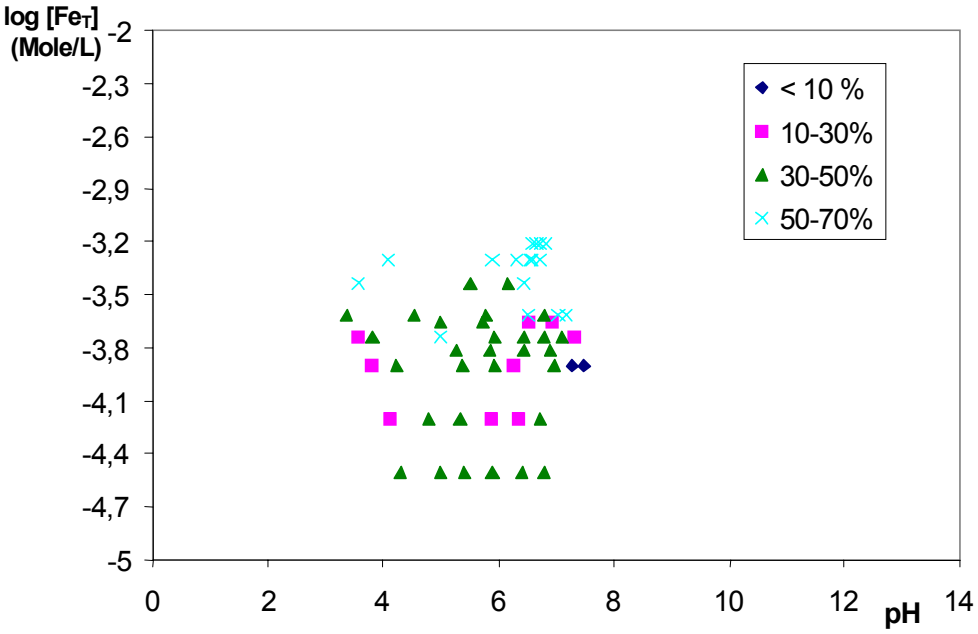


Figure II. 5. Domaine d'élimination de la matière organique (COT)

Aux faibles dosages en coagulant, dans une large zone de pH (entre 4.5 et 7), nous constatons une efficacité d'élimination de la matière organique comprise entre 30–50 %.

De même, nous avons pu déduire l'évolution de la turbidité résiduelle en fonction du pH pour différentes concentrations de $FeCl_3$ comme le montre la figure II. 6. Nous avons obtenu des flocs pour des concentrations de $FeCl_3$ de 30 et 40 mg/L avec des valeurs de pH respectives de 5 et 6.5. Ce résultat confirme probablement la zone d'élimination de la matière organique (50 –70 %). A faibles doses de coagulant, l'efficacité d'élimination de la turbidité est significative, elle est de l'ordre de 20- 40 %.

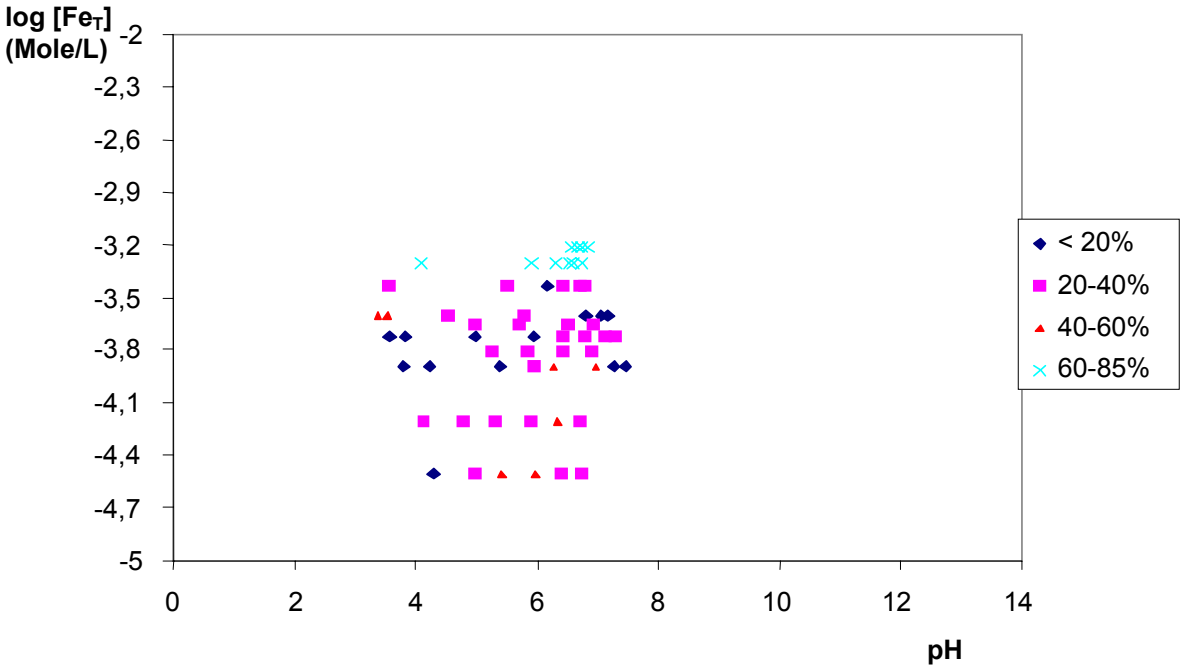


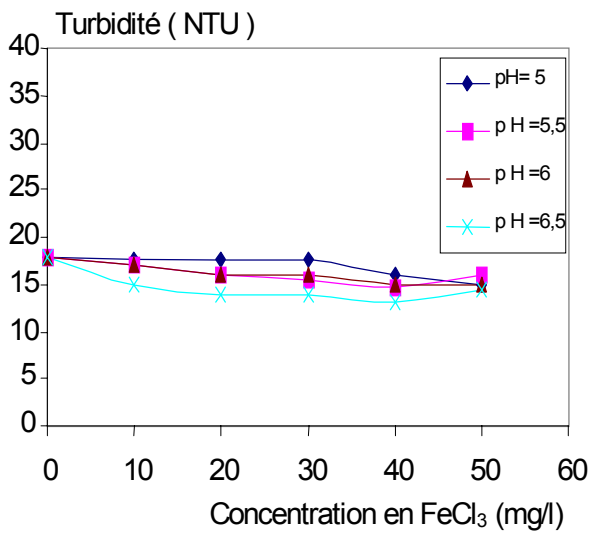
Figure II. 6. Domaine d'élimination de la turbidité

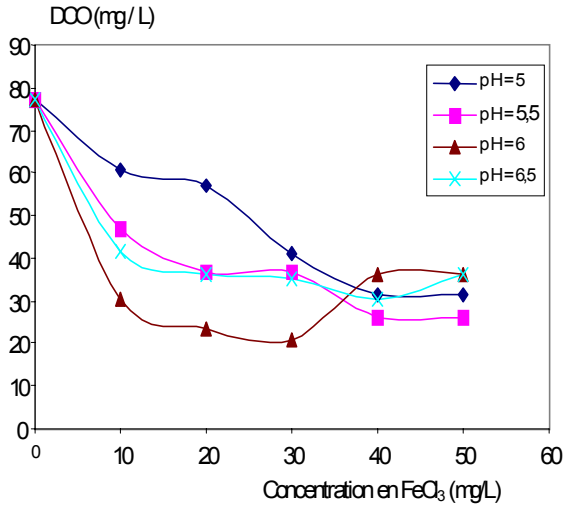
En référence au diagramme de solubilité de $Fe(OH)_3$ amorphe à 25°C (figure II.3) où nous observons que toute cette zone se situe au niveau de la stabilité de l'hydroxyde et aux valeurs du pH voisines de la neutralité, nous observons une meilleure efficacité de la turbidité pour de fortes doses en coagulant.

II.1.1.2. Détermination des conditions optimales de la coagulation sur l'effluent secondaire de la ville de Staouéli

II.1.1.2.1. Réduction de la turbidité et de la DCO

Les évolutions de la turbidité et de la DCO résiduelles en fonction du pH pour différentes concentrations en $FeCl_3$ sont représentées sur la figure II. 7.





(II.7. a) **(II.7. b)**

Figure II.7. Essais de coagulation- décantation en jar test : Valeurs résiduelles de la turbidité (**II. 7a**) et de la DCO (**II. 7 b**) pour différentes conditions opératoires

La variation de la turbidité minimale est relativement peu sensible à la valeur du pH, et à la dose de coagulant. Par contre l'élimination de la DCO est beaucoup plus sensible surtout pour de faibles doses de coagulant.

Ainsi une bonne efficacité d'élimination de la DCO (70 %) peut être obtenue avec un dosage de 20 mg/L de coagulant à pH 6.

A pH 6,5 l'efficacité reste inférieure à 70 % pour des doses plus élevées.

Interprétation

La coagulation permet l'agrégation des matières organiques de haute masse moléculaire. A faibles pH et concentration en coagulant, la coagulation fait intervenir des complexes formés par des polymères métalliques. Les flocs formés sont dans ce cas plus petits et plus denses. A pH et doses plus élevées, l'adsorption des matières organiques sur le précipité serait prépondérante et les flocs formés seraient plus hydratés et plus résistants d'après Guigi (2000) .

II.1.2. Comparaison entre les effluents secondaires de Toulouse et ceux de Staouéli en utilisant le procédé coagulation/ décantation

Le tableau II. 3 donne la comparaison des caractéristiques entre les 2 effluents secondaires.

Tableau II.3. Comparaison des caractéristiques entre les 2 effluents secondaires

Origine de l'effluent	Toulouse	Staouéli
Dose optimale en $FeCl_3$ (mg/L)	30	40
Valeur initiale de la turbidité (NTU)	2.35	18
Valeur finale de la turbidité (NTU)	0.30	14
Valeur initiale de la DCO (mg/L)	-	77
Valeur finale de la DCO (mg/L)	-	20
Valeur initiale du COT (mg/L)	9	-
Valeur finale du COT (mg/L)	3	-

Nous constatons une élimination de la turbidité de 87 % pour l'effluent de Toulouse, alors que, pour celui de Staouéli, elle n'est que de 22 %.

II.1.3. Couplage par Traitement Coagulation – Décantation- Ultrafiltration

Un des intérêts du couplage coagulation séparation membranaire est la possibilité de travailler à des doses de réactifs différents et si possible inférieure à la dose optimale.

II.1.3.1. Détermination des efficacités de traitement par couplage de la coagulation avec les procédés membranaires

II.1.3.1.1. Cas du couplage coagulation - microfiltration de l'effluent secondaire de la ville de Toulouse

Les efficacités d'élimination de la matière organique sont mesurées par absorption UV ($\lambda = 225$ nm).

La figure II.8. montre la variation de l'efficacité des différents procédés en fonction de la concentration en coagulant avec un effluent secondaire à pH = 6.

L'efficacité de la coagulation est fortement dépendante de la concentration en coagulant, elle passe de 15 à 53 % pour des concentrations de 10 à 100 mg /L en coagulant.

L'efficacité du couplage coagulation - microfiltration croit également, mais plus faiblement lorsque la dose de coagulant varie de 10 à 100 mg/ L.

On peut remarquer que la microfiltration est d'autant plus utile que la dose de coagulant est faible. Si la meilleure efficacité est obtenue pour un dosage de 100 mg/L (53 %) avec ou sans séparation par membrane, le couplage de la coagulation à 30 mg/L avec une microfiltration permet d'obtenir l'élimination de 40 % de la matière organique (avec un coût de fonctionnement et une production de boues plus faibles).

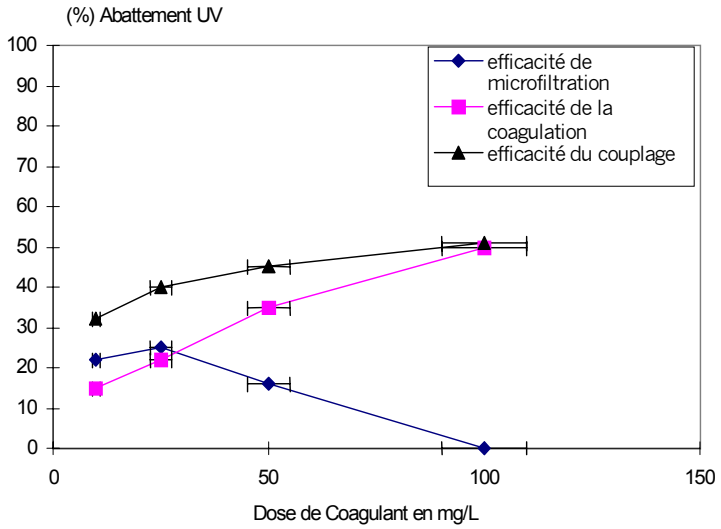


Figure II.8. Evolution des efficacités d'abattement UV en fonction de la concentration en coagulant à 225 nm (MEMBRANE MF : SARTORIUS 0.2 µm)

II.1.3.1.2. Cas du couplage coagulation - ultrafiltration

Un comportement analogue est observé lorsque la membrane de microfiltration est remplacée par une membrane d'ultrafiltration.

La figure II. 9. montre l'évolution de l'efficacité en fonction de la concentration en coagulant. Par rapport à la microfiltration, on constate un gain d'efficacité mais qui n'est pas très important (5 à 10 %). Ceci prouve qu'il existe une fraction importante de petites molécules organiques qui échappent à la coagulation et qui ne sont pas retenues par les membranes d'ultrafiltration que de microfiltration.

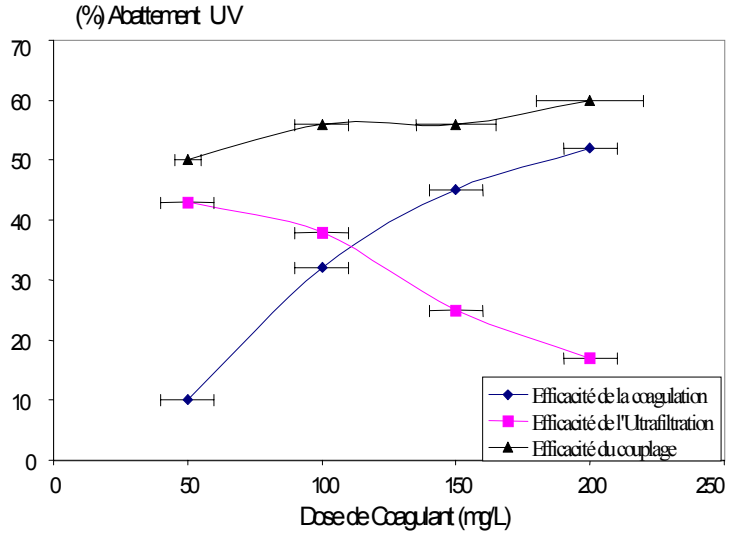


Figure II.9. Evolution des efficacités d'abattement UV en fonction de la dose de coagulant (Membrane UF IRIS 3042 -50 KDa) à pH = 6

II.1.3.1.3. Cas du couplage coagulation - nanofiltration

Un essai a été réalisé pour une dose de 30 mg/L de $FeCl_3$ avec la membrane DESAL 5 sous une pression transmembranaire $\Delta P = 6$ bars.

Dans ce cas le COT résiduel après coagulation (9.7 mg/L) est réduit de plus de 50 % (4.4 mg/L) avec la membrane de nanofiltration.

L'évolution de l'efficacité d'élimination du carbone organique total (COT) en fonction du temps est représentée sur la figure II.10 caractérisée par un palier avec un rendement d'élimination du carbone organique total de 54 %.

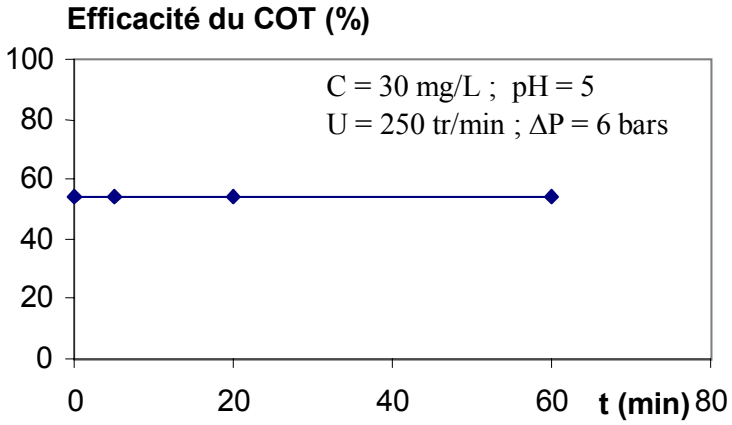


Figure II.10. Evolution de l'efficacité d'élimination du COT en fonction du temps Pour $\Delta P = 6$ bars

II.1.3.1.4. Evolution du Carbone organique total résiduel pour les quatre procédés

La figure II.11. permet de comparer la qualité de l'eau obtenue pour les différents procédés testés. Le meilleur résultat correspond au couplage de la coagulation / nanofiltration. Nous notons que la pollution organique présente dans le surnageant nanofiltré est principalement du type dissoute. La membrane de nanofiltration ne retient pas les molécules dont les poids moléculaires sont inférieurs à 150 Da. Le COT après la nanofiltration est de 4.4 mg/L, un traitement complémentaire est à envisager.

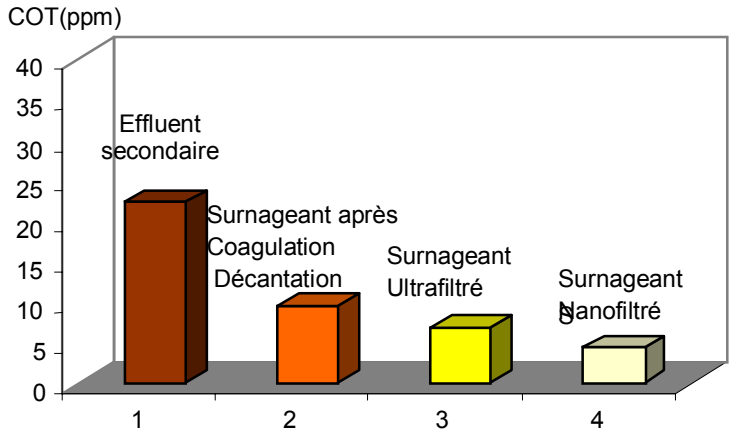


Figure II.11. Evolution du Carbone Organique Total résiduel en fonction du procédé

II.1.3.2. Evolution du flux de perméat

II.1.3.2.1. Couplage de la coagulation – UF

L'évolution du flux de perméat en fonction du temps pour une vitesse de rotation U = 250 tr/ mn pour les différentes pressions transmembranaires variant de 0.2 bar jusqu'à 2 bars est représenté sur la figure II.12.

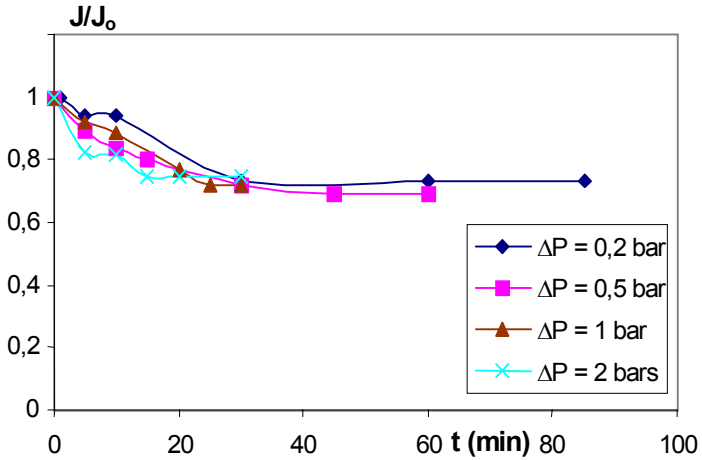


Figure II.12. Evolution du rapport flux de perméat/flux de perméat initial en fonction du temps à U = 250 tr/min pour la membrane IRIS 3042 50 KD

Plus la pression transmembranaire est importante, plus la chute initiale de flux est importante. Toute fois en valeur relative, cette différence est peu sensible.

On peut également noter sur la figure II.13, que malgré une variation importante du facteur de concentration volumique (FCV), la stabilisation du flux est presque parfaite.

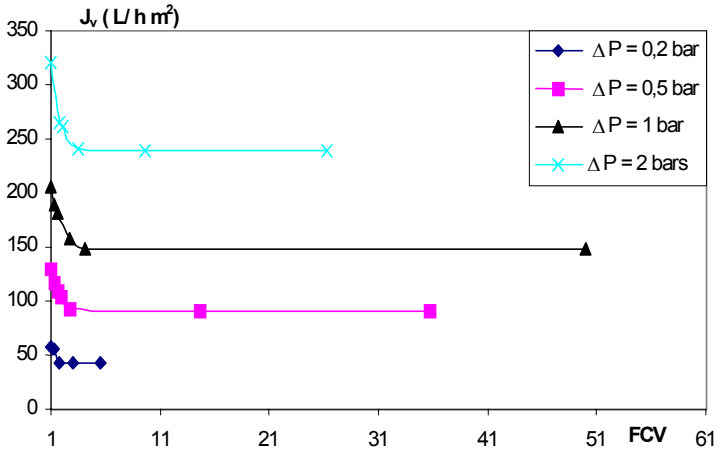


Figure II.13. Evolution du flux de perméat en fonction du facteur de concentration volumique à U =250 tr/min pour la membrane IRIS 3042-50 KDa

L'évolution du flux de perméat stabilisé en fonction de la pression transmembranaire pour les différentes vitesses de rotation variant de U= 250 tr/ min à 1000 tr/min est représentée par la figure II.13.

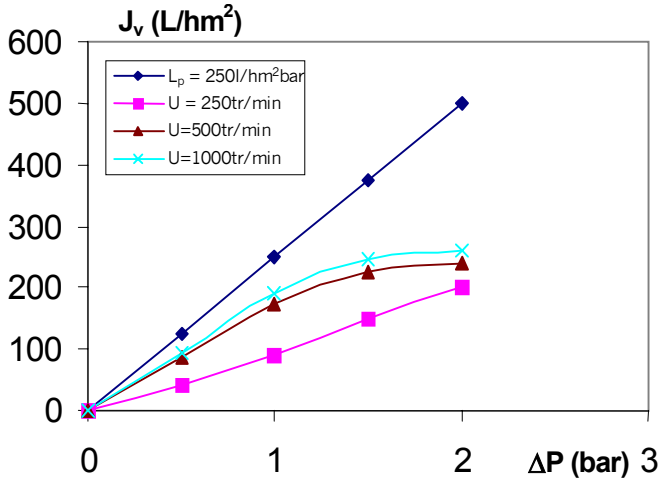


Figure II.14. Evolution du flux de perméat limite en fonction de la pression transmembranaire pour la membrane IRIS 3042 50 KDa (50.10^3 g/mole)

Sur la figure II.14, on observe en fait deux phénomènes:

- la pente à l'origine n'est pas égale à la pente observée lors de l'essai à l'eau distillée. Ceci est lié à des phénomènes d'adsorption qui se produisent dés le contact de la membrane avec l'eau à traiter.
- un écart à la linéarité au delà d'une pression qui est de l'ordre d'1 bar (sauf pour la courbe correspondant à la vitesse de rotation la plus faible). Ceci pourrait indiquer des mécanismes de filtration différents selon la vitesse de rotation de la pâle.

La variation de la vitesse de la pâle entre 500 tr/min et 1000 tr/min a peu d'effet sur le flux de filtrat. Par contre entre 250 et 500 tr/min il y a une grande différence.

On peut en conclure que pour une vitesse de rotation supérieure à 500 tr/min, il existe un flux ″pseudo- critique″ de l'ordre de 200 L/hm^2 atteint sous une pression transmembranaire d'un bar.

Par contre, avec une vitesse de rotation de 250 tr/min, les résultats obtenus sont analogues à ceux que l'on obtiendrait si une membrane dynamique se formait: la perméabilité de la membrane est réduite mais elle est moins sensible au colmatage.

II.1.3.2.2. Couplage de la coagulation- nanofiltration d'un effluent secondaire

L'évolution du flux de perméat en fonction du temps est représentée sur la figure II. 15. Le flux à l'instant initial 83 L/ hm^2 chute pour atteindre au bout d'une heure, la valeur de 60 L/hm^2 sous les conditions opératoires suivantes : une pression transmembranaire ΔP = 6 bars, une vitesse de rotation U = 250 tr/min, pH =5.

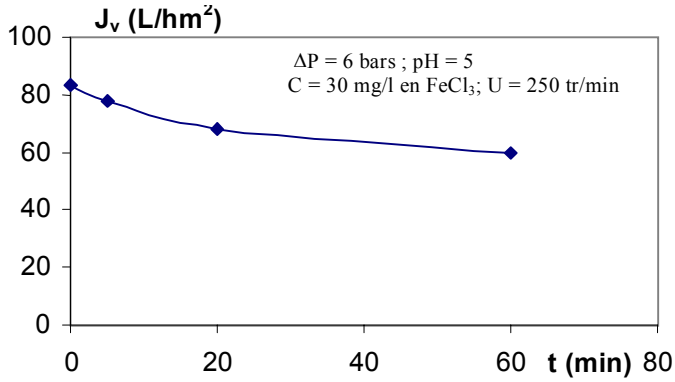


Figure II.15. Evolution du flux de perméat en fonction du temps pour la membrane de nanofiltration Desal 5

L'influence de la dose de coagulant sur le flux de perméat a été étudiée comme le montre la figure II.16. Pour une dose de 30 mg/L en $FeCl_3$, le flux de perméat limite est plus important que pour 40 mg/L à pH =5.

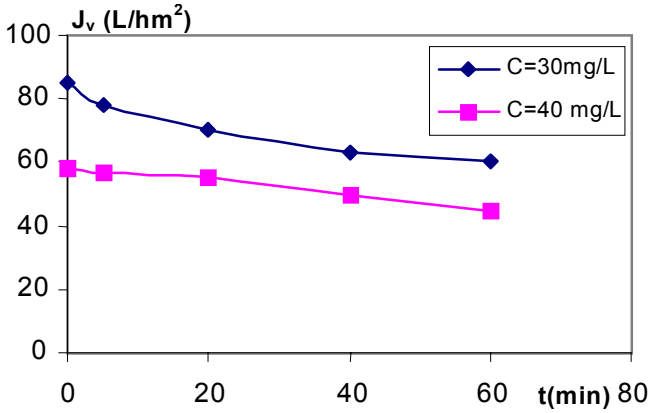


Figure II.16. Evolution du flux de perméat en fonction du temps pour différentes concentrations en coagulant $FeCl_3$ à U = 500 tr/min

La figure II.17. donne l'évolution du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire en comparant les valeurs obtenues en présence de coagulant à C= 40 mg/L en $FeCl_3$ avec le flux à l'eau distillée de la membrane de nanofiltration à pH =5.

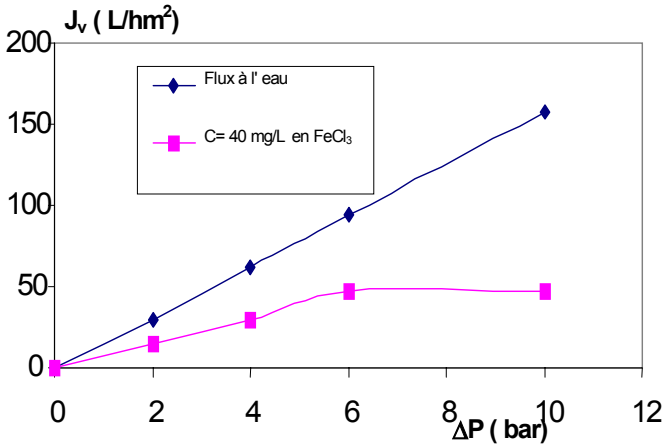


Figure II.17. Evolution du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire pour une concentration en coagulant $FeCl_3$ à U = 500 tr/min

D'après la figure, nous constatons que la pression transmembranaire optimale est bien égale à ΔP = 6 bars. En effet, pour des pressions transmembranaires ΔP = 6 ou 10 bars, le flux de perméat limite est pratiquement le même après 30 minutes de nanofiltration (Figure II.18) à C= 30 mg/ L en coagulant.

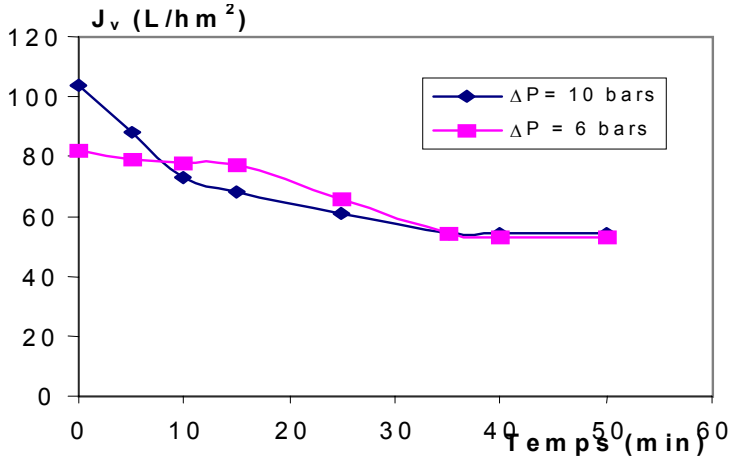


Figure II.18. Evolution du flux de perméat en fonction du temps pour différentes pressions transmembranaires (Coagualtion + nanofiltration) à C= 30 mg/ L en $FeCl_3$

II.1.4. Conclusion

Nous avons déterminé les conditions optimales du traitement tertiaire par coagulation décantation d'un effluent secondaire. Les tests de filtration sur membranes ont montré que les molécules organiques présentes dans le surnageant sont faiblement retenues par une membrane d'ultrafiltration et partiellement retenues par une membrane de nanofiltration.

II.2. COUPLAGE DE LA COAGULATION- MICRO-ULTRAFILTRATION D'UN EFFLUENT SECONDAIRE EN FILTRATION TANGENTIELLE

Dans cette deuxième partie du chapitre, nous nous intéressons à la coagulation directe sur membrane en filtration tangentielle en suivant la qualité de l'eau produite et les performances obtenues en filtration en fonction des conditions opératoires pour la membrane M5 (Carbosep) de seuil de coupure de 10 000 Daltons et la membrane de microfiltration M14 (0.1 μm).

Lors de chaque étude expérimentale, une dose de coagulant est ajoutée dans le bac d'alimentation, cette dose varie entre 10 et 60 mg/L à différentes valeurs de pH comprises entre (5-7 unités). La pompe de circulation est mise en route et fonctionne pendant 15 minutes avec la vanne de perméat fermée. Cette vanne est alors ouverte et l'essai de filtration commence, sans recyclage du perméat, donc avec une augmentation progressive du facteur de concentration volumique. Les mesures effectuées sur le perméat sont les suivantes: pH, turbidité et demande chimique en oxygène.

Les conditions opératoires sont les suivantes: pression transmembranaire ΔP = 1 bar, vitesse de recirculation U = 3 m/s, température 298 K. Le temps de filtration est de 200 minutes pour la membrane M5 et 120 minutes pour la membrane M14, avec un nombre de Reynolds Re = 18000 (régime turbulent).

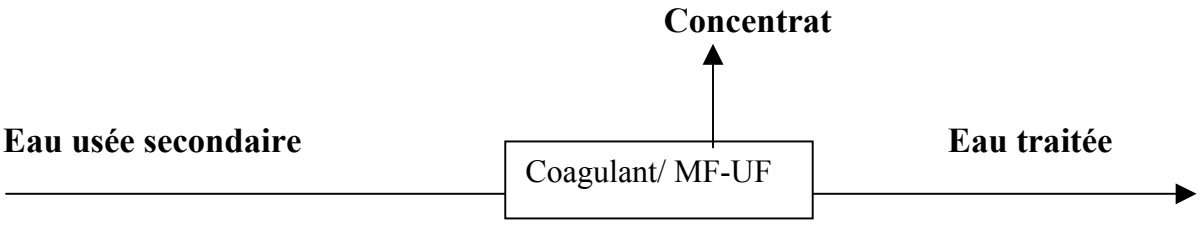


Figure II.19. Schéma de filière de traitement n° 2

L'évolution du flux de perméat et de la turbidité sont considérés en fonction de la concentration en $FeCl_3$ pour différentes valeurs du pH, ainsi que l'influence de la dose de coagulant sur le flux de perméat. Les performances coagulation - microfiltration ont été aussi considérées pour une membrane M14 (0,1 μm).

II.2.1 Caractérisation de l'effluent secondaire

Les essais ont été réalisés avec un effluent secondaire de la station d'épuration de Staouéli (ALGERIE) dont les caractéristiques moyennes sont données dans le tableau II.4.

Tableau II.4. Caractéristiques de l'effluent secondaire de la STEP de la ville de Staouéli (ALGERIE)

Paramètres	Effluent secondaire
Température (°C)	**18** (17-19)
pH	**7.45** (7.1-7.8)
Turbidité (NTU)	**18** (16-20)
MES (mg/L)	**35** (32-38)
DBO_5 (mg/L)	**30** (27-33)
DCO (mg/L)	**77** (64-90)
Conductivité (µS/cm)	**1350** (1300-1400)

De nombreuses techniques ont été développées pour caractériser les différentes fractions de particules dans les eaux.

Sur la base de la valeur de la demande chimique en oxygène, nous nous sommes intéressés à l'extraction de la matière organique contenue dans l'effluent secondaire en vue de l'analyser par chromatographie.

Nous avons aussi caractérisé l'échantillon par spectrophotométrie infrarouge et U.V./ V et par fluorescence X.

II.2.1.1. Chromatographie en phase gazeuse

Le chromatogramme de l'échantillon injecté après extraction à l'hexane est donné ci-dessous (figure II.20) :

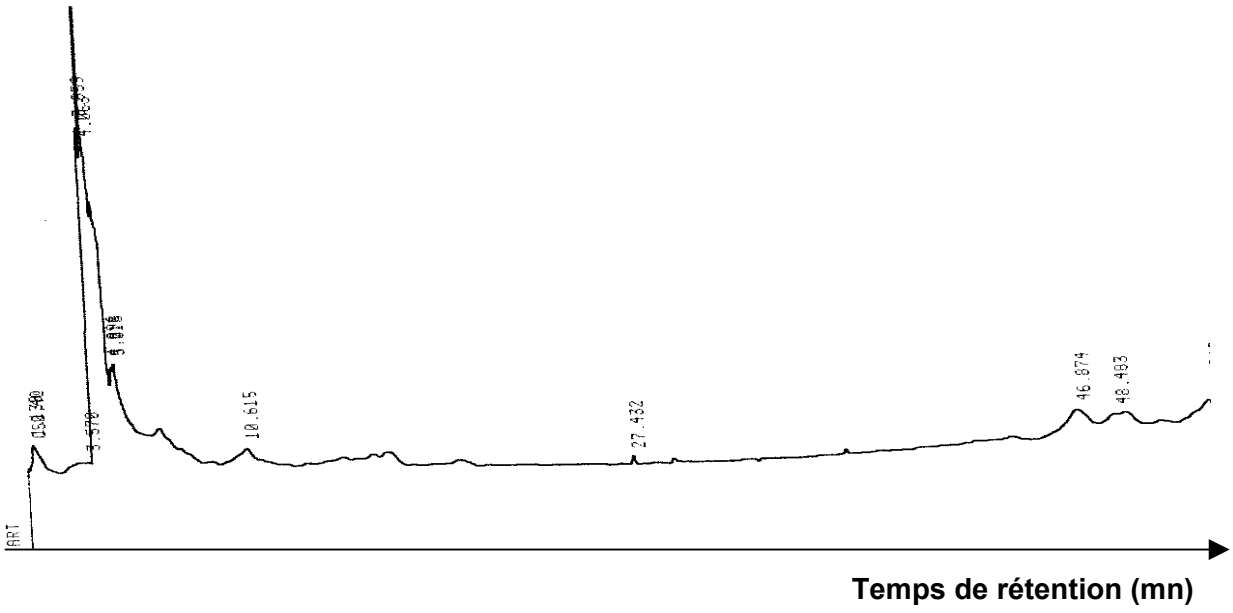


Figure II.20. Chromatogramme de l'extrait de l'effluent secondaire

Ce chromatogramme montre qu'il y a absence totale de pesticides dans l'extrait de l'effluent secondaire. Pour un temps de rétention de 4.06 min apparaît un grand pic qui correspond à l'hexane. Vu le caractère hydrophobe des pesticides démontré par Boussahel et coll. (2003), ces derniers sont probablement adsorbés sur les boues (lors du traitement biologique). Des études faites par ces derniers ont montré lors d'analyses effectuées sur des échantillons d'eau de puits de la région de Staouéli, la présence de pesticides organochlorées (lindane, heptochlore, 2,4 et 4,4 DDT, 2,4 et 4.4 DDE) et de pesticides organophosporés (diazinon et méthyl parathion).

II.2.1.2. Spectroscopie d'absorption UV - Visible

Détermination de la longueur d'onde maximale d'absorbance de la matière organique

On fait un balayage dans le domaine d'U.V./V pour les longueurs d'onde représentées dans le tableau II.5, avec un spectrophotomètre de type UNICAM SP8-400 UV- Visible à double faisceau

Tableau II.5. Variation de l'absorbance de l'effluent secondaire en fonction de la longueur d'onde

Longueur d'onde λ (nm)	Absorbance
190	2.33775
200	2.9082
212	3.36756
220	3.11058
230	1.27786
240	0.48105
280	0.2513
300	0.19323
400	0.06707
500	0.03893
600	0.02535
700	0.01913
800	0.01889
900	0.01332
1000	0.01167
1100	0.01028

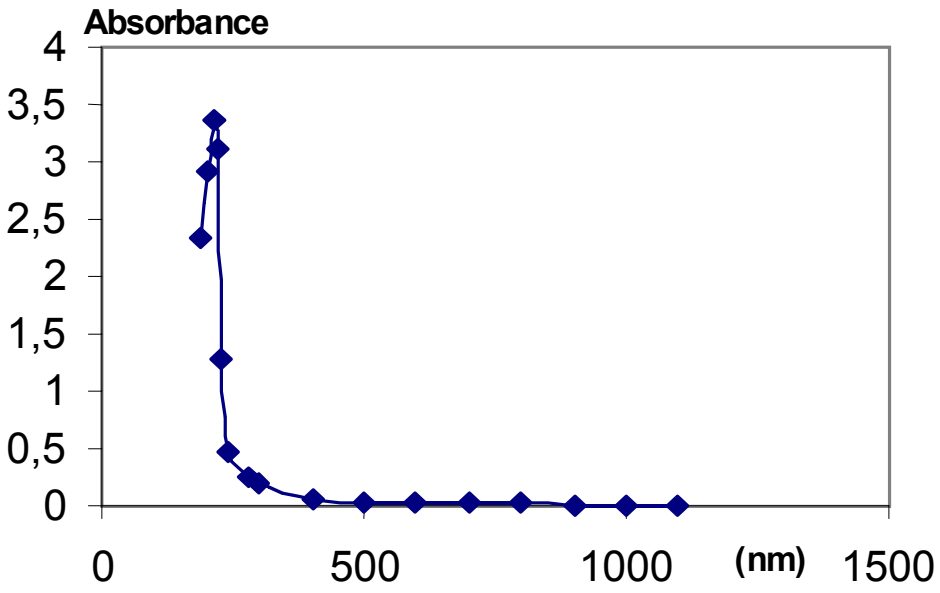


Figure II. 21. Spectre d'absorption UV / V de l'eau usée secondaire de Staouéli

Nous constatons que pour la longueur d'onde $\lambda = 212$ nm correspond au maximum d'absorbance.

II.2.1.3. Spectroscopie d'absorption Infra- rouge

Quatre bandes principales peuvent être attribuées aux structures prédominantes de la matière organique naturelle à savoir :

- 3400 cm^{-1} (groupement hydroxyle) ;
- 2900 cm^{-1} (groupement aliphatique) ;
- 1720 cm^{-1} (groupement carboxyle) ;
- et 1280-1030 cm^{-1} (groupement C-O, ester, éther).

Les analyses sont effectuées sur un appareil Infrarouge de marque Shimadzu.

Le spectre est donné par la figure suivante :

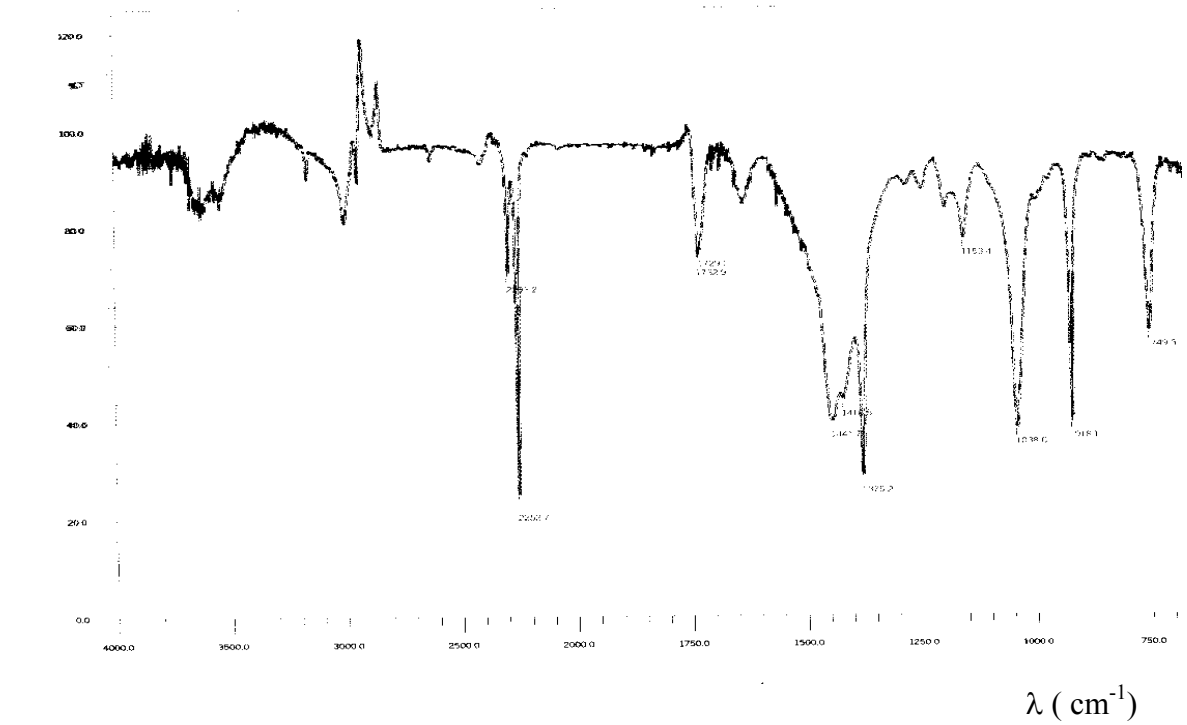


Figure II. 22. Spectre d'absorption I.R. de l'extrait de l'effluent secondaire de la STEP de Staouéli

A travers ce spectre, nous remarquons la présence de pics à :

- à 2293,2 cm^{-1} ; bande d'absorption due à la présence de l'acide carboxylique associé.
- à 1729 et 1732.9 cm^{-1} ; correspondant à la présence de groupements COOH.
- à 1441,7 ; bande d'absorption due aux groupements CH (hydrocarbure).
- à 1375,2 cm^{-1} ; bande d'absorption due aux groupements CH (alcane)
- à 1153,4 cm^{-1} correspondant à la présence de sulfates et silice.

Le spectre infra rouge, révèle la présence de groupements CH, COOH, sulfates et de la silice.

II.2.1.4. La fluorescence X

Les résultats sont illustrés dans le tableau II.6.

Tableau II. 6. Résultats de la fluorescence des rayons X sur l'effluent secondaire de la STEP de Staouéli du 03/11/03

Eléments	Concentrations en (mg/L)	Normes de Potabilité (OMS) (mg/L)
Ca^{2+}	131.30	100
Mg^{2+}	80.81	50
Na^{+}	228.22	-
K^{+}	21.04	-
Cl^{-}	160.00	200
SO_4^{--}	228.12	250
Fe^{++}	8.90	1
Si^{4+}	22.18	-
Al^{3+}	84.30	-
P^{5+}	51.64	-
Cu^{2+}	2.19	1.5
Zn^{2+}	17.90	15
Pb^{2+}	0	0.05
Ni^{++}	50.64	-
Ba^{2+}	12.20	-

Nous constatons des concentrations moyennes en sels et éléments minéraux par rapport aux normes de l'eau potable. Les traitements primaire et secondaire ont permis l'élimination d'une grande partie des éléments minéraux présents dans une eau. La conductivité de l'eau usée secondaire est de 1350 µS/ cm proche de celle d'une eau de surface (barrage de KEDDARA) qui est de 1200 µS/ cm.

L'analyse a montré l'absence de pesticides que la DCO résiduelle peut être constituée de divers micro- polluants, traces de détergents, d'hydrocarbures, des traces de produits de dégradation biologique, de produits médicamenteux.

II.2.2. Etude préliminaire de la filtration sur membrane

Les conditions expérimentales sont: ΔP = 1 bar et U = 3 m/s. La figure II.23 montre les résultats d'un essai sur un effluent secondaire en absence de coagulant. On constate une chute rapide du flux de perméat. La valeur du flux initial est de 25 L/hm^2 décroît jusqu'à 17 L/hm^2, soit un taux de diminution de 32 %. L'état quasi-stationnaire est atteint dés les 30 premières minutes.

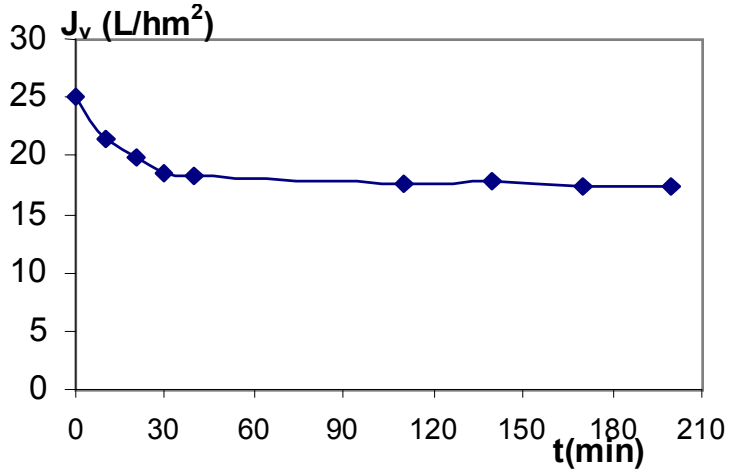


Figure II.23. Evolution du flux de perméat en fonction du temps (M5) (Ultrafiltration directe)

II.2.3. Performances Coagulation - Microfiltration M14

II.2.3.1. Evolution du flux de perméat en fonction du temps pour différentes vitesses de recirculation en microfiltration seule

En reprenant une série d'essais identiques avec la membrane de microfiltration, à une vitesse de circulation U= 3 m/s, nous avons constaté que si le flux initial était plus important qu'avec la membrane d'ultrafiltration, le flux stabilisé était pratiquement identique et parfois plus faible. En augmentant la vitesse de circulation de (3 à 5 m/s) il y a bien une augmentation du flux initial mais au palier les valeurs obtenues sont peu différentes comme le montre la figure II.24.

Nous avons donc poursuivi les études de microfiltration dans les mêmes conditions hydrauliques que les essais d'ultrafiltration, soit ΔP = 1 bar et T = 298 K.

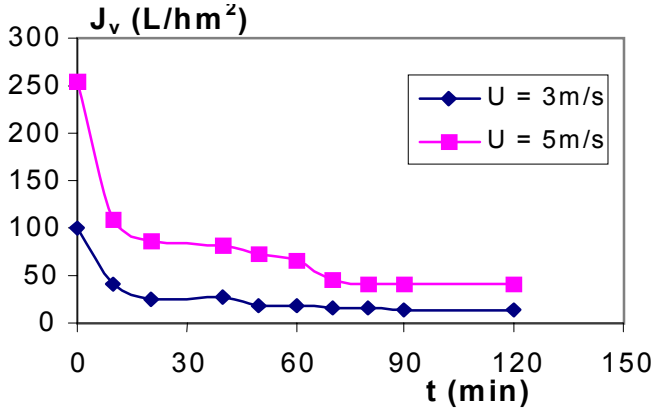


Figure II.24. Evolution du flux de perméat en fonction du temps pour différentes vitesses de recirculation en microfiltration seule (M14)

Après 1 h 30 min de temps de fonctionnement, les valeurs du flux de perméat sont presque identiques

II.2.3.2. Influence de la dose de coagulant sur le flux de perméat

L'ajout de coagulant a un effet très marqué sur le flux de filtrat stabilisé; il passe de 14 L/hm^2 sans coagulant, à 190 L/hm^2 en présence de coagulant (figure II.25).

En effet, la coagulation des matières colloïdales suivie de la formation de flocs entraîne une séparation qui favorise le transfert d'un effluent débarrassé de particules colmatantes

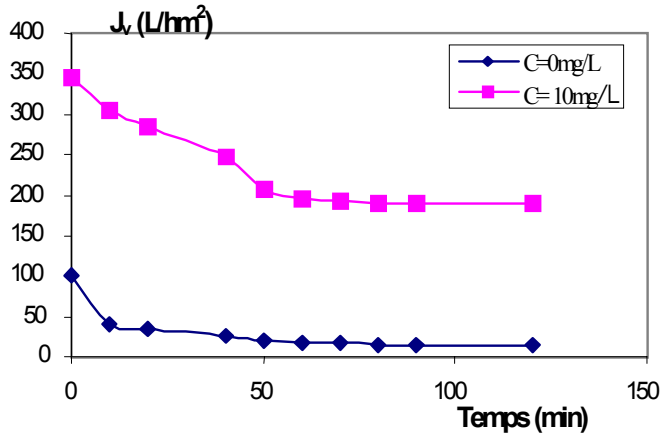


Figure II.25. Evolution du flux de perméat avec ou sans coagulant en fonction du temps de microfiltration, Δ P = 1 bar, U = 3 m/s, pH =7, (M14)

Pendant ces essais, le facteur de concentration volumique a été relativement faible (figure **II.26**) et n'a pas eu d'influence notable sur la stabilité du flux.

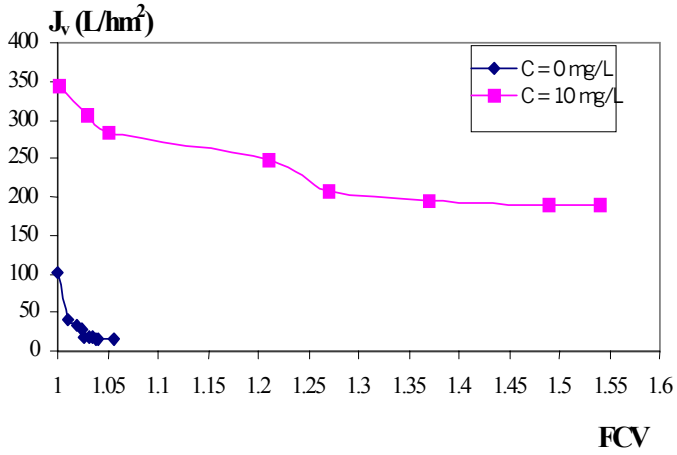


Figure II.26. Evolution du flux de perméat en fonction du facteur de concentration volumique à pH = 7

II. 2.3.3. Evolution de la turbidité en fonction du temps

En absence de coagulant, la turbidité est passée de 18 à 3.9 NTU, soit un taux de réduction de 78.33 %. Par contre, l'ajout de coagulant (10 mg/L) seulement) a donné un taux de réduction de 90 % en passant de 18 NTU à 1.8 NTU, prouvant une fois de plus l'intérêt du couplage (figure II. 27).

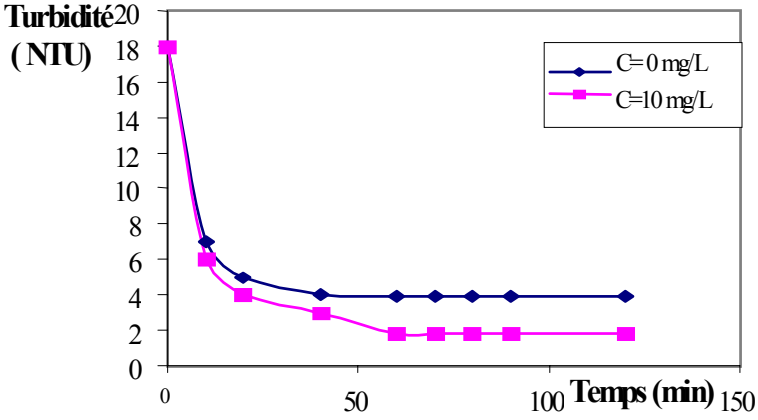


Figure II.27. Evolution de la turbidité avec ou sans coagulant en fonction du temps de microfiltration ΔP = 1 bar, U = 3 m/s

II.2.4. Performances Coagulation - Ultrafiltration

Dans le contexte d'un procédé de couplage coagulation/ ultrafiltration, les deux critères à prendre en compte sont l'élimination de la matière organique et l'amélioration du flux de perméat.

Dans la littérature, de nombreuses publications sont consacrées à l'impact de la membrane sur la qualité du perméat mais la détermination des conditions optimales de coagulation en traitement de coagulation/ séparation membranaire est rarement abordée.

II.2.4.1. Evolution du flux de perméat pour différentes valeurs du pH

En absence de coagulant et à pH = 7, le flux décroît de 25 L/hm^2 à une valeur stabilisée de 17 L/hm^2 après une heure de fonctionnement (figure II.23).
Nous constatons sur la figure II. 28 que le flux de perméat se stabilise à une valeur de 28 L/h.m^2 pour une dose de coagulant de 10 mg/L de $FeCl_3$, soit une augmentation de la valeur du flux de perméat de 39 % en présence de coagulant. Ceci est attribué à l'agglomération des particules et par conséquent à la formation de flocs plus gros à l'intérieur du bac d'alimentation: le dépôt éventuel à la paroi de la membrane serait donc plus perméable. Le flux critique (ou pseudo-critique) augmente également lorsque la dimension des particules augmente.

Les essais réalisés à pH 5 et 6 font apparaître une faible influence du pH. Compte tenu de la variabilité de la constitution des eaux usées, on peut considérer que ces résultats sont peu différents et que la dose optimale de coagulant se situe à 20 mg/L à pH = 6. Au cours de ces essais, le facteur de concentration a peu varié.

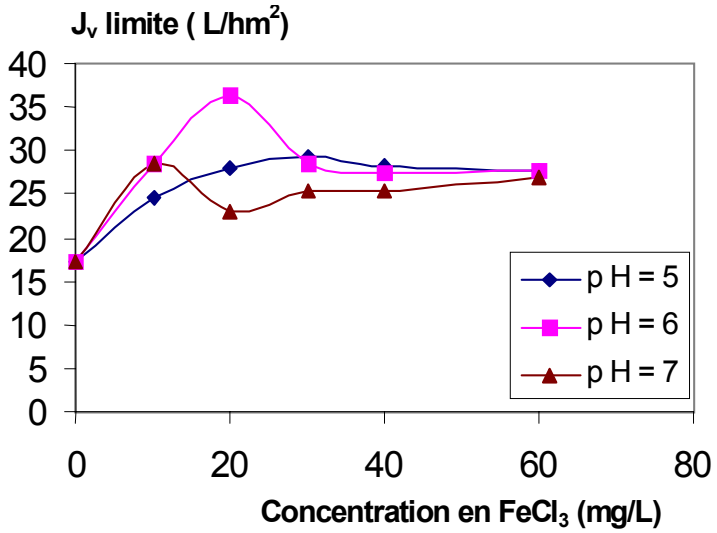


Figure II. 28. Evolution du flux de perméat limite en fonction de la concentration en $FeCl_3$ pour différentes valeurs du pH (ΔP = 1 bar, U= 3 m/s, M5)

Concernant l'intérêt d'un tel traitement en comparaison avec un procédé d'ultrafiltration directe, il apparaît que le couplage coagulation/ ultrafiltration a permis une réduction de la vitesse de colmatage de la membrane

Si nous faisons l'hypothèse que les variations de flux observées sont dues à la formation d'un dépôt à la membrane. Il est possible de calculer la résistance hydraulique de ce dépôt en utilisant les 2 équations suivantes :

$$R_T = R_m + R_d \qquad \textit{(Equation II.1)}$$

$$R = \frac{\Delta P}{\mu J} \quad \text{équation de DARCY} \qquad \textit{(Equation II.2)}$$

R_T : résistance totale au palier
R_m : résistance de la membrane propre d'après le flux à l'eau
R_d: résistance du dépôt à la membrane
Nous présentons les résultats à pH = 6

Tableau II.7. Valeurs des résistances pour la membrane M5

Résistance (m^{-1})	Membrane d'ultrafiltration M5
R_m	$6{,}9.10^{12}$
R_d(sans coagulant)	$15{,}8.10^{12}$
R_d (avec coagulant)	$6{,}9.10^{12}$

Nous constatons que la résistance hydraulique du dépôt en absence de coagulant est 2,3 fois plus importante que celle en présence du coagulant.

II.2.4.2. Evolution de la turbidité en fonction de la concentration en $FeCl_3$ pour différentes valeurs du pH

En absence de coagulant, la turbidité de l'eau filtrée est supérieure à 1,2 NTU, elle est de l'ordre de 0,5 NTU dans les conditions optimales de coagulation ce qui représente une amélioration très sensible de la qualité de l'eau.

La membrane d'ultrafiltration est de toute manière très efficace pour réduire la turbidité de l'effluent secondaire comme le montre la figure II.29.

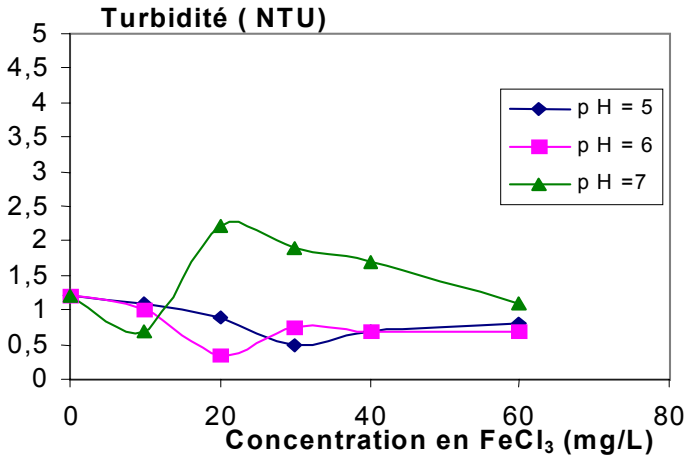


Figure II.29. Evolution de la turbidité en fonction de la concentration en coagulant pour différentes valeurs du pH en coagulation/ultrafiltration (M5)

Les conditions optimales précédentes sont confirmées par les valeurs de la turbidité.

II.2.4.3. Evolution de la demande chimique en oxygène en fonction de la concentration en $FeCl_3$ pour différentes valeurs du pH

En absence de coagulant, la DCO passe de 77 mg/L à 25 mg/L, soit un taux de réduction de 67 %. Par contre, en présence de coagulant ($FeCl_3$ = 40 mg/L), un taux de réduction de 84 % est obtenu avec une DCO finale de 12 mg/L.

Les résultats montrent que l'ajout du coagulant induit effectivement une élimination plus grande de la matière organique que ne le permet la membrane seule.

Cette amélioration de la qualité indique une modification des matières organiques : une fraction soluble ou colloïdale non retenue par la membrane, est maintenant retenue parce qu'elle a été coagulée.

Durant la coagulation, une complexation de la matière organique avec les cations métalliques ou une adsorption sur le précipité d'hydroxyde rend partiellement possible leur rejet par la membrane.

En définitive, le couplage a eu une fois de plus un effet bénéfique sur la réduction de la DCO.

Nous avons fait une étude comparative pour le calcul des résistances entre les deux membranes M5 et M14 (tableau ci – dessous).

Tableau II.8. Valeurs des résistances membranaires

Résistance (m^{-1})	Membrane de microfiltration M14	Membrane d'ultrafiltration M5
R_m	$7{,}2.10^{11}$	$6{,}9.10^{12}$
R_d (sans coagulant)	$2{,}5.10^{12}$	$15{,}8.10^{12}$
R_d (avec coagulant)	$1{,}9.10^{12}$	$6{,}9.10^{12}$

La résistance hydraulique du dépôt en présence du coagulant a nettement diminué de l'ordre de 56 % pour la membrane M5 et de 24 % pour la M14.

II.3. CONCLUSION

L'influence des conditions physico-chimiques de coagulation sur la qualité de l'eau produite par couplage avec la filtration membranaire, a été étudiée.

Nous constatons que le mécanisme de coagulation est celui de l'entraînement qui se produit pour des doses en coagulant plus fortes. Dans ce cas l'hydroxyde métallique précipite favorisant les collisions entre particules en suspension selon Edwards et Amirtharajah (1985).

De même, la présence d'un dépôt sur la membrane n'est pas forcément problématique, si la résistance supplémentaire induite par cette accumulation de particules est faible.

Nous avons pu déterminé les conditions optimales de la coagulation à pH = 5 avec une concentration en $FeCl_3$ égale à 30 mg/L et à pH = 6.5 avec une concentration en $FeCl_3$ égale à 40 mg/L en vue de poursuivre les essais d'ultrafiltration et de nanofiltration.

Le meilleur résultat est obtenu par couplage de la coagulation - nanofiltration avec une valeur du carbone organique total de 4.4 mg/L en filtration frontale.

L'amélioration des performances membranaires lors du prétraitement par coagulation s'explique souvent par l'augmentation de la taille des particules et par les modifications des interactions entre la membrane et le fluide. Les phénomènes qui interviennent restent complexes et différent en fonction des conditions opératoires. On peut supposer alors que les interactions entre la membrane et le fluide lors de la filtration seront modifiées.

L'un des enjeux de la maîtrise du colmatage des membranes est de pouvoir identifier quel est le phénomène prépondérant afin de pouvoir le contrôler. Une des principales limitations vient de l'adsorption des matières organiques à la membrane et à l'intérieur des pores. La coagulation destabilisant les colloïdes par complexation et/ ou par adsorption sur le précipité d'hydroxyde peut être une solution intéressante pour lutter contre cette adsorption et du colmatage des membranes.

Le régime d'écoulement (turbulent dans notre cas) limite l'accès des particules déstabilisées à la membrane.

La turbidité pour une eau ultrafiltrée est de 0.5 NTU, alors que pour celle d'une eau microfiltrée, elle est de l'ordre de 2 NTU : il y a donc manifestement une efficacité plus grande de la membrane d'ultrafiltration.

Chapitre III

Couplage de l'adsorption /filtration sur membrane dans le cas d'effluent secondaire

COUPLAGE DE L'ADSORPTION / FILTRATION SUR MEMBRANE DANS LE CAS D'EFFLUENT SECONDAIRE

III.1. ISOTHERMES D'ADSORPTION……...……...91

III.1.1. Cinétique d'adsorption ……...91
III.1.2. Isotherme d'adsorption……92
III.1.3. Modèle de Freundlich……..…92
III.1.4. Modèle de Langmuir……..93

III.2. TRAITEMENT PAR ULTRAFILTRATION COUPLE A L'ADSORPTION COMME PRETRAITEMENT ……....94

III.2.1.Evolution du flux de perméat en fonction du temps ……..94
III.2.2. Réduction de la demande chimique en oxygène……..95
III.2.3. Réduction de la turbidité……....96

III.3. PERFORMANCES DU COUPLAGE ADSORPTION - ULTRAFILTRATION ……..96

III.3.1. Evolution du flux de perméat en fonction du temps pour différentes concentrations du charbon actif en poudre……96
III.3.2. Réduction de la demande chimique en oxygène ……..98
III.3.3. Réduction de la turbidité……100
III.3.4. Influence du facteur de concentration volumique (FCV)……...101

III.4. CONCLUSION……102

III. COUPLAGE DE L'ADSORPTION / FILTRATION SUR MEMBRANE DANS LE CAS D'EFFLUENTS SECONDAIRES

Cette étude a été menée en vue du couplage de l'adsorption avec l'ultrafiltration. Les essais ont été réalisés avec l'effluent secondaire de la station d'épuration de Staouéli (ALGERIE) dont les caractéristiques moyennes sont données dans le tableau II. 4.

L'injection du charbon actif en poudre dans la boucle de circulation du traitement devrait permettre l'élimination d'une partie des matières organiques dissoutes et des micropolluants. La membrane devrait assurer une rétention totale des particules de charbon sur lesquelles sont adsorbées une partie des composés organiques.

Lors de la détermination des isothermes d'adsorption, la cinétique a également été étudiée dans la période qui précède l'équilibre (modèles de Freundlich et de Langmuir). Des essais de couplage adsorption – ultrafiltration ainsi qu'un essai d'ultrafiltration avec l'adsorption comme prétraitement ont été menés.

III.1. ISOTHERMES D'ADSORPTION

III.1.1. Cinétique d'adsorption

Nous avons suivi l'évolution de la concentration en DCO en fonction du temps après addition d'une concentration de charbon actif en poudre égale à 40 mg/L (après avoir fait des essais de jar test) (figure III.1) sur un effluent secondaire.

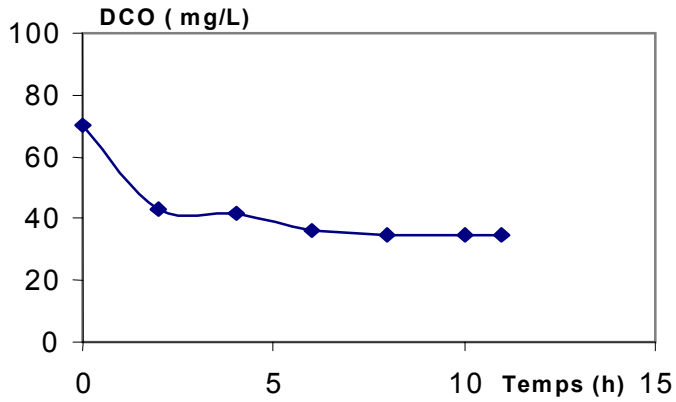


Figure III.1. Cinétique d'adsorption, Variation de la DCO en fonction du temps pour C = 40 mg/L de CAP dans l'effluent secondaire

L'étude de la cinétique a permis de constater que le temps nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption est de 6 heures avec un rendement d'élimination de la DCO de l'ordre de 50 %, soit une valeur résiduelle de 35 mg/L.

III.1.2. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été établis en observant un temps de contact de 6 heures.

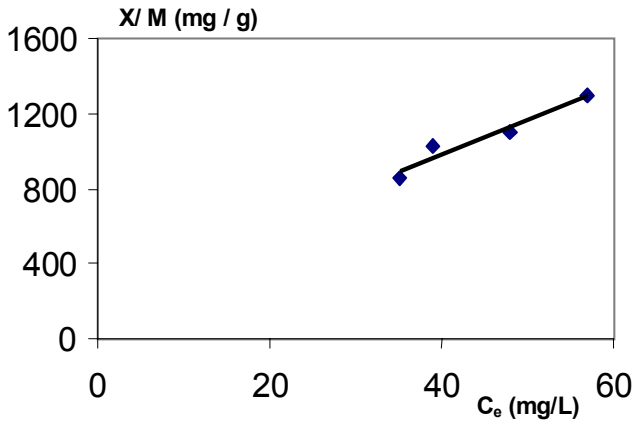


Figure III.2. Isotherme d'adsorption à t = 6 h

Ces résultats font apparaître une variation linéaire entre la quantité de la matière organique adsorbée et la concentration à l'équilibre en solution C_e (mg/L) selon la figure III. 2.

Ces isothermes ont été modélisés par les équations de Freundlich et de Langmuir, qui donnent la capacité d'adsorption à l'équilibre : X/ M (mg/g) en fonction de la concentration à l'équilibre en solution C_e (mg/L) selon respectivement :

$X/M = kC_e^{1/n}$ *(Equation III..1)* et $\frac{X}{M} = \frac{bC^*C_e}{1+bC_e}$ *(Equation III..2)*

Avec b: constante relative liée à l'énergie d'adsorption
C*: capacité maximale d'adsorption
k, 1/n : constantes

III.1.3. Modèle de Freundlich

La fonction Ln X/M= f (Ln Ce) est représentée sur la figure III. 3, selon la relation de Freundlich, $X/M = 20\ C_e$.

Cette relation implique une distribution d'énergie justifiable par l'hétérogénéité de la surface. Selon cette équation la quantité adsorbée croît à l'infini avec l'augmentation de la concentration.

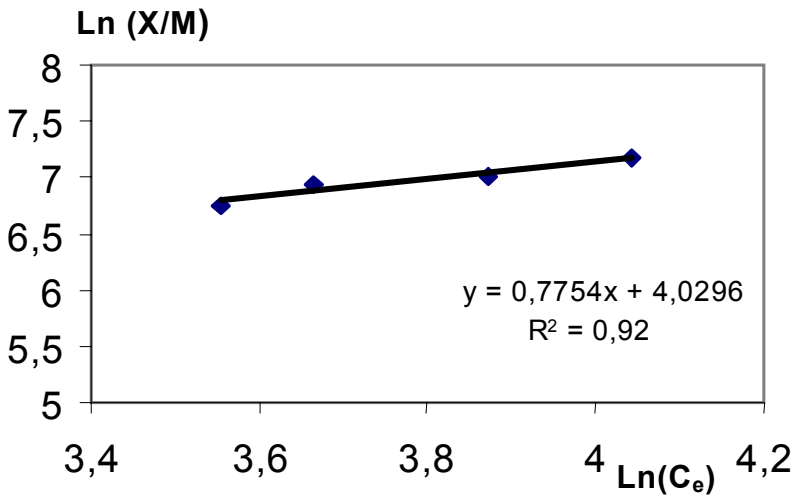


Figure III.3. Isotherme de Freundlich (T= 293 K)

III.1.4. Modèle de Langmuir

En portant M/X = f(1/C_e), nous obtenons une droite moyenne comme le montre la figure III. 4. La capacité maximale adsorbée par unité de masse de matériau, est donnée par le paramètre C* = 3300 mg/g avec la constante relative à l'énergie d'adsorption b= 0.031 l /g; et l'équation s'écrit comme suit:

$$\frac{X}{M} = \frac{0.031.3300C_e}{1+0.031C_e} \qquad \textit{(Equation III..3)}$$

L'isotherme obtenu à 293 K est conforme à celle du type I, de Langmuir relative à une adsorption selon une couche monomoléculaire complète. La surface spécifique est de 600 à 800 m^2 / g.

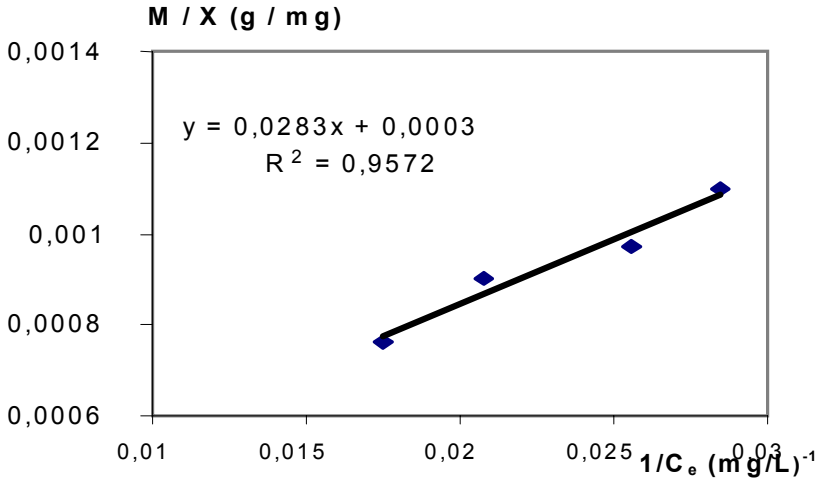


Figure III.4. Isotherme de Langmuir (T= 293 K)

L'isotherme qui représente le mieux l'adsorption est bien l'isotherme de Langmuir.

Conclusion

- Sur la cinétique : elle est lente donc nécessite un temps de contact important, d'où l'intérêt sans doute d'une filière décantation/ séparation membranaire qui permet un temps de contact dans le décanteur pendant 2 heures.

- Sur l'isotherme : nous constatons une capacité maximale d'adsorption de 3300 mg/g ; soit 3300 mg de DCO, qui correspondent approximativement à 100 litres d'eau traitée.

III. 2. TRAITEMENT PAR ULTRAFILTRATION COUPLE A L'ADSORPTION COMME PRETRAITEMENT

Un jar test conventionnel est appliqué pour l'étape adsorption- décantation et cela pour des doses variables en adsorbant (0-60 mg/L). Dans une série de bêchers, on agite rapidement à 250 tr/min pendant 1minute puis la vitesse d'agitation est ajustée à 60 tr/min pendant 15 minutes.

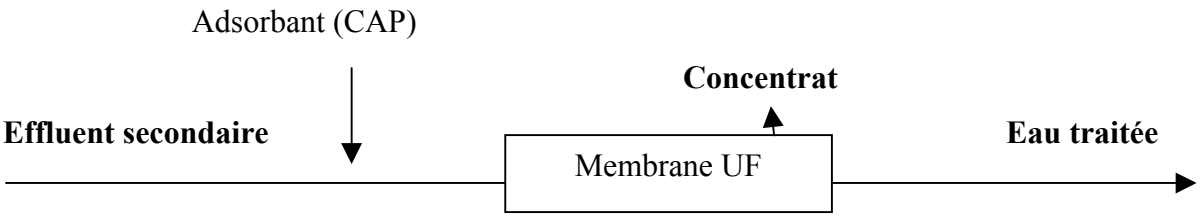


Figure III.5 Schéma 4 de filière de traitement

Après traitement par le charbon actif en poudre à une concentration de 40 mg/L et après décantation, le surnageant est transféré au bac d'alimentation pour entreprendre une ultrafiltration à U = 3 m/s et ΔP = 1 bar.

III.2.1. Evolution du flux de perméat en fonction du temps

La figure III. 6 montre que pour la membrane M2, la valeur initiale du flux de 88 L/hm^2 se stabilise aux environs de 72 L/hm^2, soit un taux de réduction de 17 %. Pour la membrane M5, la valeur initiale du flux de perméat est plus faible mais elle varie très peu au cours du temps.

Ceci montre que le charbon actif en poudre a permis une bonne adsorption des molécules qui sont à l'origine du colmatage des membranes d'ultrafiltration.

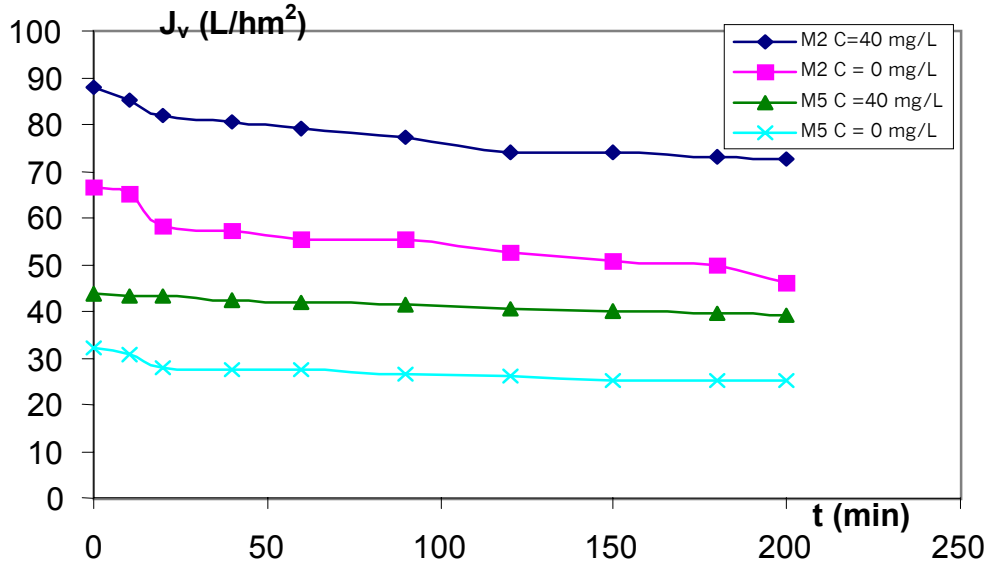


Figure III.6. Variation du flux de perméat en fonction du temps d'ultrafiltration pour les deux membranes M2 et M5 avec et sans adsorption sur CAP (effluent secondaire)

III.2.2. Réduction de la DCO

La figure III. 7 montre une réduction importante de la DCO, soit 95 % par rapport à la valeur initiale pour la membrane M5. De façon analogue pour la membrane M2, une variation décroissante avec une réduction de 88.5 % est obtenue, soit une valeur résiduelle de 3 mg/L pour la membrane M5 et de 8 mg/L pour la membrane M2.

Il y a donc une très bonne complémentarité entre le charbon actif capable de retenir certaines molécules et la membrane d'ultrafiltration capable de retenir les grosses molécules et les colloïdes.

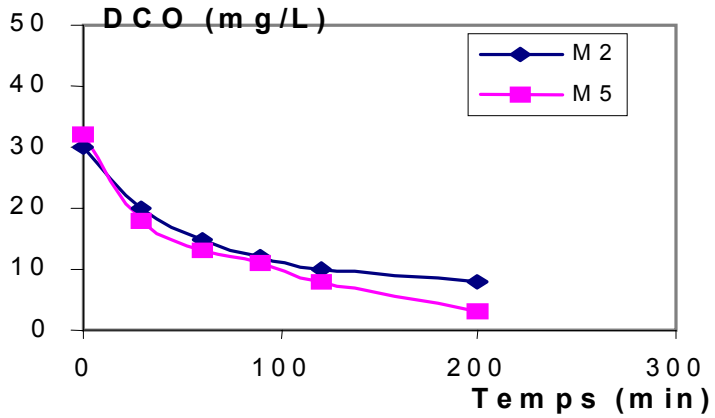


Figure III.7. Variation de la DCO en fonction du temps d'ultrafiltration pour les membranes M2 et M5 avec adsorption préalable sur C_{CAP}= 40 mg/L dans un effluent secondaire

III.2.3. Réduction de la turbidité

Nous observons une décroissance de la turbidité pour les deux membranes, la turbidité est très faible (< 0.1 NTU) dés les premiers instants de filtration dans le cas des deux membranes M2 et M5.

III. 3. PERFORMANCES DU COUPLAGE ADSORPTION - ULTRAFILTRATION

Lors de chaque essai expérimental, une dose variable d'adsorbant est ajoutée dans le bac d'alimentation. La pompe de circulation est mise en route et fonctionne pendant 15 minutes avec la vanne de perméat fermée. Cette dernière est alors ouverte et l'essai de filtration commence, sans recyclage du perméat.

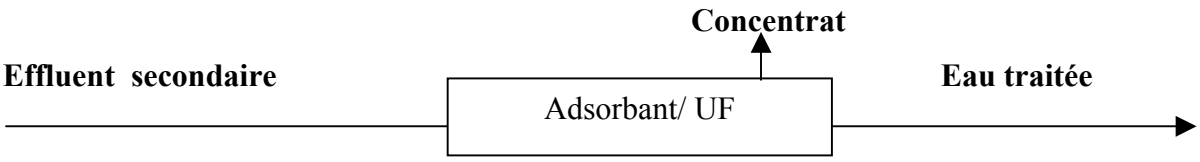


Figure III.8. Schéma de filière de traitement n° 4

III.3.1. Evolution du flux de perméat en fonction du temps pour différentes concentrations du charbon actif en poudre

- Membrane M2

Pour la membrane M2, la valeur du flux de perméat limite se situe à une valeur de 46 L/h.m^2 en absence d'adsorbant puis croit à une valeur de 61 L/h.m^2 pour une concentration d'adsorbant de 60 mg/L de CAP comme le montre la figure III. 9. L'effet global est très positif et se traduit par des gains de débit importants.

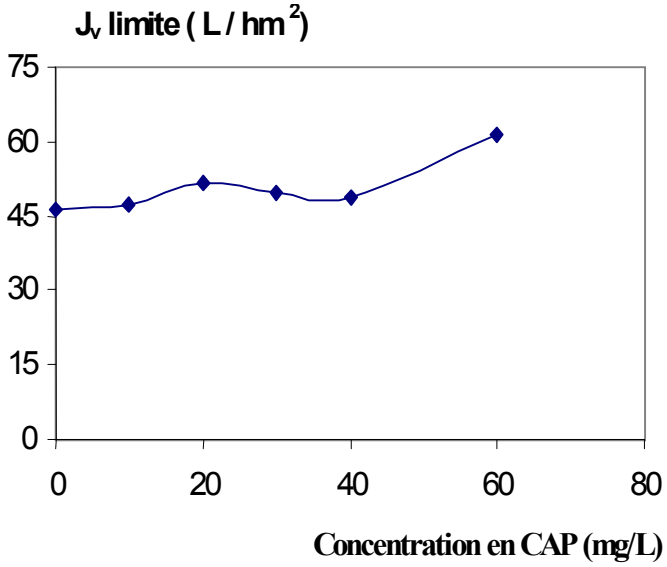


Figure III.9. Variation du flux de perméat limite en fonction de la concentration en CAP -M2- (Couplage adsorption- ultrafiltration) à Δ P = 1 bar, U = 3 m/s, T= 293 K

- Membrane M5

On constante sur la figure III. 10 que la valeur du flux de perméat limite se situe à une valeur de 25 L/h.m^2 sans adsorbant et augmente à une valeur de 35 L/h.m^2 pour une dose d'adsorbant de 40 mg/L (CAP), soit une augmentation de la valeur du flux de perméat de 28 % pour la M5.

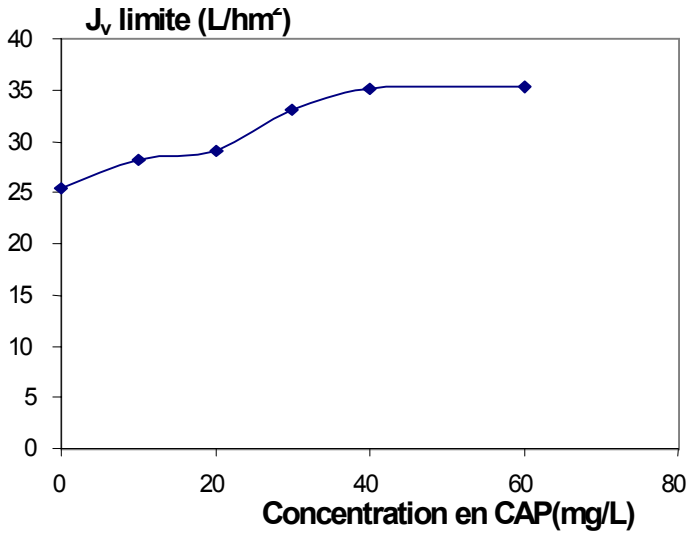


Figure III.10. Variation du flux de perméat limite en fonction de la concentration en CAP –M5- (Couplage adsorption- ultrafiltration) à Δ P = 1 bar, U = 3 m/s, T= 293 K

A partir de ce graphe, nous nous sommes intéressés au calcul de la résistance hydraulique du dépôt à la membrane en utilisant les 2 équations (II.1) et (II.2) :

Tableau III.4. Valeurs des résistances membranaires (Membrane d'ultrafiltration)

Résistance (m^{-1})	M5	M2
R_m	$8{,}8 .10^{12}$	$4{,}8.10^{12}$
R_d (sans adsorbant)	$13{,}1. 10^{12}$	$7{,}1. 10^{12}$
R_d (avec adsorbant)	$9{,}3. 10^{12}$	$5{,}3. 10^{12}$

L'analyse des résultats fait bien apparaître l'intérêt du procédé hybride pour à la fois améliorer la qualité de l'eau et diminuer la résistance due au colmatage comme le montre la figure III. 11.

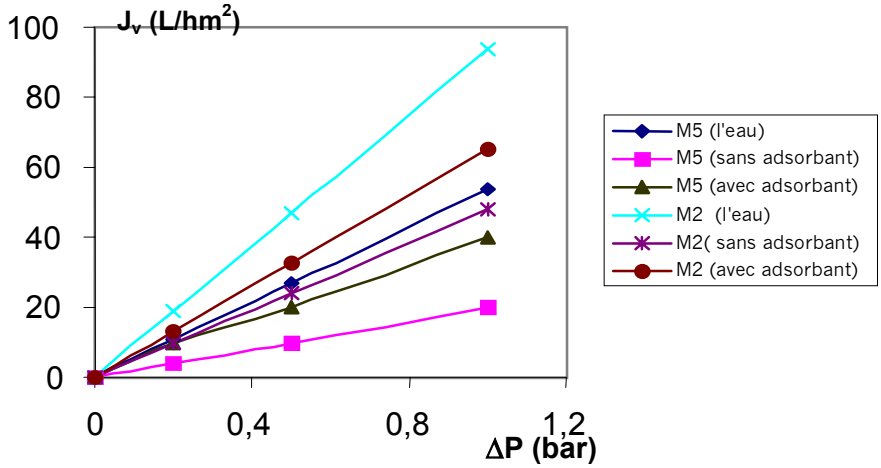


Figure III.11. Evolution du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire pour les différentes opérations à U = 3 m/s, T = 293 K

III.3.2. Réduction de la DCO

- Membrane M2

L'évolution de la DCO résiduelle pour différentes concentrations en CAP est montrée sur la figure III. 12.

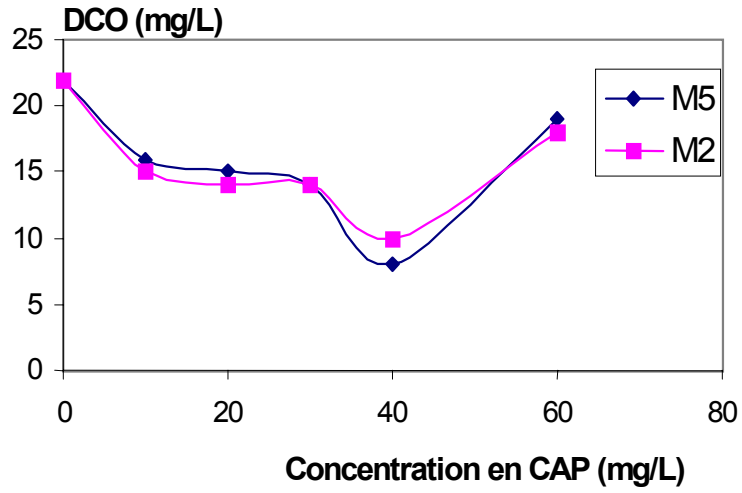


Figure III.12. Variation de la DCO en fonction de la concentration en CAP pour un temps d'ultrafiltration t = 200 minutes (membranes M2 et M5) à
Δ P = 1 bar, U = 3 m/s, T= 293 K

La figure III.12 montre que la DCO décroît de 63 à 22 mg/L en absence d'adsorbant, alors que la présence de l'adsorbant a fait chuter la valeur finale de la DCO à 10 mg/L pour une concentration d'adsorbant de 40 mg/L de CAP avec une efficacité d'élimination de 84,1 % dans le cas de la membrane M2.

De même pour la membrane M5, nous constatons des allures de courbes décroissantes. Le meilleur résultat est obtenu pour C = 40 mg/L de CAP pour laquelle la valeur finale de la DCO est de 8 mg/L, soit un pourcentage d'élimination de 88,5 %.

Nous constatons une augmentation de la DCO, lorsque la concentration en charbon actif en poudre augmente de 40 à 60 mg/ L ceci peut être due au passage de fines particules de charbon à travers les deux membranes M2 et M5.

Nous allons essayer de comparer le comportement des deux membranes M2 et M5 (figure III. 13) en montrant le rôle de la membrane seule, comparé à celui du charbon actif.

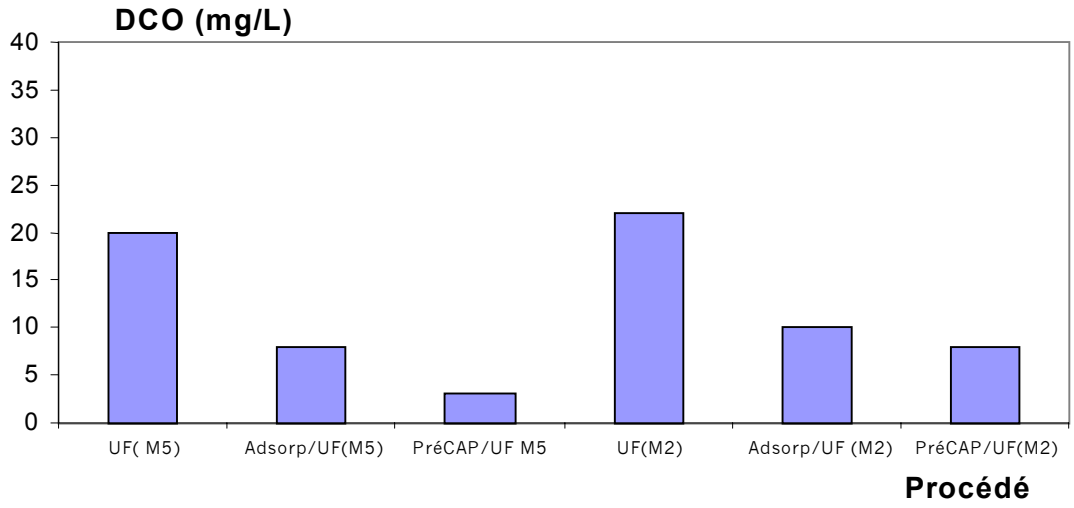


Figure III.13. Comparaison entre les membranes M2 et M5

Nous constatons une valeur de la DCO résiduelle de 8 mg/L en couplant l'adsorption à l'ultrafiltration pour la membrane M5; elle est de 10 mg/L pour la membrane M2. Nous pouvons dire que la membrane M5 est plus efficace que la membrane M2 du fait du faible seuil de coupure que présente la membrane M5 (10 KDa).

III.3.3. Réduction de la turbidité

Les membranes M2 et M5 d'ultrafiltration sont très efficaces pour diminuer la turbidité résiduelle de l'effluent secondaire (Figure III. 14).

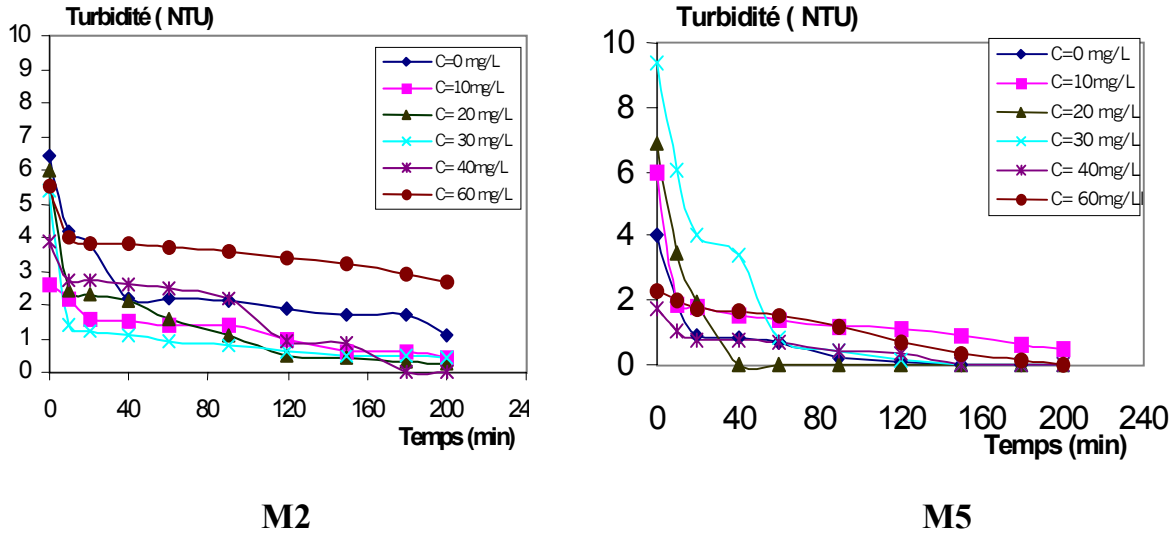


Figure III.14. Variation de la turbidité en fonction du temps d'ultrafiltration pour les membranes M2 et M5 à différentes concentrations en CAP (mg/L)
à Δ P = 1 bar, U = 3 m/s, T= 293 K

Lorsque la concentration en charbon actif en poudre augmente, nous constatons une augmentation de la turbidité qui est peut être probablement due au passage de fines particules de charbon à travers la membrane M2.

III.3.4. Influence du facteur de concentration volumique (FCV)

Il est important d'étudier l'influence du facteur de concentration volumique (FCV) car en situation industrielle, il s'agit d'atteindre une productivité maximale ; ceci implique une concentration volumique élevée. Au contraire, de nombreux essais en laboratoire sont réalisés à de faibles valeurs du FCV qui ne représentent pas les conditions réelles.

L'objectif de cette étude est donc de déterminer la sensibilité du résultat à l'augmentation du FCV.

Au cours de cette dernière, le facteur de concentration volumique a peu varié (figure III. 15). On observe toutefois que sa variation, même faible, a une influence sur le flux de filtrat dans le cas d'un traitement sans charbon actif en poudre.

En présence du charbon actif en poudre, le flux est non seulement plus important mais également plus stable lorsque le facteur de concentration volumique augmente.

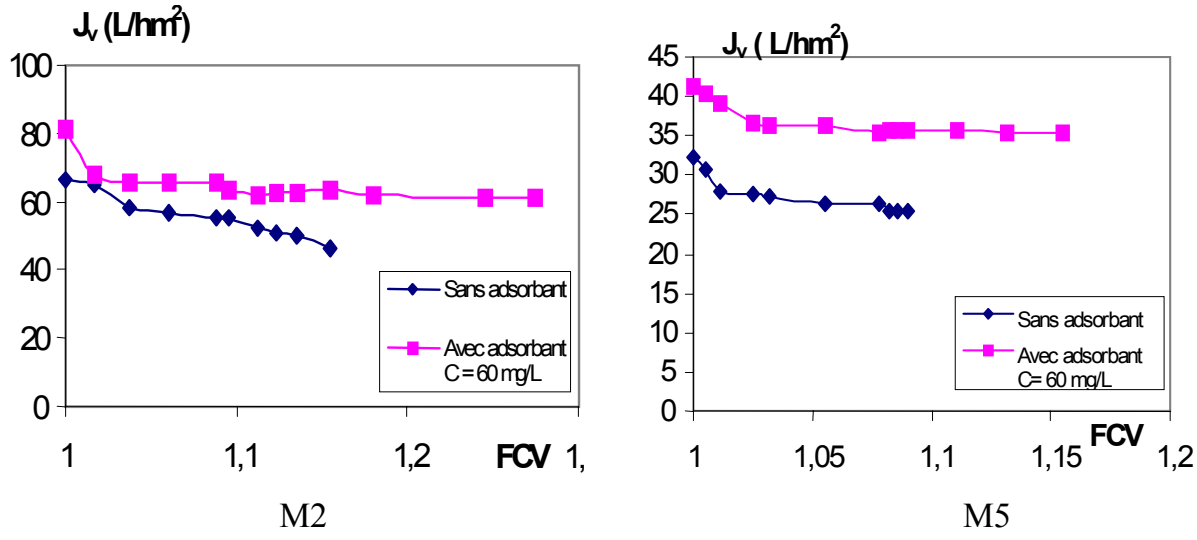


Figure III.15. Variation de flux du perméat en fonction de FCV pour les membranes M2 et M5 (CAP= 60 mg/L)

III.4. CONCLUSION

Nous avons pu montrer la faisabilité du couplage des procédés adsorption - ultrafiltration. Les résultats obtenus lors de cette étude montrent une diminution importante de la demande chimique en oxygène et de la turbidité pour les membranes d'ultrafiltration M5 et M2 de seuil de coupure respectifs de 10 000 Daltons et de 15 000 Daltons.

Le couplage adsorption/ ultrafiltration d'un effluent secondaire ayant subi un traitement biologique donne lieu à des flux de perméat plus intéressants que ceux obtenus en absence d'adsorbant; en effet ce flux a augmenté de 30 % pour une dose de 40 mg/L de CAP.

Le meilleur résultat est obtenu lors de l'utilisation du charbon actif en poudre comme prétraitement à l'ultrafiltration. En effet le flux est passé de 46.2 L/hm^2 en absence d'adsorbant à 72.5 L/hm^2 pour une dose d'adsorbant de 40 mg/L de charbon actif en poudre pour la M2. Dans le cas de la membrane M5, la valeur du flux de perméat limite a augmenté de 25 L/hm^2 à 35 L/hm^2.

L'adsorption permet de fixer certaines molécules et d'éviter ainsi qu'elles ne pénètrent dans les pores ou s'adsorbent sur la membrane. L'utilisation du charbon actif en poudre a permis de retenir certaines molécules de faible masse moléculaire, que l'ultrafiltration seule ne permet pas d'arrêter (micro-polluants). La DCO décroît de 70 à 10 mg/L au lieu de 20 mg/L dans le cas d'une ultrafiltration seule pour la membrane M2 : le perméat obtenu peut être d'une part réutilisé et d 'autre part, le colmatage interne des pores de la membrane est réduit.

IV.1. PERFORMANCES COAGULATION - ADSORPTION - ULTRAFILTRATION ($FeCl_3$/CAP/UF)

IV.1.1. TRAITEMENT PAR COAGULATION- ADSORPTION - ULTRAFILTRATION FRONTALE D'UN EFFLUENT SECONDAIRE ……105

IV.1.1.1. Détermination des conditions optimales de la coagulation……...106
IV.1.1.2. Détermination des conditions optimales coagulation /adsorption….106
IV.1.1.3. Détermination des efficacités de traitement par coagulation /ultrafiltration……...107
IV.1.1.4. Détermination des efficacités de traitement par coagulation ./adsorption/ultrafiltration……108
IV.1.1.5. Comparaison de l'influence relative des différents réactifs …….109
IV.1.1.6 Evolution des paramètres en fonction des procédés de traitement……111
IV.1.1.7. Conclusion……113

IV.1.2.TRAITEMENT PAR COAGULATION- ADSORPTION - ULTRAFILTRATION TANGENTIELLE D'UN EFFLUENT SECONDAIRE114

IV.1.2.1. Evolution du flux de perméat en fonction du temps ……114
IV1.2.2. Réduction de la DCO……115
IV.1.2.3. Réduction la turbidité ……...116
IV.1.2.4. Comparaison de l'influence relative des différents réactifs en filtration tangentielle……..116
IV.1.2.5. Evolution de la DCO en fonction des procédés de traitement……..118
IV.1.2.6. Evolution du flux de perméat limite en fonction des procédés de traitement……119
IV.1.2.7. Conclusion……120

IV.2 FRACTIONNEMENT MEMBRANAIRE DE LA DCO D'UN EFFLUENT SECONDAIRE

IV.2.1. INTRODUCTION……120

IV.2.2.DISTRIBUTION DE LA DCO PAR FRACTIONNEMENT……...121

IV.2.3. EVOLUTION DE LA TURBIDITE INDUITE PAR LE FRACTIONNEMENT……..124

IV.2.4. CONCLUSION……125

IV.1. Performances Coagulation- Adsorption- Ultrafiltration ($FeCl_3$/CAP/UF)

Les essais ont été effectués avec un effluent secondaire de la station d'épuration de Staouéli (ALGERIE) dont les caractéristiques moyennes sont données dans le tableau II. 3.

Il s'agit de trouver la meilleure combinaison possible entre les procédés membranaires et les procédés physico-chimiques tels que la coagulation et l'adsorption de façon à optimiser le traitement des eaux chargées en matière organique.

Dans un premier temps, nous avons déterminé les conditions optimales de la coagulation en prenant comme critères, la turbidité et la DCO. Nous avons ensuite étudié les couplages :coagulation / adsorption, coagulation / ultrafiltration, coagulation /adsorption /ultrafiltration. Nous avons déterminé l'influence de la concentration du coagulant ou du charbon actif en poudre sur l'efficacité de réduction de la DCO à pH = 5.5.

Dans un deuxième temps, le traitement par Coagulation- Adsorption - Ultrafiltration d'un effluent secondaire en filtration tangentielle a été réalisé. Au cours de ces essais, le flux de perméat et la DCO ont été mesurés.

IV.1.1. TRAITEMENT PAR COAGULATION- ADSORPTION - ULTRAFILTRATION FRONTALE D'UN EFFLUENT SECONDAIRE

La coagulation a lieu directement dans la cellule de filtration sous une agitation rapide à 250 tr/min pendant une minute. L'agitation est réduite à 60 tr/min pendant 15minutes. Ensuite l'agitation est arrêtée pour laisser décanter les flocs formés. Ainsi des doses optimales sont déterminées.

Dans un second temps, les expériences ont été menées en ajoutant des doses variables de charbon actif en poudre (10-50 mg/L) selon le protocole du jar test, dans les conditions opératoires optimales de coagulation.

Enfin dans un dernier temps, un couplage de la coagulation avec l'ultrafiltration avec et sans ajout de charbon actif en poudre est réalisé.

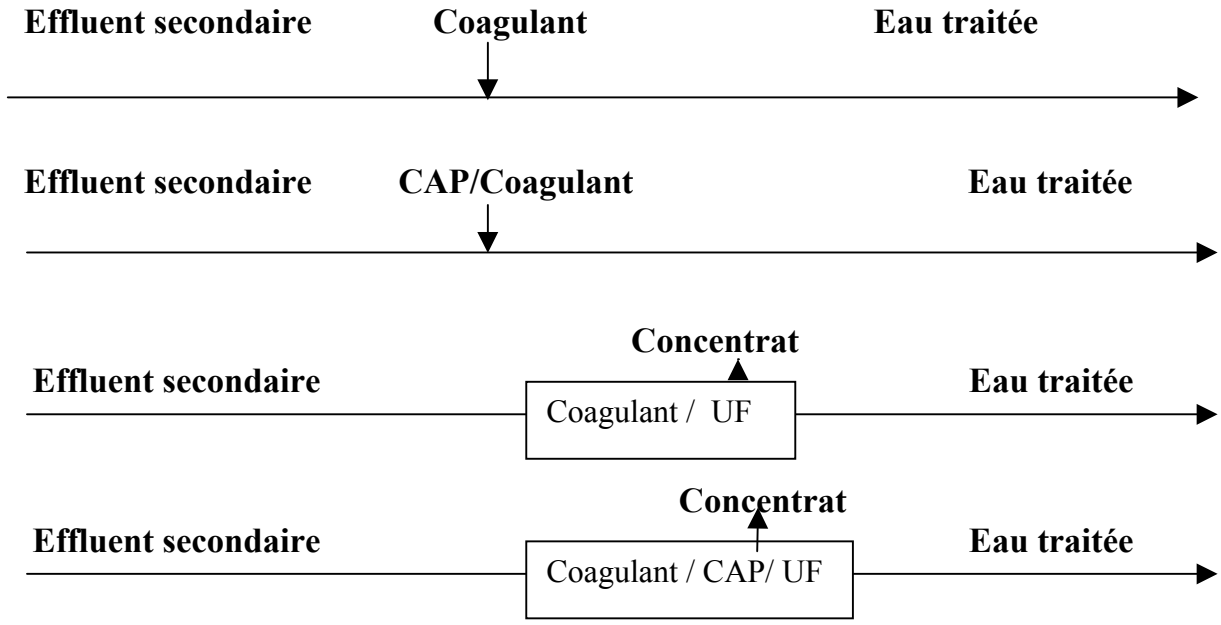


Figure IV. 1. Schéma de filière de traitement n° 5

Les résultats présentés ici ont été obtenus au cours d'essais en filtration frontale sur membrane plane avec agitation. La coagulation a lieu directement dans la cellule de filtration.

IV.1.1.1. Détermination des conditions optimales de la coagulation

IV.1.1.1.1. Réduction de la turbidité et de la DCO

Afin de faciliter la compréhension, nous rappelons les résultats des essais déjà portés au chapitre III. Nous remarquons que la turbidité minimale est obtenue à pH = 6,5. Nous constatons que les meilleures éliminations de la DCO sont de 66,1 % (passant de 77 à 26 mg/L) et de 73 % (passant de 77 à 20,8 mg/L) respectivement obtenues à pH = 5,5 pour la concentration C = 40 mg/L ; à pH= 6 pour la concentration C = 30 mg/L. En fonction de ces résultats, nous poursuivons les essais de jar test sur charbon actif en poudre avec ces conditions optimales de coagulation préalablement déterminées.

IV.1.1.2. Détermination des conditions optimales de coagulation /adsorption

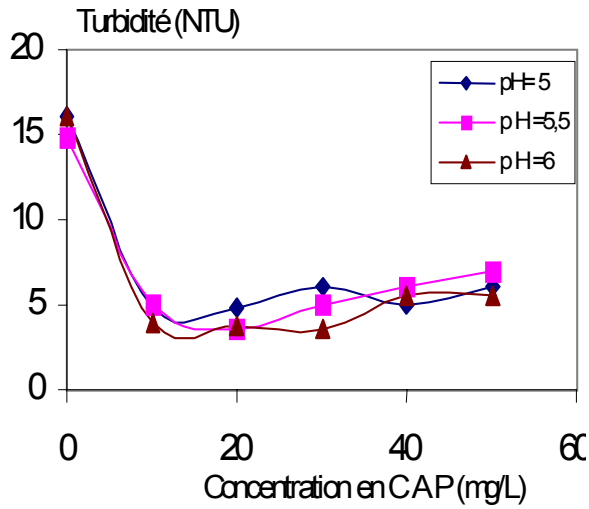
Sur la base des résultats précédents, nous déterminons les conditions optimales de l'adsorption sur le charbon actif en poudre.

IV.1.1.2.1. Réduction de la turbidité et de la DCO

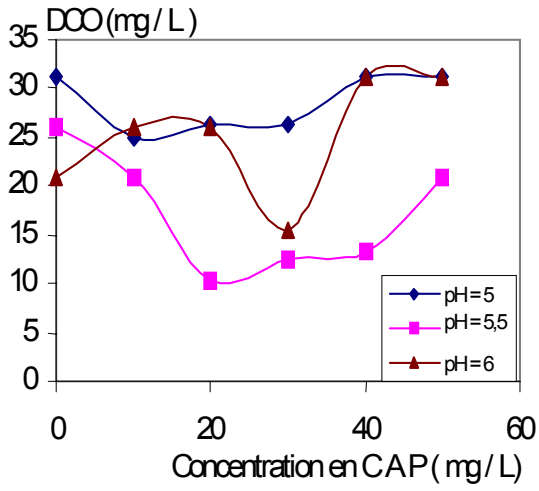
La figure IV. 2 montre une réduction de la demande chimique en oxygène de 86,5 % à pH = 5.5 (la turbidité est passée de 14,75 NTU à 3,5 NTU) pour des concentrations optimales égales à 40 mg/L pour $FeCl_3$ et 20 mg/L en charbon actif en poudre.

A pH =6, un rendement d'élimination de la DCO de 79,7 % (DCO finale = 10,4 mg/L) pour une concentration en charbon actif en poudre égale à 30 mg/L a été obtenu.

D'après ces résultats, nous pouvons dire que l'adsorbant (charbon actif en poudre) contribue de façon notable à la diminution de la matière organique.



(IV. 2a)



(IV. 2b)

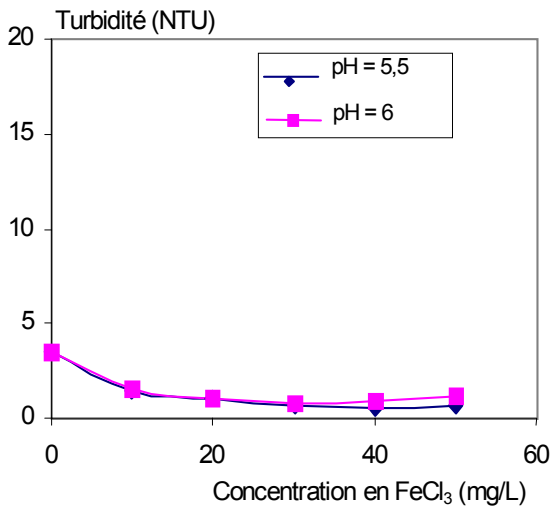
Figure IV.2. Essais de coagulation- décantation - adsorption en jar test : Efficacité d'élimination de la turbidité (IV.2a) et de la DCO (IV.2b) pour différentes conditions opératoires [$FeCl_3$]= 40 mg/L

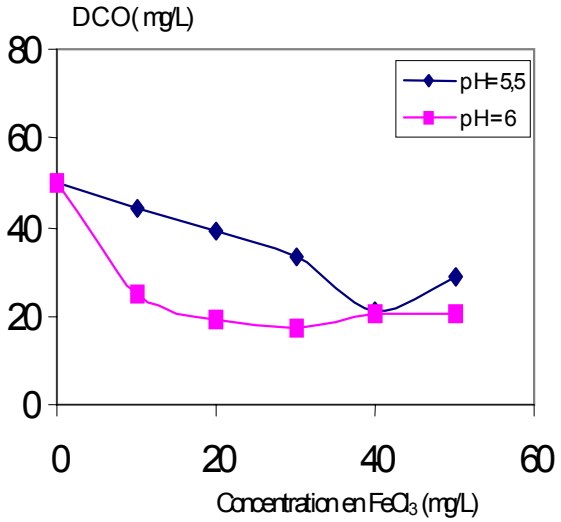
IV.1.1.3. Détermination des efficacités de traitement par coagulation /ultrafiltration

Pour la suite des travaux, nous avons retenu deux valeurs de pH (5,5; 6) pour des doses variables de $FeCl_3$ (10-50 mg/L).

IV.1.1.3.1. Réduction de la turbidité et de la DCO

Pour un pH de 6 (plus intéressant que le pH 5,5), nous constatons que de faibles doses de réactifs (10 mg/L) sont suffisantes pour obtenir de bonnes efficacités d'élimination de la DCO (une valeur de 17,5 mg/L à pH = 6)et de la turbidité avec des valeurs comprises entre 0,5 et 0,8 NTU (figure IV. 3).





(IV. 3 a) (IV. 3 b)

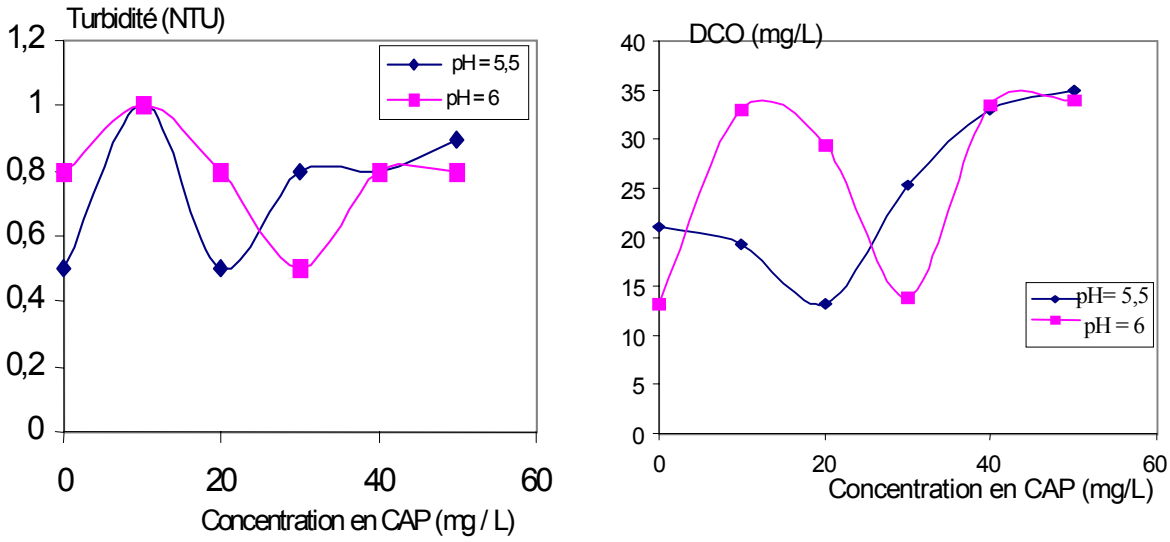
Figure IV. 3. Essais de coagulation - ultrafiltration : Efficacité d'élimination de la turbidité (IV. 3 a) et de la DCO (IV. 3b) pour pH = 5.5 et pH = 6

Remarque : dans tous les essais de couplage coagulation/ultrafiltration, nous n 'avons pas observé de colmatage irréversible, un simple rinçage à l'eau a permis la restauration de la perméabilité hydraulique initiale de la membrane.

IV.1.1.4. Détermination des efficacités de traitement par coagulation /adsorption /ultrafiltration

IV.1.1.4.1. Réduction de la turbidité et de la DCO

La variation de la turbidité (figure IV. 4) liée à l'introduction du charbon actif en poudre est très faible (de 0,8 à 0,5 à pH 6). A pH 5.5, l'optimum de la turbidité (est égale à 0.5 NTU) est obtenu pour une dose nulle de charbon actif en poudre. En ce qui concerne la DCO, même constatation à pH 6.



(IV. 4 a) **(IV. 4 b)**

Figure IV.4. Essais de coagulation- adsorption - ultrafiltration à ΔP = 1 bar, U = 250 tr/min T = 293 K, [$FeCl_3$]= 40 mg/L: Efficacité d'élimination de la turbidité (**IV. 4 a**) et de la DCO (**IV. 4 b**) pour pH = 5.5 et pH =6

On peut conclure que dans ces conditions d'essais, l'addition de coagulant suffit à obtenir les valeurs minimales de la turbidité et de la DCO et celle du charbon actif en poudre n'est donc pas nécessaire.

IV.1.1.1.5 COMPARAISON DE L'INFLUENCE RELATIVE DES DIFFERENTS REACTIFS

IV.1.1.1.5.1. Influence de la concentration de coagulant ou du charbon actif en poudre sur l'efficacité d'élimination de la DCO à pH = 5.5

L'efficacité de la coagulation est fortement dépendante de la dose de coagulant représentée par la figure IV.5, elle passe de 21 à 59 % pour des doses de 10 à 50 mg/L. Aux faibles doses de coagulant, l'addition de CAP, même à faible dose permet d'améliorer très nettement l'efficacité. Aussi pour 40 mg/l de $FeCl_3$ et 20 mg/L de CAP, il est possible d'obtenir une efficacité d'élimination de la DCO de 85 %.

Le couplage coagulation-ultrafiltration permet de remédier au moins partiellement à la faible efficacité de la coagulation à faibles doses.

Le procédé coagulation- adsorption- ultrafiltration donne aux faibles doses de réactif ($\leq$ 20 mg/L) en $FeCl_3$ et CAP, des résultats comparables à la coagulation adsorption seule : la membrane d'ultrafiltration n'amène aucun gain d'efficacité ; ceci prouve que ne restent en solution après ce traitement que de petites molécules capables de traverser la membrane d'ultrafiltration. La perte d'efficacité constatée aux doses supérieures pourrait résulter des conditions de mise en œuvre de la séparation

membranaire, et en particulier de l'existence de fortes concentrations de la DCO au voisinage de la membrane (couche de polarisation) qui contribuent à la diminution de la rétention. Le charbon actif se révèle plus efficace que $FeCl_3$ à faible dose.

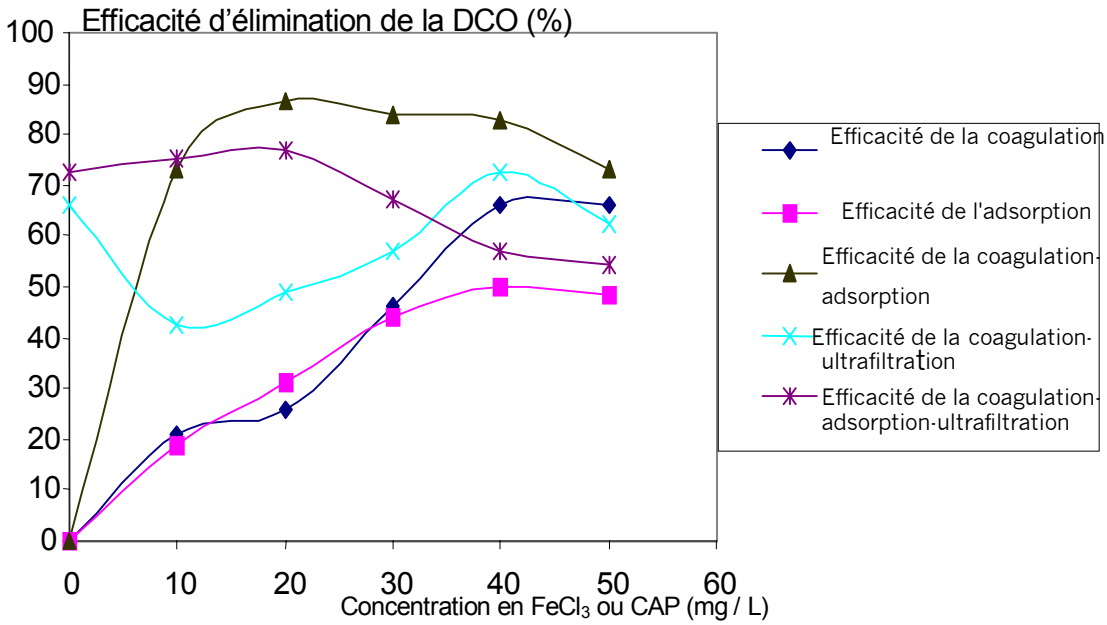


Figure IV.5. Evolution des efficacités d'élimination de la DCO en fonction de la dose de coagulant $FeCl_3$ ou du charbon actif en poudre CAP à pH = 5,5 (Membrane IRIS 3038, 50 KDa) Δ P = 1 bar, U = 250 tr/min ,T = 293 K

IV.1.1.1.5.2. Influence de la concentration de coagulant ou du charbon actif en poudre sur l'efficacité d'élimination de la turbidité à pH = 5,5

La figure IV.6 représente l'évolution des efficacités de la turbidité en fonction de la dose de coagulant $FeCl_3$ ou du charbon actif en poudre (CAP) à pH = 5,5 en ultrafiltration frontale. Le procédé coagulation- adsorption- ultrafiltration donne des résultats comparables au couplage coagulation ultrafiltration.

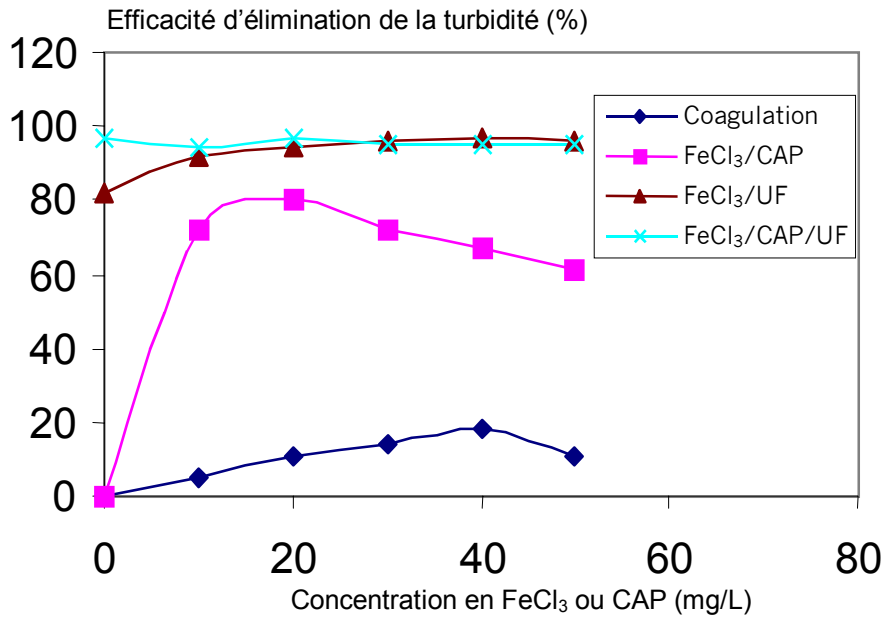


Figure IV.6. Evolution des efficacités d'élimination de la turbidité en fonction de la dose de coagulant $FeCl_3$ ou du charbon actif en poudre CAP à pH = 5,5 (Membrane IRIS 3038, 50 KDa) Δ P = 1 bar, U = 250 tr/min, T = 293 K

Nous pouvons dire que l'intérêt du couplage coagulation - ultrafiltration permet surtout une bonne efficacité d'élimination de la turbidité.

Remarques :

1- Durant ces essais, il n'a pas été observé visuellement des phénomènes de décantation de flocs dans la cellule de filtration.
2- Dans tous les essais de couplage coagulation/ultrafiltration, nous n'avons pas observé de colmatage irréversible, un simple rinçage à l'eau a permis la restauration de la perméabilité hydraulique initiale de la membrane.

IV.1.1.6. Evolution des paramètres en fonction des procédés de traitement

Il nous a paru intéressant de comparer sur le même volume, les valeurs de la DCO et de la turbidité. A titre d'exemple, nous observons une meilleure réduction de la turbidité pour le procédé coagulation/ultrafiltration avec un rapport de 30 par rapport à la coagulation/ décantation. Ce résultat est confirmé par Pouet et coll.(1994) et Soffer et coll.(2000).

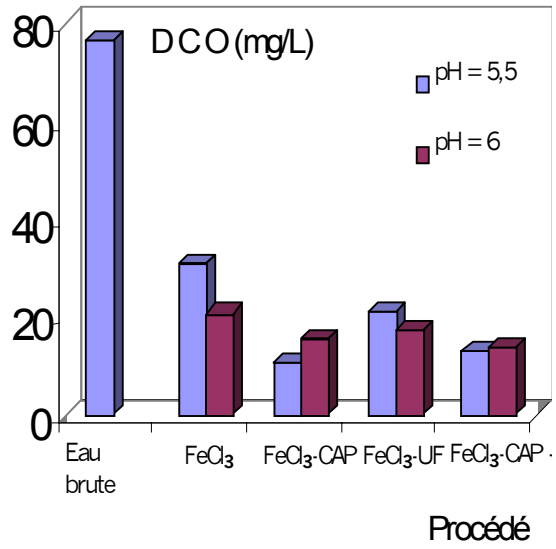
Les résultats de ces essais ont fait ressortir comme le montre le tableau IV.1 une réduction de la demande chimique en oxygène pour le procédé coagulation- adsorption

de 86 % et par voie de conséquence, la turbidité est passée de 18 NTU à 3,5 NTU pour des doses optimales en coagulant de 40 mg/L et de 20 mg/L en adsorbant. Par contre, le procédé coagulation- ultrafiltration n'était pas aussi performant que le procédé coagulation- adsorption; du point de vue rendement d'élimination de la matière organique, de l'ordre de 75 % avec une valeur résiduelle de 17,5 mg/L ; par contre la turbidité est passée de 3,5 NTU à 0,5 NTU.

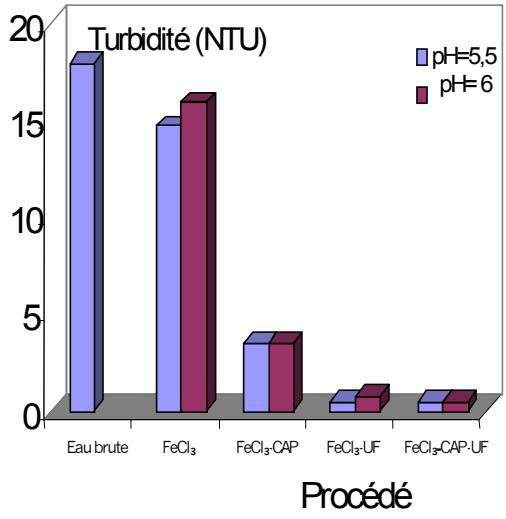
Tableau IV.1. Comparaison des résultats entre les 2 procédés de traitement

Méthode	Jar- test				Ultrafiltration			
pH optimal	5,5		6		5,5		6	
Réactifs	$FeCl_3$	$FeCl_3$/CAP	$FeCl_3$	$FeCl_3$/CAP	$FeCl_3$	$FeCl_3$/CAP	$FeCl_3$	$FeCl_3$ /CAP
Dose optimale (mg/L)	40	20	30	30	40	20	30	30
Turbidité (NTU)	14,75	3,50	16,00	3,50	0,50	0,50	0,80	0,50
DCO (mg/L)	31,2	10,40	20,80	15,60	21,00	13,30	17,50	13, 80

La figure IV. 7 résume l'évolution des différents paramètres tels que la demande chimique en oxygène, la turbidité, en fonction des différents procédés de traitement de l'effluent.



(IV.7a)



(IV.7b)

Figure IV.7. Evolution de la DCO (IV.7a) de la turbidité (IV.7b) en fonction du procédé de traitement

IV.1.1.7. Conclusion

Nous avons pu déterminer les conditions optimales de traitement tertiaire par coagulation- adsorption - ultrafiltration d'un effluent secondaire d'une station d'épuration biologique.

Nous observons que, concernant la DCO résiduelle, le meilleur résultat est obtenu pour le couplage coagulation- adsorption, soit une valeur de 10,4 mg/L pour un pH = 5,5 et pour des concentrations en coagulant de $FeCl_3$ égale à 40 mg/L et en charbon actif en poudre égale à 20 mg/L. La turbidité résiduelle est de 3,5 NTU conforme aux normes de réutilisation d'après He Pining (2000).

Le procédé coagulation- ultrafiltration n'est pas très efficace, probablement du fait que la membrane d'ultrafiltration n'a pas pu retenir les macromolécules organiques de masse inférieure à 50 000 Daltons.

IV.2.1. TRAITEMENT PAR COAGULATION- ADSORPTION - ULTRAFILTRATION TANGENTIELLE D'UN EFFLUENT SECONDAIRE

Lors de chaque essai expérimental, une dose optimale de coagulant puis une dose variable d'adsorbant est ajoutée dans le bac d'alimentation. La pompe de circulation est mise en route et fonctionne pendant 15 minutes avec la vanne de perméat fermée. Cette dernière est alors ouverte et l'essai de filtration commence, sans recyclage du perméat donc avec une augmentation progressive du facteur de concentration volumique.

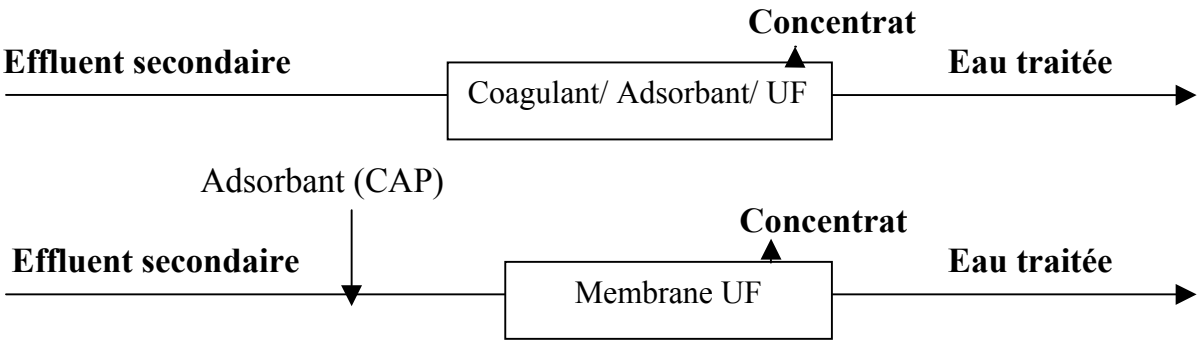


Figure IV. 8. Schéma de filière de traitement n° 6

IV.2.1.1. Evolution du flux de perméat en fonction du temps

- **Membrane M2**

Le procédé coagulation- adsorption - ultrafiltration correspond à des flux de perméat intéressants (Figure IV. 9). En effet, l'addition de 20 mg/L de coagulant de $FeCl_3$ et 40 mg/L de CAP a permis d'augmenter le flux de perméat stabilisé de 48,2 L/hm^2 (essai de couplage adsorption - ultrafiltration) à 67,2 L/hm^2.

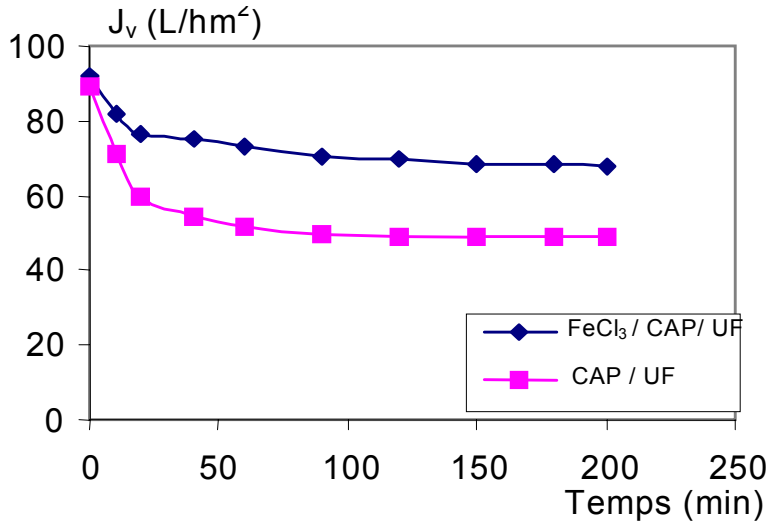


Figure IV.9. Variation du flux de perméat en fonction du temps d'ultrafiltration pour la membrane M2 ($FeCl_3$/CAP/UF) ΔP = 1 bar, U = 3 m/s, T = 298 K

- **Membrane M5**

La figure IV. 10 montre qu'il n'y a pas un grand écart entre le couplage coagulation- ultrafiltration et le procédé coagulation- adsorption- ultrafiltration.

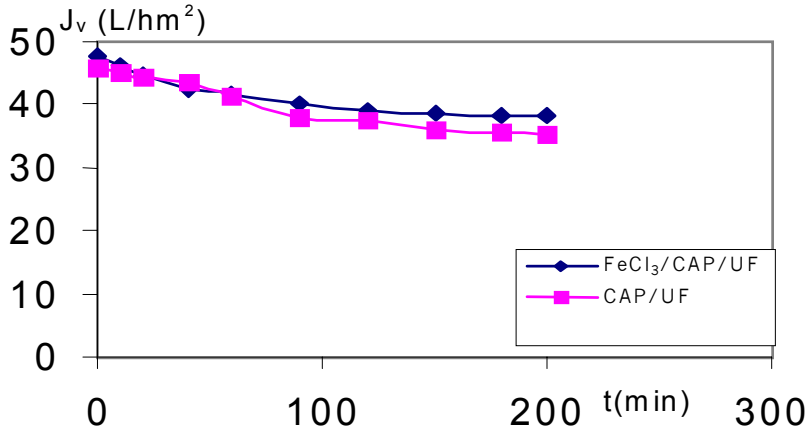


Figure IV.10. Variation du flux de perméat en fonction du temps d'ultrafiltration pour la membrane M5 ($FeCl_3$/CAP/UF) à Δ P = 1 bar, U = 3 m/s, T = 298 K

Nous avons dressé un tableau comparatif (IV. 2) pour le calcul des résistances pour les différents procédés en se basant sur les équations II.1 et II.2.

Tableau IV. 2. Valeurs des résistances membranaires pour les différents procédés

Résistance (m^{-1})	Membrane M 2	Membrane M5
R_m	$3{,}8.\ 10^{12}$	$6{,}9\ .10^{12}$
R_d (sans adsorbant et sans coagulant)	$7{,}8.\ 10^{12}$	$15{,}8\ .10^{12}$
R_d (avec coagulant)	$7{,}3.\ 10^{12}$	$6{,}9\ .10^{12}$
R_d (avec adsorbant)	$5{,}2.\ 10^{12}$	$10{,}2\ 10^{12}$
R_d (avec coagulant et adsorbant)	$4{,}8.\ 10^{12}$	$9{,}4\ 10^{12}$

Nous remarquons que la résistance du dépôt décroît de $7{,}8.10^{12}$ m^{-1} (en absence de coagulant et d'adsorbant) jusqu'à la valeur de $4{,}8.10^{12}$ m^{-1} (en présence de coagulant et d'adsorbant) soit un pourcentage de réduction de la résistance du dépôt de 38 % dans le cas de la membrane M2.

De même pour la membrane M5, la résistance du dépôt décroît de $15{,}8.10^{12}$ m^{-1} à jusqu'à la valeur de $9{,}4\ .10^{12}$ m^{-1} (en présence de coagulant et d'adsorbant) soit un pourcentage de réduction de la résistance du dépôt de 40 % dans le cas de la membrane M5.

A noter que l'incertitude relative à la résistance membranaire R_m est de 13,5 %.

IV.2.1.2. Réduction de la DCO

La valeur de la DCO est passée de 70 mg d'O_2/L à une valeur de 6 mg d'O_2/L pour la membrane M2; soit un taux de réduction de 91,4 %. Pour la membrane M5 une valeur résiduelle de 5 mg/L est obtenue, soit un pourcentage de réduction de la DCO de 92,8 %.

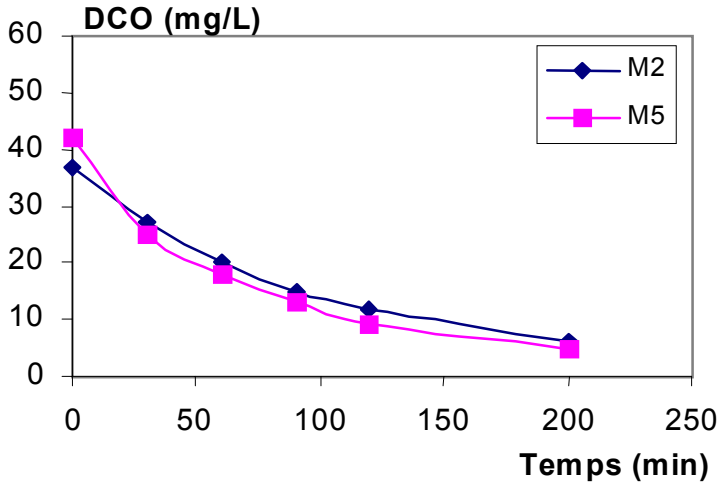


Figure IV.11. Variation de la DCO en fonction du temps d'ultrafiltration pour les membranes M2 et M5 ($FeCl_3$/CAP/UF) ΔP = 1 bar, U = 3 m/s, T = 298 K

IV.2.1.3. Réduction la turbidité

Au cours de cet essai, la turbidité est passée de 3,74 à 0,1 NTU dans le cas où on opère avec la membrane M2, soit un taux de réduction de 78,3 %. Par contre, pour la membrane M5, dés les premiers instants, la turbidité s'annule (figure IV.12).

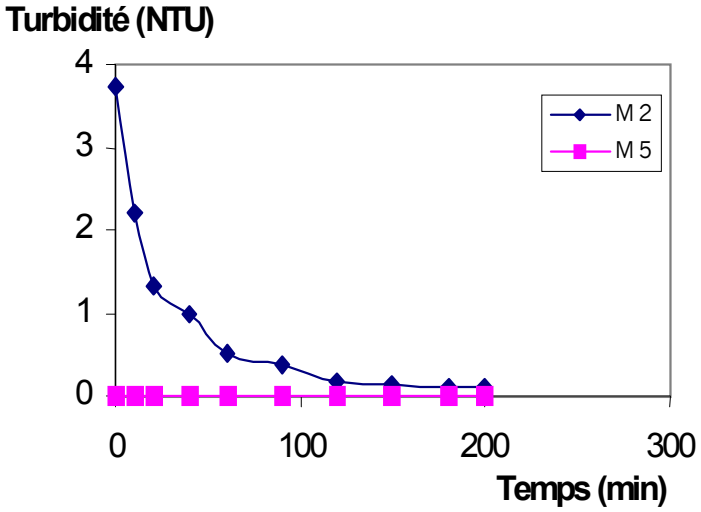


Figure IV.12. Variation de la turbidité en fonction du temps d'ultrafiltration pour les membranes M5 et M2 ($FeCl_3$/CAP/UF) ΔP = 1 bar, U = 3 m/s, T = 298 K

IV.1.2.4. Comparaison de l'influence relative des différents réactifs en filtration tangentielle

IV.1.2.4.1. Influence de la concentration de coagulant ou du charbon actif en poudre sur l'efficacité d'élimination de la DCO à pH = 6

Nous constatons que l'efficacité d'élimination de la DCO croit avec les concentrations en coagulant et adsorbant jusqu'à la valeur de 40 mg/L. Au delà, elle diminue pour le couplage adsorption/ ultrafiltration.

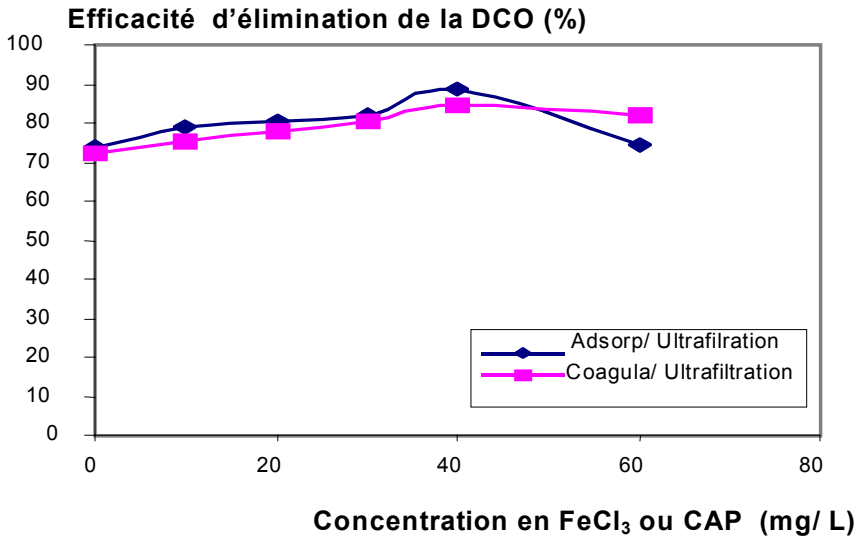


Figure IV.13. Etude de l'efficacité d'élimination de la DCO en fonction de la concentration en coagulant et adsorbant en filtration tangentielle (Membrane CARBOSEP M5) à ΔP = 1 bar ; U = 3 m/s ; T = 298 K

IV.1.2.4.2. Influence de la concentration de coagulant ou du charbon actif en poudre sur l'efficacité d'élimination de la turbidité à pH = 6

Le couplage coagulation- adsorption permet d'obtenir une bonne efficacité d'élimination de la turbidité à partir d'une dose de 20 mg/L en adsorbant et coagulant.

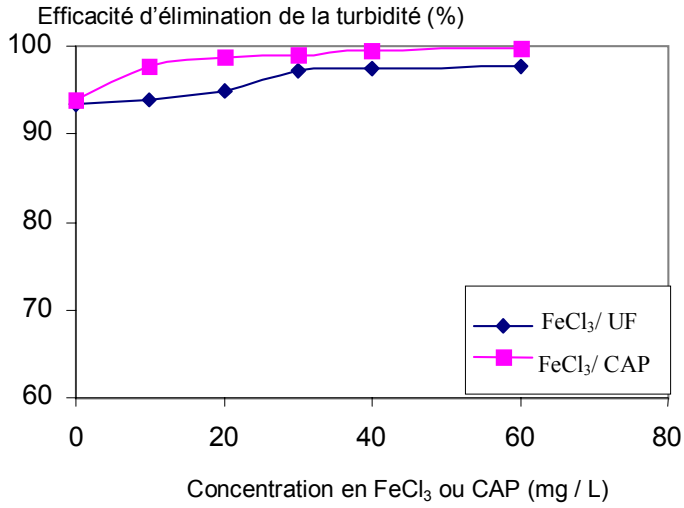


Figure IV.14. Etude de l'efficacité d'élimination de la turbidité en fonction de la concentration en coagulant et adsorbant en filtration tangentielle

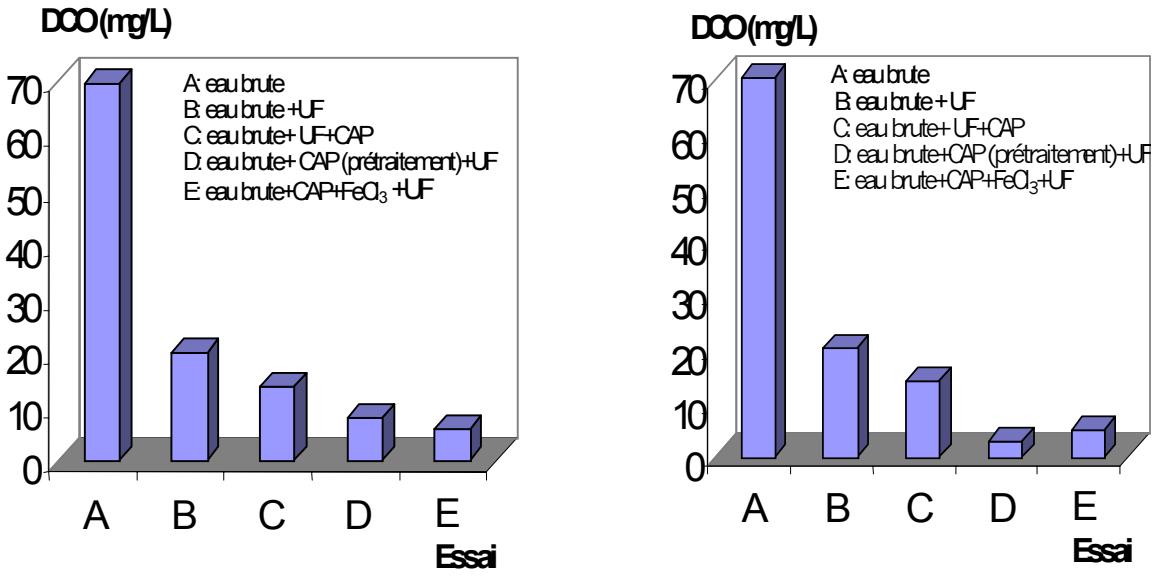
D'après les figures IV. 13 et IV. 14, nous pouvons dire que l'intérêt du couplage permet surtout une bonne efficacité d'élimination de la turbidité.

IV.1.2.5. Evolution de la DCO en fonction des procédés de traitement

La figure IV. 15 donne l'évolution de la DCO en fonction des procédés de traitement. Dans le cas de la membrane M2 de seuil de coupure 15 000 Daltons , la DCO décroît de 20 mg/L (sans adsorbant) à 14 mg/L en présence d'adsorbant.

L'essai de l'adsorption comme un prétraitement à l'ultrafiltration a fait chuter la valeur finale de la DCO jusqu'à 8 mg/L pour une concentration d'adsorbant de 40mg/L de CAP avec une efficacité d'élimination de 84,1 %. Lors de l'essai coagulation - adsorption- ultrafiltration, la valeur de la DCO résiduelle est de 6 mg/L obtenue pour une concentration en coagulant de $FeCl_3$ égale à 20 mg/L et une concentration en charbon actif en poudre égale à 40mg/L.

Dans le cas de la membrane M5 (seuil de coupure 10 000 Daltons) nous observons le meilleur résultat de la DCO résiduelle lors de l'essai (prétraitement avec une concentration en charbon actif en poudre égale à 40 mg/L), soit une valeur de 3 mg/L, comme le montre la figure IV. 16b. Cette étude a montré que le CAP utilisé présente une bonne affinité pour la matière organique dissoute.



(15 a) (15b)

Figure IV.15. Variation de la DCO résiduelle pour les membranes M2(15a) et M5 (15b)

Le couplage charbon actif en poudre- ultrafiltration permet d'obtenir de bonnes efficacités d'élimination des matières organiques (≈ 84 %) et donc une valeur de la

DCO résiduelle inférieure à 8 mg/L ce qui est favorable à une réutilisation agricole d'après Metcalf- Eddy (1990), Culp G. (1980), De Renzo (1981) (Tableau A.III.4).

IV.1.2.6. Evolution du flux de perméat limite en fonction des procédés de traitement

La figure IV.16 donne l'évolution du flux de perméat limite en fonction des procédés de traitement considérés. L'adsorption utilisée comme un prétraitement à l'ultrafiltration permet d'obtenir des flux de perméat plus élevés que ceux obtenus en absence d'adsorbant. En effet ce flux est passé de 46,2 L/hm^2 en absence d'adsorbant à 72,5 L/hm^2 pour une dose d'adsorbant de 40mg/L de charbon actif en poudre pour la membrane M2 (figure (IV.16 a)). Dans le cas de la membrane M5, la valeur du flux de perméat limite a augmenté de 25 L/hm^2 à 35 L/hm^2.

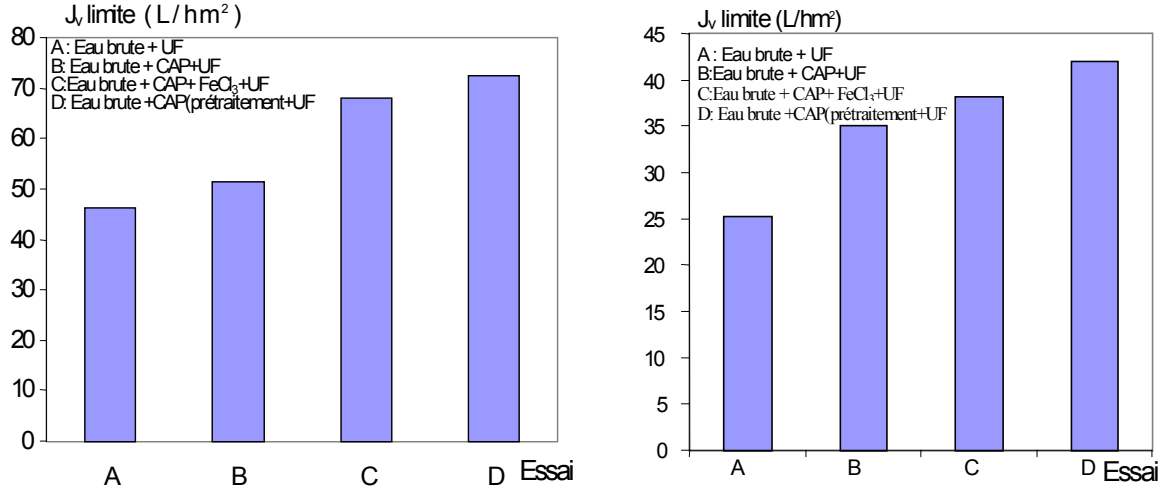


Figure IV. 16. Diagramme représentant les valeurs du flux de perméat limite pour différents procédés pour la membrane M2 (a) la membrane M5 (b)

L'augmentation du flux est liée au piégeage des fractions colmatantes dans les flocs ou sur la surface du charbon actif.

L'addition du coagulant et/ou adsorbant a donc un effet bénéfique non seulement sur l'efficacité de rétention de la DCO et de la turbidité mais également sur le flux de perméat.

IV.1.2.7. Conclusion

Cette étude nous a permis de comparer les différents couplages physico-chimiques d'épuration d'effluents secondaires.

Nous avons pu montrer la faisabilité du procédé coagulation - adsorption - ultrafiltration. Les résultats obtenus lors de cette étude montrent une diminution importante de la demande chimique en oxygène et de la turbidité pour les membranes d'ultrafiltration M5 et M2 de seuil de coupure respectifs de 10 000 Daltons et de 15 000 Daltons.

Le couplage adsorption/ ultrafiltration d'un effluent secondaire donne lieu à des flux de perméat plus élevés que ceux obtenus en absence d'adsorbant; en effet ce flux a augmenté de 30 % pour une dose d'adsorbant de 40 mg/L de CAP.

Le meilleur résultat est obtenu lors de l'utilisation du charbon actif en poudre comme prétraitement à l'ultrafiltration. En effet, le flux est passé de 46,2 L/hm^2 en absence d'adsorbant à 72,5 L/hm^2 pour une dose d'adsorbant de 40 mg/L de charbon actif en poudre pour la membrane M2. Dans le cas de la membrane M5, la valeur du flux de perméat limite a augmenté de 25 L/hm^2 à 35 L/hm^2.

L'injection du charbon actif en poudre permet l'élimination d'une partie de la matière organique dissoute (micropolluants). La membrane assure une rétention totale des particules de charbon sur lesquelles sont adsorbés les composés organiques.

L'action du charbon actif en poudre se traduit par une adsorption rapide des matières dissoutes de faible masse molaire.

Le coagulant est efficace pour l'agrégation des gros colloïdes, des matières en suspension et seulement pour une partie de la fraction colloïdale fine.

Les adsorbants comme le charbon actif en poudre sont efficaces pour éliminer plutôt les composés hydrophobes (acides humiques, protéines, hydrocarbures) que les composés hydrophiles (sucre, polysaccharides, acides aminés) d'après Pouet (1994).

La comparaison des conditions optimales de coagulation en traitement de coagulation/ décantation par rapport aux conditions optimales (si elles existent) pour un traitement par coagulation/ membrane est rarement abordée par les chercheurs.

Un point important à soulever est que l'utilisation du charbon actif en poudre comme prétraitement à l'ultrafiltration aboutit aux mêmes résultats en terme de rétention de la matière organique et aussi du flux de perméat que ceux obtenus par l'ajout du coagulant et d'adsorbant. Ceci est en relation avec la cinétique d'adsorption et/ou le phénomène de polarisation.

Pour une meilleure compréhension de ce comportement, une caractérisation du liquide interstitiel présent entre le charbon actif en poudre et les flocs doit être réalisée.

Alors que l'emploi de coagulants minéraux conduit à des boues hydrophiles contenant de fortes proportions en hydroxydes métalliques (jusqu'à 60 %), les boues obtenues après traitement par le charbon actif en poudre se prêteraient mieux à une incinération.

IV.2. FRACTIONNEMENT MEMBRANAIRE DE LA DCO D'UN EFFLUENT SECONDAIRE

IV.2.1. INTRODUCTION

L'objectif de ce chapitre est d'étudier, par fractionnement membranaire, l'efficacité du traitement d'effluent secondaire par des membranes d'ultrafiltration et de microfiltration, seules ou couplées à la coagulation et/ou à l'adsorption. Les résultats obtenus montrent qu'il y a deux principales fractions dans un effluent secondaire : colloïdes et supra-colloïdes retenus par une membrane de MF (0,1 μm) et les solutés dissoutes (une membrane de 10000 Daltons de seuil de coupure).

Cette première approche de la filtration a pour but de caractériser la taille des différents constituants des perméats de la microfiltration et de l'ultrafiltration en combinaison avec des procédés physico-chimiques tels que la coagulation et l'adsorption, appliquée à un effluent secondaire d'une station d'épuration urbaine.

On considère en général 4 classes de particules : les particules décantables, de taille supérieure à 100 μm, les particules supra-colloidales (1 à 100 μm), les particules colloïdales (0.001 à 1 μm), et les particules dissoutes, de taille inférieure à 0.001 μm.

L'analyse de la taille des particules permet d'améliorer le choix du procédé de filtration sur membrane à mettre en œuvre, en essayant de comprendre le mécanisme entraînant l'encrassement des membranes. Pour cela, nous avons tenté d'identifier les différentes fractions dans un effluent secondaire caractérisé par une demande chimique en oxygène (DCO initiale = 72 mg/L).

La présente étude porte sur le fractionnement membranaire en utilisant des membranes d'ultrafiltration (15 000 Da, 10 000 Da) et de microfiltration (0.14 μm), pour le traitement par couplage avec une coagulation, avec une adsorption, et enfin la

combinaison entre les trois procédés, appliquée à un effluent secondaire (de la STEP de l'agglomération de Staouéli (Alger Ouest)). Les essais ont été effectués en filtration tangentielle avec une pression transmembranaire $\Delta P = 1$ bar, une vitesse de circulation $U = 3$ m/s à une température de 298 K.

Nous nous intéresserons particulièrement à la distribution de la DCO pour les 4 types de procédés par fractionnement.

IV.2.2. DISTRIBUTION DE LA DCO PAR FRACTIONNEMENT

Les résultats des essais de fractionnement de l'effluent ont permis de décomposer les solutés présents de façon significative. Le tableau suivant donne la distribution en termes de DCO. Nous remarquons que la proportion de chaque fraction dépend du traitement appliqué. Les résultats sont reportés dans le tableau IV.3 et la figure IV. 17.

Tableau IV.3. Distribution de la DCO correspondant aux filtrations successives de l'effluent secondaire de la station d'épuration urbaine de Staouéli (ALGERIE) avec les différentes membranes CARBOSEP

Seuil de coupure (Taille des pores) / Procédé	**< 10 KDa**	**10-15 K Da**	**15KDa- 0.1 µm**	**> 0.1 µm**
1) MF /UF				
DCO	29,2 %	5,9 %	6,9 %	58 %
2) $FeCl_3$ (20 mg/L) + UF				
DCO	23,6%	1,4 %	4 %	71 %
3) CAP (40 mg/L) +UF				
DCO	11,2 %	2,7 %	12,5 %	73,6 %
4) $FeCl_3$+CAP+ +UF				
DCO	9,6 %	3,4 %	15,3 %	71,7 %

Discussions

a) Dans cet effluent secondaire, la majeure partie de la matière organique (58 % de la DCO) est constituée d'une fraction colloïdale qui peut être retenue par une membrane de microfiltration supérieure à 0,1 µm.

b) La fraction comprise entre 10 kDa et 0,1µm ne représente que 13 % environ de la DCO totale. Une membrane d'ultrafiltration ne sera donc pas nettement plus efficace qu'une membrane de microfiltration.

c) Une grande fraction restante de la DCO, après biodégradation, est constituée par des solutés de faible masse moléculaire (< 10 kDa).

d) L'addition du coagulant ($FeCl_3$) augmente l'efficacité de la rétention d'une membrane de microfiltration d'environ 13 %, la rendant tout à fait semblable à une membrane d'ultrafiltration (10 k Da). C'est le résultat de la coagulation et probablement de l'adsorption des solutés dissoutes sur les flocs, par suite de la diminution de la fraction de ces derniers.

e) L'addition du charbon actif en poudre (CAP) augmente l'efficacité de la rétention de la membrane de microfiltration au même degré que l'emploi du coagulant. Cependant la fraction additionnelle retenue n'est pas identique : les molécules plus petites sont préférentiellement adsorbées par le CAP.

f) L'addition simultanée de coagulant et de charbon actif n'augmente pas l'efficacité d'élimination de la demande chimique en oxygène comparée aux résultats précédents. Ces derniers auraient pu être probablement améliorés en ajoutant d'abord le CAP et après le coagulant.

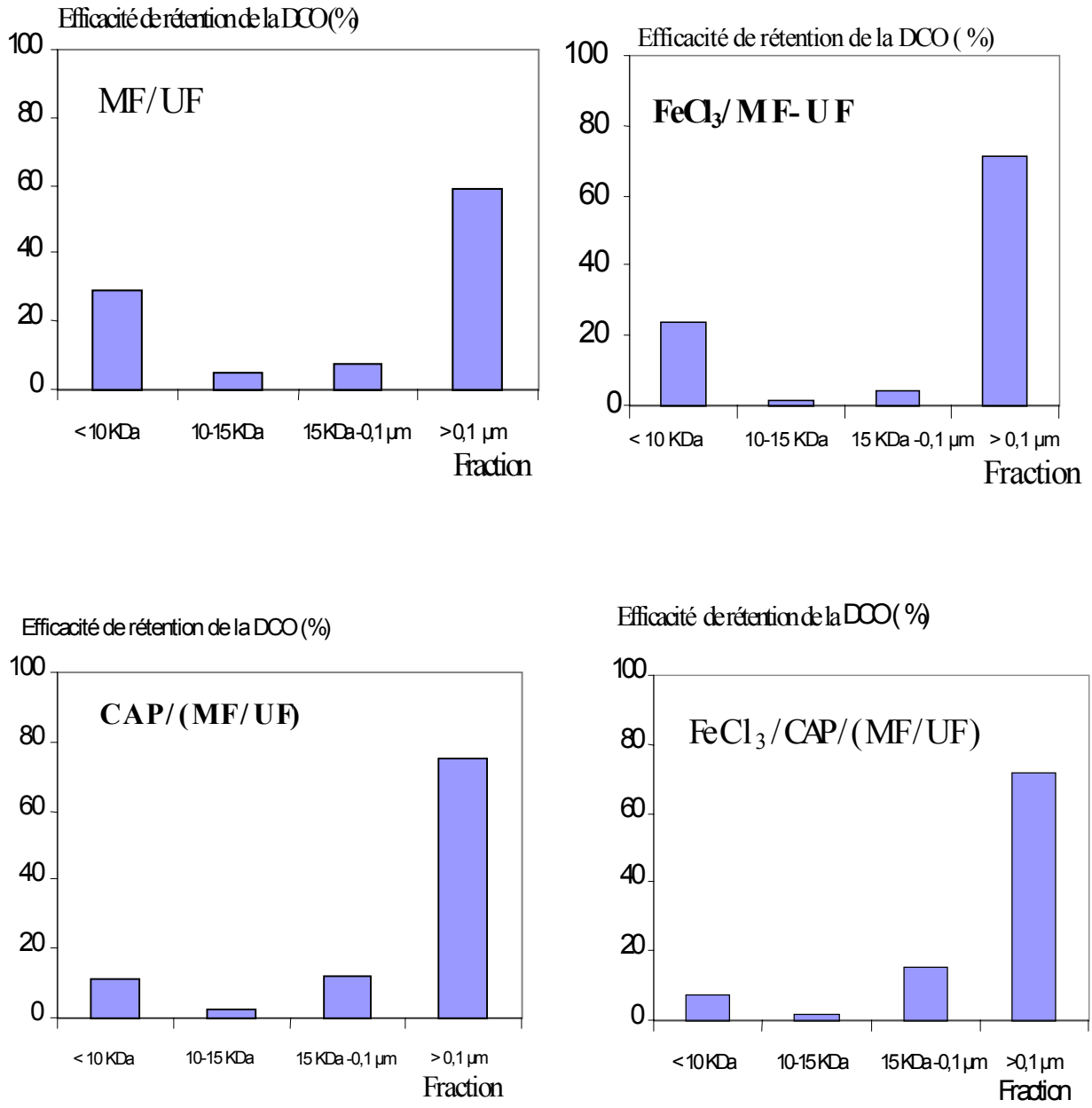


Figure IV.17. Evolution de l'efficacité d'élimination de la DCO dans l'effluent secondaire pour les 4 types de procédés après Fractionnement

IV.2.3. EVOLUTION DE LA TURBIDITE PAR FRACTIONNEMENT

Le tableau IV.4. donne l'évolution de la turbidité en fonction du type de membrane pour les 4 types de procédés. De bons résultats ont été obtenus pour les membranes M5 et M2 dans le cas du couplage coagulation/ ultrafiltration.

Tableau IV.4. Evolution de la turbidité par fractionnement

Membrane / Procédé	Turbidité (NTU)		
	M5	**M2**	**M14**
MF / UF	0,50	0,86	0,80
$FeCl_3$/ (MF-UF)	0	0	0,60
CAP / (MF/UF)	0,80	1	2,98
$FeCl_3$/ CAP/(MF-UF)	0	0	0

Le très mauvais résultat (2,98 NTU) obtenu avec la membrane M14 dans le cas du couplage adsorption - microfiltration pourrait résulter du passage de fines particules de charbon à travers la membrane.

IV.2.4. CONCLUSION

Cette étude nous a permis de comparer les différents couplages physico-chimiques d'épuration d'un effluent secondaire. Nous pouvons dire que les couplages coagulation- ultrafiltration, adsorption- ultrafiltration, et la combinaison des trois procédés ont provoqué une modification de la distribution granulométrique des flocs. Un effluent secondaire contient principalement des colloïdes et des petites molécules et des ions qui contribuent au colmatage de la membrane et donc sont la cause des faibles valeurs du flux de perméat.

Grâce au fractionnement de cet effluent, il est possible de faire un choix du seuil de coupure de la membrane en fonction de la qualité exigée pour l'eau traitée. Nous avons obtenu une bonne efficacité d'élimination de la DCO. Les procédés membranaires hybrides sont considérés comme une meilleure solution en vue d'une réutilisation des eaux usées traitées.

Chapitre V : MODELISATION DE LA FILTRATION TANGENTIELLE

V.1. INTRODUCTION……..……...127

V.1.1. Notion de polarisation de concentration……..……..127
V.1.2. Modélisation du transfert de solvant en ultrafiltration……..127
V.1.2.1. Modèle de pores……..……127
V.1.2.2. Modèle du film…….…..128
V.1.2.3. Modèle du gel……..131
V.1.2.4. Modèle osmotique…….....132

V.1.3. Modélisation de la polarisation en ultrafiltration…….133

V.2. MODELES DE COLMATAGE ……134

V.2.1. Loi de colmatage total des pores (loi limite de dépôt)…….135
V.2.2. Loi de colmatage partiel des pores (loi normale de dépôt)…….....136
V.2.3. Loi de colmatage interne des pores……..137
V.2.4. Loi de filtration sur gâteau…….…..138

V.3. RESULTATS DE LA MODELISATION……138

V.3.1. Performances ultrafiltration (M5)…… …….139
V.3.2. Performances coagulation - ultrafiltration (M5)……141
V.3.3. Performances adsorption - ultrafiltration (M5)……..142
V.3.4. Performances Coagulation -adsorption- ultrafiltration (M5)……143
V.3.5. Performances de l'adsorption comme prétraitement à l'ultrafiltration (M5). ……144
V.3.6. Performances ultrafiltration (M2)…….....145
V.3.7. Performances adsorption - ultrafiltration (M2)……... ..147
V.3.8. Performances Coagulation -adsorption- ultrafiltration (M2)……. ..148
V.3.9. Performances de l'adsorption comme prétraitement à l'ultrafiltration (M2)…… 149
V.3.10. Comparaison des valeurs de la résistance pour les membranes M2 et M5……150

V.4. CONCLUSION…….....150

V.1. INTRODUCTION

En ultrafiltration, le transfert de matière au travers de la membrane est fonction de plusieurs paramètres tels que la nature de la membrane, la nature de la solution et des conditions opératoires.

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire les phénomènes observés. Mais avant d'entamer l'étude de ces modèles, il est souhaitable de présenter quelques notions fondamentales.

V.1.1. Notion de polarisation de concentration

Les macromolécules en suspension dans la solution qui sont drainées vers la surface de la membrane par le mouvement du solvant ont tendance à s'y accumuler, il en résulte un gradient de concentration entre la surface de la membrane et au sein de la solution. Sous l'effet de ce gradient de concentration, les espèces retenues, qui ont en concentration élevée, ont tendance à diffuser de la paroi membranaire vers la solution, donc en sens opposé.

C'est sous l'influence de ces deux phénomènes opposés que se constitue un profil de concentration au voisinage de la membrane, dans une couche dont l'épaisseur dépend des conditions hydrodynamiques. C'est ce que l'on appelle la couche de polarisation de concentration. L'épaisseur de cette couche (limite) de polarisation de concentration est proportionnelle à l'épaisseur de la couche limite hydraulique.
La concentration à la paroi peut atteindre une valeur telle que certains colloïdes ou molécules telles que les protéines, peuvent former un gel.

V.1.2. Modélisation du transfert de solvant en ultrafiltration

V.1.2.1. Modèle des pores

En assimilant les fractures, pores et fissures qui représentent la couche active de la membrane à des canaux cylindriques de rayon R_p, de longueur moyenne Δx, on pourra utiliser le modèle d'écoulement de Poiseuille pour décrire le passage du solvant.

Le flux s'écrira comme suit :

$$J_v = \frac{N.\pi \mathrm{p}.R_\mathrm{p}^{\,4}.\Delta P}{8.\mu.\Delta x} \qquad \textit{Equation V. 1}$$

Avec :
J_v: débit de solvant par unité de surface [L/(h.m^2)]
N : nombre de pores par unité de surface
R_p : rayon de pores moyen (m)
ΔP : pression transmembranaire appliquée (bar)
μ : viscosité dynamique (Pa.s)
Δx : épaisseur de la membrane (m)

J_v peut s'exprimer en fonction de la porosité de la membrane

$$\varepsilon = N.\pi.R_P^2 \qquad \textit{Equation V. 2}$$

Avec :
ε : porosité de la membrane.

La combinaison des équations (V.2) et (V.3) donne

$$J_v = \frac{\varepsilon.R_P^2}{8.\mu}\Delta P \qquad \textit{Equation V. 3}$$

D'après cette équation, on remarque que, toutes choses égales par ailleurs, plus la porosité est faible, plus le débit de solvant est faible.
La résistance de la membrane au transfert de solvant s'exprime par :

$$R_m = \frac{8.\Delta x}{\varepsilon.R_P^2} \qquad \textit{Equation V. 4}$$

Avec :
R_m : résistance hydraulique de la membrane
L'équation se transforme alors en :

$$J_v = \frac{\Delta P}{\mu.R_m} \qquad \textit{Equation V. 5}$$

D'autre part, le transfert de solvant obéit à la loi de Darcy

$$J_v = L_P.\Delta P \qquad \textit{Equation V. 6}$$

L_p : perméabilité hydraulique de la membrane par rapport au solvant pur

$$L_P = \frac{1}{\mu.R_m} \qquad \textit{Equation V .7}$$

L'équation V.5 montre que le flux volumique du solvant est proportionnel à la pression appliquée et inversement proportionnel à la viscosité dynamique. Comme la viscosité est une fonction croissante de la concentration et décroissante de la température, on en déduit que le flux décroît avec la concentration et croit avec la température.

De nombreuses études ont relevé que la relation (V. 6) est valable pour certaines conditions :

- faible pression transmembranaire,

- grande vitesse de recirculation,
- concentration en soluté, faible.

Agissant simultanément sur le flux et la rétention, la pression constitue en ultrafiltration un paramètre important. Son action sur le flux est assez complexe : linéaire au départ, elle s'en écarte à partir d'un certain seuil et le flux tend, en général, vers une limite qui dépend de la nature des solutés, de leur concentration, et de la vitesse de circulation de la solution, comme l'illustre la figure V.1.

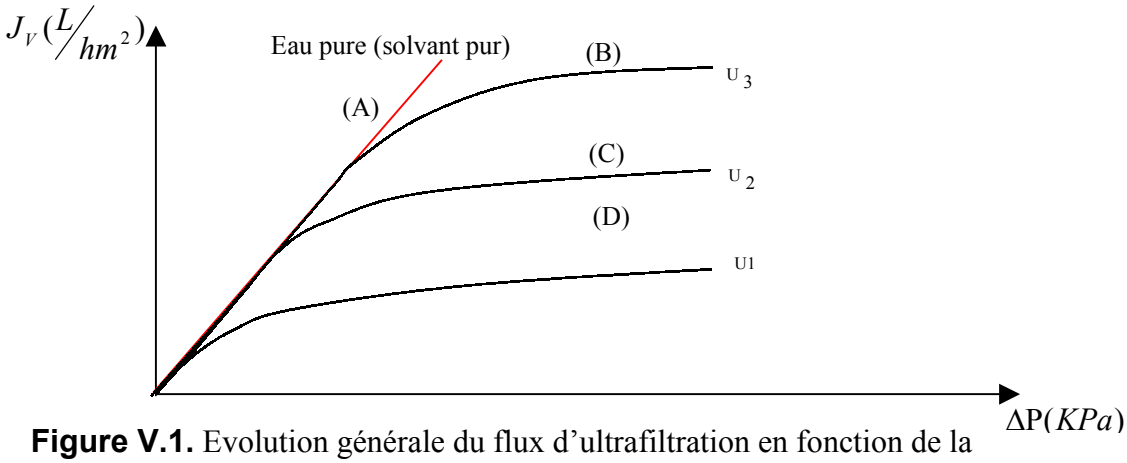


Figure V.1. Evolution générale du flux d'ultrafiltration en fonction de la pression et de la vitesse U d'écoulement de la charge ; $U_3>U_2>U_1$.

- Courbe (A) : représente le flux de perméat d'un solvant pur qui suit la loi de Darcy.
- Courbes(B),(C),(D) : représentent le flux de perméat d'une solution de macromolécules qui ne suit plus la loi de Darcy à partir d'une certaine valeur de ΔP .

VI.1.2.2. Modèle du film

C'est l'un des premiers modèles proposé pour expliquer la limitation du flux de perméat (Blatt 1970). Le nom du modèle du film est couramment donné aux modèles basés sur la théorie des transferts.

Pendant le processus d'ultrafiltration, la solution arrive vers la membrane par un flux convectif.

Une fraction du solvant passe par les pores de la membrane et génère une élévation de la valeur locale de la concentration du soluté, au voisinage de la membrane, par rapport à la concentration initiale. Ce qui donne lieu à l'apparition tout près de la membrane, d'une couche fine, d'épaisseur δ, dans laquelle la concentration en macromolécules varie de C_o à C_m , comme l'illustre la figure V. 2.

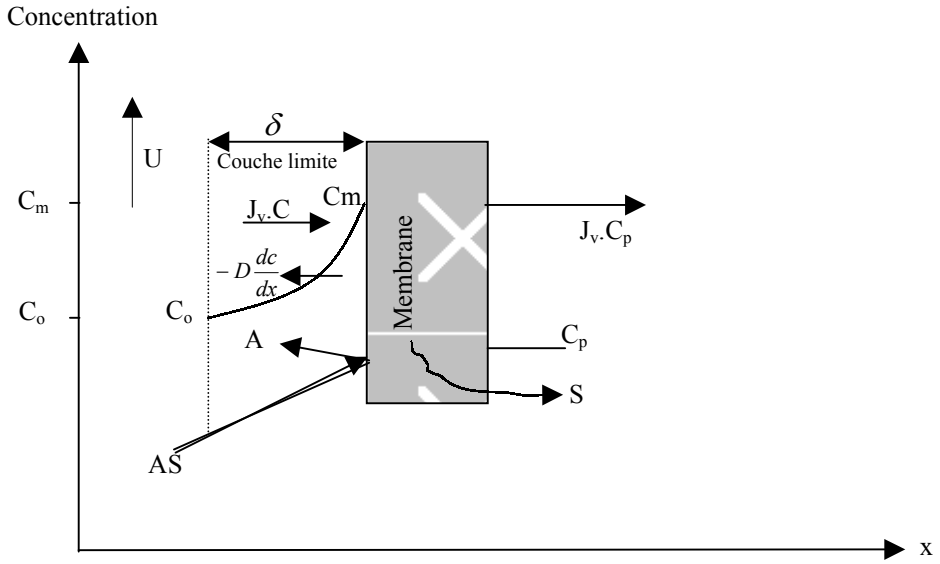


Figure V. 2. Modèle du film (polarisation primaire)
A : Soluté, S : solvant

Le modèle du film suppose que le transport est localisé à l'intérieur de cette couche.

Les transferts de soluté entre deux régions résultent donc de deux mouvements :

- un mouvement de diffusion selon la première loi de Fick,
- un mouvement de convection dû au flux transmembranaire.

En régime permanent, le bilan de matière pour un élément de volume compris entre ces deux plans, donne :

$$J_V(C-C_p)=-D\frac{dc}{dx} \qquad \textit{Equation V. 8}$$

En considérant le coefficient de diffusivité D du soluté dans le solvant constant dans l'épaisseur et tenant compte des conditions aux limites, on aura après intégration l'expression :

$$J_V=\frac{D}{\delta}\ln\frac{C_m-C_p}{C_o-C_p} \qquad \textit{Equation V. 9}$$

$$J_V=K.\ln\frac{C_m-C_p}{C_o-C_p} \qquad \textit{Equation V. 10}$$

Où C_o, C_m, C_p sont exprimées en (mg/L) et représentent respectivement les concentrations, en soluté dans la charge C_o, à la surface de la membrane C_m (en amont) et dans le perméat C_p.

$K=\frac{D}{\delta}$: coefficient de transfert de matière à l'interface liquide - membrane.

δ : épaisseur de la couche limite (m).

Si le taux de rétention est important, C_p est négligé

$C_p << C_o$; $C_p << C_m$

Donc : $$J_v = K.\ln\frac{C_m}{C_o}$$ *Equation V. 11*

K : dépend des conditions hydrodynamiques du système.

Remarque : dans le modèle du film, le flux de perméat final ne sera contrôlé que par la vitesse avec laquelle le soluté est transféré de la surface membranaire vers l'écoulement axial de l'alimentation, l'augmentation de flux de perméat ne peut se faire que par l'augmentation du coefficient de transfert de matière et donc par la réduction de l'épaisseur de la couche de polarisation.
Ce modèle montre également l'indépendance du flux de perméat par rapport à la pression transmembranaire

V.1.2.3. Modèle du gel

Selon cette théorie la solution à la surface de la membrane, au-delà d'une certaine pression peut devenir si concentrée en soluté qu'il y a formation d'une couche de gel. Cette couche de gel agit comme une épaisseur supplémentaire de la membrane et crée une résistance additionnelle au passage du filtrat, le flux s'écrira alors :

$$J_{v\,\lim} = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_g)} = K.\ln\frac{C_g}{C_o}$$ *Equation V. 12*

Avec
R_g : résistance du gel (m^{-1})
C_g : concentration du soluté au niveau de la couche de gel (mg/L).

Les limites de ce modèle résident dans le fait que K est supposé constant alors que le coefficient de diffusion D est souvent fonction de la concentration.

La figure V.3 permet d'illustrer ce phénomène :

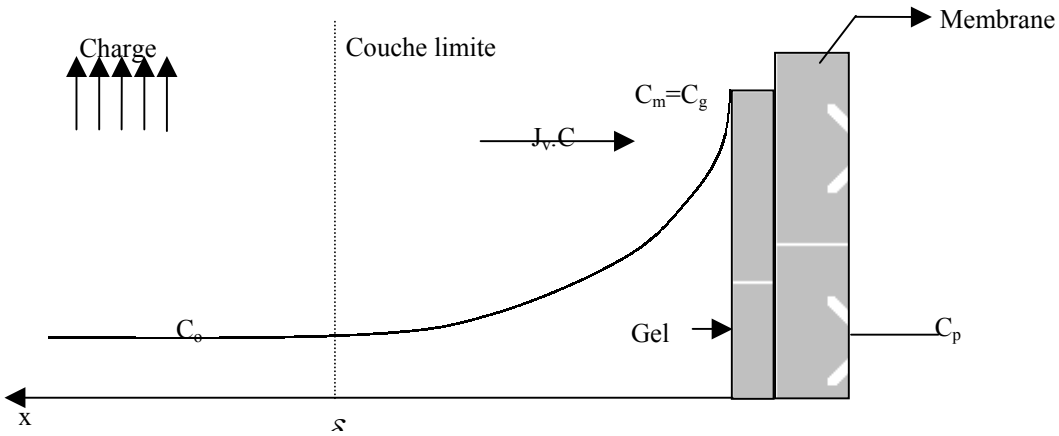


Figure V.3. Modèle de gel ou polarisation secondaire

V.1.2.4. Modèle osmotique

Goldsmith (1971) propose ce modèle selon lequel le gradient de concentration transmembranaire induit une pression osmotique " $\Delta\Pi$ " (non négligeable) qui tend à s'opposer à la pression appliquée. En effet, pour les fortes concentrations dans la couche de polarisation, en ultrafiltration, la pression osmotique peut devenir importante.
Le flux de perméat s'écrit alors :

$$J_v = \frac{\Delta P - \Delta\Pi}{\mu . R_m} \qquad \textit{Equation V. 13}$$

Lorsqu'il y a formation d'un gel, l'expression précédente devient :

$$J_v = \frac{\Delta P - \Delta\Pi}{\mu (R_m + R_d)} \qquad \textit{Equation V. 14}$$

R_d : résistance du dépôt réversible ou irréversible de soluté sur la membrane.
$\Delta P - \Delta\Pi$: Pression efficace

$$\Delta\pi = \sum a_i . C^n \qquad \textit{Equation V. 15}$$

Où « a » et « n » sont des constantes qui dépendent du soluté.

Cette pression osmotique exercée au bord de la membrane est directement fonction de la masse molaire et de la concentration des solutés. Selon le type de soluté considéré, il existe dans la littérature, plusieurs corrélations permettant de la

déterminer. La loi de Van't Hoff, relation linéaire entre la pression osmotique et la concentration massique en soluté C à une température donnée, est applicable pour des solutions diluées à faible poids moléculaire.

$$\pi(C) = \frac{CRT}{M} \qquad \textit{Equation V. 16}$$

M: masse molaire

Dés que la concentration augmente, cette linéarité n'est plus vérifiée.

V.1.3. MODELISATION DE LA POLARISATION EN ULTRAFILTRATION

Nous allons présenter les modèles décrivant le phénomène de polarisation de concentration en ultrafiltration.

Modèle de LEE (1985)

LEE s'est inspiré du phénomène de filtration pour modéliser la couche de polarisation.

Dans ce cas, la résistance du gâteau est remplacée par la résistance de polarisation.

Le flux s'écrit :

$$J_v = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_P)} \qquad \textit{Equation V. 17}$$

R_m : la résistance de la membrane
R_p : la résistance de polarisation

Modèle d'AIMAR (1987)

Ce modèle suppose que la limitation du flux de solvant est due à la présence d'une pression osmotique qui provient d'une différence d'activité du solvant entre deux plans et s'oppose à la pression hydraulique exercée lors de l'opération.

$$J_v = \frac{\Delta P - \Delta\pi}{\mu R_m} \qquad \textit{Equation V. 18}$$

Modèle de BOWEN (1995)

Ce modèle dynamique a été développé en assimilant la couche de polarisation à un milieu poreux et les macromolécules sont assimilées à des sphères.

$$J_v = \frac{P_1 - P_2}{\mu R_m} \qquad \textit{Equation V. 19}$$

P_1 : la pression au dessus de la membrane
P_2 : la pression en aval de la membrane

Modèle de RUIZ- BEVIA (1997)

Ce modèle suppose que le flux de solvant est limité par la pression osmotique

$$J_v = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{R_m - R_{ad}} \qquad \textit{Equation V. 20}$$

R_{ad} : résistance due au colmatage global

Ces modèles décrivant le phénomène de polarisation en ultrafiltration n'ont pas été appliqués du fait que nous avons remarqué que la concentration des matières organiques dans les effluents secondaires est faible et moins la polarisation de concentration joue un rôle. Par définition la couche de polarisation est une couche de diffusion qui résulte de la concentration des molécules retenues au voisinage de la membrane, cette couche est donc réversible, et disparaît lors de la régénération de la membrane au solvant.

V.2. Modèles de colmatage

Ces modèles ont pris en compte pour une exploitation des résultats obtenus, la variation du flux de perméat en fonction du temps, lors des opérations effectuées à pression transmembranaire constante et à vitesse tangentielle constante a été considérée.

La décroissance observée du flux de perméat est généralement attribuée à deux types de colmatage :

- le colmatage superficiel : il correspond à la formation d'un dépôt sur la paroi membranaire. Ce type de colmatage intervient quand la dimension des espèces en suspension est supérieure à celle des pores de la membrane;
- le colmatage interne : il se produit lorsque les espèces présentes dans l'eau sont suffisamment petites pour pénétrer à l'intérieur des pores. Il s'agit le plus souvent de molécules, qui par un phénomène d'adsorption tapissent la paroi interne des pores.

Dans la mesure où les eaux superficielles, comme les effluents secondaires, contiennent à la fois des particules, des colloïdes et des solutés, les deux phénomènes peuvent devenir importants.

Souvent utilisés pour exploiter les résultats expérimentaux, les modèles de Hermia (1982) reposent sur des hypothèses purement géométriques. Ces modèles ont été établis dans le cas d'une filtration frontale et représentent donc un colmatage continu. Ils n'ont pas été conçus pour représenter l'état d'équilibre qui est censé s'établir au cours d'une filtration tangentielle.

On peut considérer toutefois qu'ils sont utilisables dans les premiers instants d'une filtration tangentielle.

Selon le type de colmatage prédominant, de nombreux modèles ont été proposés pour représenter l'évolution du flux de perméat en fonction du temps, permettant d'identifier le mécanisme du colmatage.

Les modèles développés par Hermia (1982) ont permis la détermination de la nature du colmatage prédominant selon l'évolution du flux de perméat observé. Ces derniers font implicitement référence à la taille des particules colmatantes par rapport à celle des pores de la membrane.

V.2.1. Loi de colmatage total des pores (loi limite de dépôt)

Si chaque particule approchant de la membrane provoque l'obstruction totale d'un pore comme le montre la figure V. 4, la diminution de la surface active de la membrane est proportionnelle au volume de filtrat.

Si l'on applique la loi de Poiseuille donnée en équation V.1, à une pression transmembranaire constante, l'équation devient:

$$J_v = Cte.\ Rp^4.\ N \qquad \textit{Equation V. 21}$$

Si on appelle X le nombre de particules par unité de volume, après un temps de filtration t et le passage d'un volume V de filtrat, alors le nombre de pores colmatés est XV/A. Le débit de filtrat à cet instant est:

$$J_v = Cte.R_P^4(N - \frac{VX}{A}) \qquad \textit{Equation V. 22}$$

A : surface active de la membrane à l'instant t.
Soit :

$$J_v = J_{V_0} - \frac{K_1 V}{A} \qquad \textit{Equation V. 23}$$

J_{V_0} : flux de perméat initial

$K_1 = \Delta P\ \sigma / \mu\ R_m$

σ dépend des caractéristiques physico-chimiques de la suspension ainsi que de la taille et de la forme des particules.

La représentation du débit instantané de perméat J_v en fonction du volume filtré doit donc être une droite de pente - K_1/A.

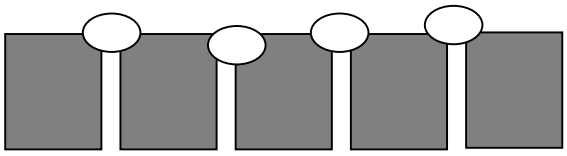


Figure V. 4. Colmatage total des pores

Ce modèle correspond à la filtration de suspensions de particules de tailles supérieures à celles des pores de la membrane tant qu'il n'y a pas formation de dépôt.

V.2.2. Loi de colmatage partiel des pores (loi normale de dépôt)

Si l'on considère que les particules peuvent se superposer et ne bouchent les pores que partiellement, la variation de la surface active de la membrane – d A(t) due à la filtration d'un volume dV, est proportionnelle à la surface active.

On a donc :

$$\frac{dA}{dt} = -\sigma' Q_f \frac{A}{A_0} \qquad \textit{Equation V. 24}$$

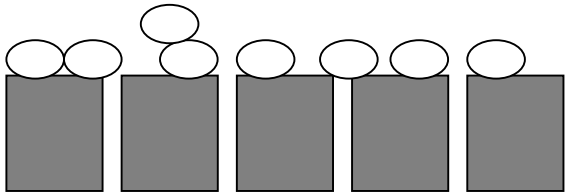


Figure V. 5. Colmatage partiel des pores

A_0 : surface membranaire initiale

σ' : paramètre de la loi normale de dépôt caractérisant le pouvoir colmatant de la solution

avec $$Q_f = \frac{\Delta P.A_t}{\mu R_m} \qquad \textit{Equation V. 25}$$

Alors que la limite de dépôt est caractérisée par :

$$\frac{dA}{dt} = -\sigma' Q_f \qquad \textit{Equation V. 26}$$

Après intégration de l'équation on obtient :

$$A_t = \frac{A_0}{1 + \frac{\sigma' \Delta P.t}{\mu R_m}} \qquad \textit{Equation V. 27}$$

avec $k_1 = \frac{\sigma'}{A_0}$ $\qquad \frac{1}{J_V} = \frac{1}{J_{V_0}} - k_1 t$ $\qquad$ *Equation V. 28*

La représentation de l'inverse du flux en fonction du temps doit donc être linéaire.

VI.2.3. Loi de colmatage interne des pores

HERMANS et BREDEE (1936) ont supposé que tous les pores cylindriques de la membrane ont un diamètre et une longueur identiques, et que tous les colloïdes ou solutés entraînés par un volume de filtrat « dV» sont adsorbés sous forme d'une monocouche jusqu'à recouvrement complet de la surface entière. Ceci correspond à une diminution du rayon des pores dr_p.

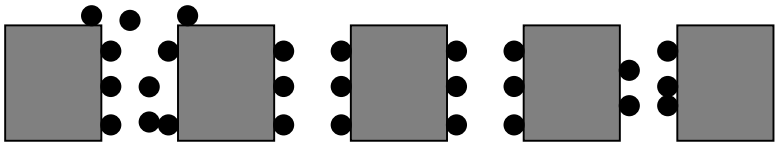


Figure V. 6. Colmatage interne des pores

Après un passage d'un volume filtré dV_f à travers la membrane, le bilan de matière sur les particules peut s'écrire selon HERMANS et BREDEE :

$$N(-2\pi r_P(dr_p)\, L) = B\,(dV_f) \qquad \textit{Equation V. 29}$$

N : nombre de pores de la membrane
r_p: rayon du pore
L : longueur des pores
B : le volume de particules déposé par unité de volume filtré.

L'application de la loi de Poiseuille, après intégration de cette équation, donne une relation entre le volume de filtrat V et le temps de filtration t.

$$\frac{t}{V} = \frac{1}{J_V} + k_1 t \qquad \textit{Equation V. 30}$$

VI.2.4. Loi de filtration sur gâteau

Toutes les particules sont supposons retenues et forment un dépôt à la surface de la membrane, comme le montre la figure V. 7.

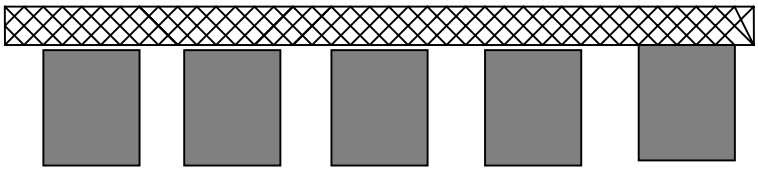


Figure V. 7. Filtration sur gâteau

La résistance du gâteau ainsi formé augmente proportionnellement au volume filtré cumulé V. Ainsi Hermia (1982) propose :

$$R_t = R_m (1+ \alpha J_0 V) \qquad \textit{Equation V. 31}$$

R_t : résistance totale à l'écoulement (m^{-1}).
R_m : résistance de la membrane neuve (m^{-1}).
α : résistance spécifique du dépôt (m / Kg)
En écrivant que la résistance totale est la somme de la résistance de la membrane R_m et de celle du gâteau R_{cr} (résistance croissante), on obtient l'équation bien connue de la filtration sur gâteau..

$$R_t = R_m + R_{cr} = R_m + \frac{\alpha w V_f}{A} \qquad \textit{Equation V. 32}$$

$$\frac{t}{V} = \frac{1}{J_{V_0}} + \frac{\alpha w V}{2AR_m J_{v0}} \qquad \textit{Equation V. 33}$$

$a = 1/ J_{v0}$; $b = \alpha$ w V/ $2AR_m J_{v0}$

$$\frac{t}{V} = aV + b \qquad \textit{Equation V. 34}$$

w : masse du gâteau par unité de volume filtré (Kg/m^3 de filtrat). Cette grandeur dépend de la densité du filtrat, de la fraction massique de solides dans la suspension et de l'humidité du dépôt (rapport du poids humide au poids sec).

V.3. Résultats de la modélisation

Notre objectif est d'utiliser les équations établies par Hermia (1982). Pour interpréter les résultats expérimentaux, nous allons nous baser sur ces dernières

relatives à la variation du volume de filtrat en fonction du temps. Toutefois, avant de nous livrer à cet exercice, nous avons représenté pour chaque traitement la variation du volume filtré en fonction du temps.

Il apparaît que, en première approximation, le volume filtré varie linéairement en fonction du temps pour tous les cas considérés.

Ce résultat ne correspond à aucun des modèles proposés par Hermia et nécessite donc une interprétation différente que nous présentons dans les paragraphes suivants.

V.3. I. Performances de l'ultrafiltration (M5)

Nous avons d'une part tracé, pour chaque membrane et pour chaque traitement la courbe V= f(t), d'autre part rassemblé sur une même courbe les résultats des mesures de la perméabilité de la membrane réalisées en début, en fin d'essai et après régénération, à Δ P = 1 bar, U = 3 m/s, T = 298 K.

- Cas de la membrane M5

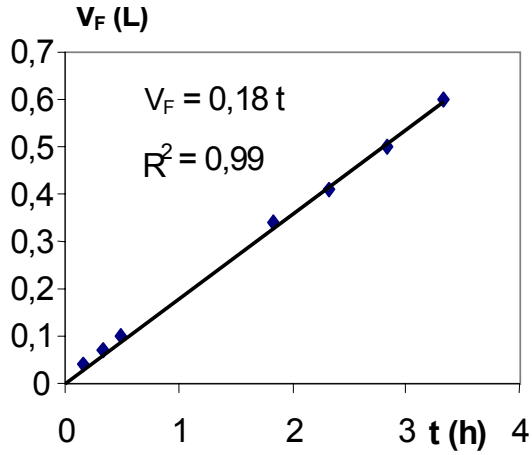


Figure V. 8. UF (M5)

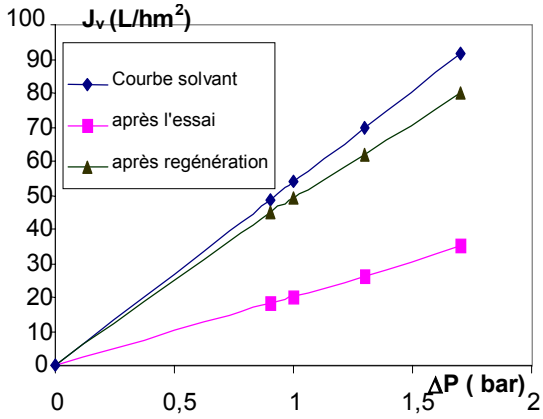


Figure V. 9. Perméabilité de la membrane avant et après essai de concentration et après régénération (M5)

La figure V.9 prouve que la perméabilité de la membrane est constante et qu'il n'y a donc pas, pendant la filtration d'évolution de cette perméabilité, donc pas de colmatage et pas de formation de dépôt.

Ceci peut être interprété par le fait que la vitesse tangentielle et donc la contrainte de cisaillement à la surface de la membrane sont suffisamment importantes pour éviter la formation d'un dépôt. Les essais sont réalisés en conditions
" subcritiques " c'est à dire dans des conditions telles que les colloïdes ne se déposent pas sur la membrane.

L'observation de la figure V.9 montre néanmoins que la perméabilité de la membrane à la fin de l'essai est différente de la perméabilité à l'eau mesurée initialement. Il y a donc bien une diminution de la perméabilité de la membrane qui est partiellement irréversible puisque ce phénomène ne disparaît pas lorsque l'on

mesure la perméabilité à l'eau en fin d'essai : il ne s'agit donc pas d'une couche diffusionnelle (couche de polarisation). Pour recouvrer la perméabilité à l'eau initiale, il faut procéder à un nettoyage chimique de la membrane.

L_{p_0} est la perméabilité à l'eau et R_m la résistance de la membrane avant l'essai.

L_{P_c} est la perméabilité à l'eau et R_c la résistance à la fin de l'essai:

L_{P_r} est la perméabilité à l'eau après régénération chimique :

R_a la résistance due à l'adsorption se calcule comme suit: $R_a = R_c - R_m$

Les résultats de cet essai peuvent donc être résumés dans le tableau suivant :

Tableau V.1. Valeurs de la perméabilité (L/hm^{2}bar) de la membrane M5 pour différentes conditions

L_{p_0} (avant l'essai de concentration)	L_{P_c} (après l'essai de concentration)	L_{P_r} (après l'essai de régénération)
54	22	48,8

Tableau V.2. Valeurs de la résistance (m^{-1})

Résistance de la membrane R_m (m^{-1})	Résistance (après l'essai de concentration) R_c (m^{-1})	Résistance (après l'essai de régénération) R_r (m^{-1})	Résistance due à l'adsorption R_a (m^{-1})
6.10^{12}	$14{,}8.10^{12}$	$6{,}7.10^{12}$	$8{,}8.10^{12}$

Dans la mesure où tous les essais présentent ces mêmes caractéristiques nous présenterons un tableau identique après chaque série de traitement.

La seule explication de ces observations est l'existence d'un phénomène d'adsorption sur et dans la membrane qui se produit pendant la période initiale où l'effluent est mis en circulation au contact de la membrane avant l'ouverture de la vanne de filtration.

V.3. 2. Performances coagulation- ultrafiltration (M5)

Les résultats des mesures du volume filtré en fonction du temps et de la perméabilité de la membrane réalisées en début, en fin d'essai et après régénération, à Δ P = 1 bar, U = 3 m/s, T = 298 K sont représentés par les figures V.10 et V.11.

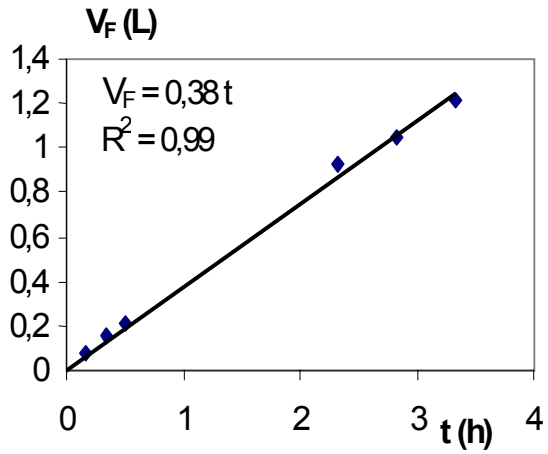


Figure V. 10. Coagulation /UF (M5)

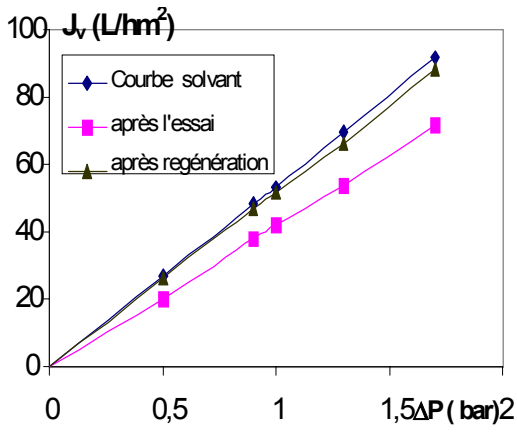


Figure V. 11. Perméabilité de la membrane avant et après essai de concentration et après régénération (M5)

Les tableaux V.3 et V.4 donnent les valeurs de la perméabilité avant et après essai de concentration et essai de régénération ainsi que les valeurs des résistances. Le calcul de la résistance due à l'adsorption a été fait.

Tableau V.3. Valeurs de la perméabilité (L/hm^{2}bar)

L_{p_0} (avant l'essai de concentration)	L_{P_c} (après l'essai de concentration)	L_{P_r} (après l'essai de régénération)
53	42	52

Tableau V.4. Valeurs de la résistance (m^{-1})

Résistance de la membrane R_m (m^{-1})	Résistance (après l'essai de concentration) R_c (m^{-1})	Résistance (après l'essai de régénération) R_r (m^{-1})	Résistance due à l'adsorption R_a (m^{-1})
6,2.10 ^{12}	7,8.10 ^{12}	6,3.10 ^{12}	1,6.10 ^{12}

Nous pouvons conclure de ces résultats que:

1) les flocs présents dans l'eau à traiter ne se déposent pas ou que s'ils se déposent la résistance du gâteau formé est négligeable devant la résistance de la membrane.
2) le phénomène d'adsorption initiale existe toujours mais qu'il est beaucoup moins important que dans le cas de l'ultrafiltration seule. Ceci veut dire que la coagulation est efficace pour modifier une fraction des solutés qui a un potentiel d'adsorption sur la membrane et qui contribue notablement à la chute de la

perméabilité. On peut en déduire qu'il s'agit des macromolécules de masse moléculaire relativement importante et que l'adsorption résiduelle est due aux plus petites molécules, peu sensibles à la coagulation.

V.3. 3. Performances adsorption- ultrafiltration (M5)

Les résultats des mesures du volume filtré en fonction du temps et de la perméabilité de la membrane réalisées en début, en fin d'essai et après régénération, à Δ P = 1 bar, U = 3 m/s, T = 298 K sont représentés par les figures V.12 et V.13.

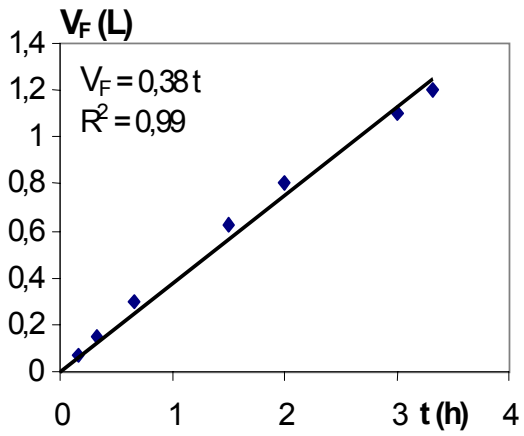


Figure V. 12. Adsorption /UF (M5)

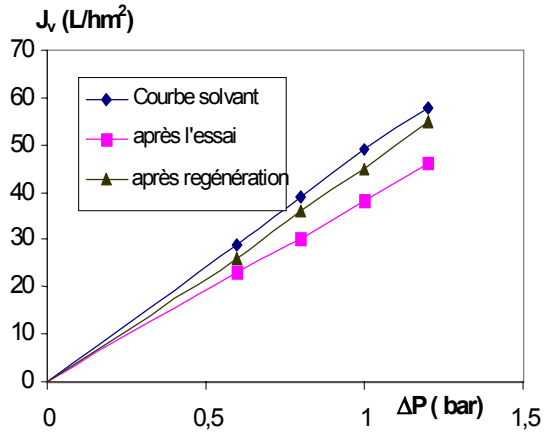


Figure V. 13. Perméabilité de la membrane avant et après essai de concentration et après régénération (M5)

Les tableaux V.5 et V.6 donnent les valeurs de la perméabilité avant et après essai de concentration et essai de régénération ainsi que les valeurs des résistances. Le calcul de la résistance due à l'adsorption a été fait.

Tableau V.5. Valeurs de la perméabilité (L/hm^{2}bar)

L_{p_0} (avant l'essai de concentration)	L_{P_c} (après l'essai de concentration)	L_{P_r} (après l'essai de régénération)
49	38	45

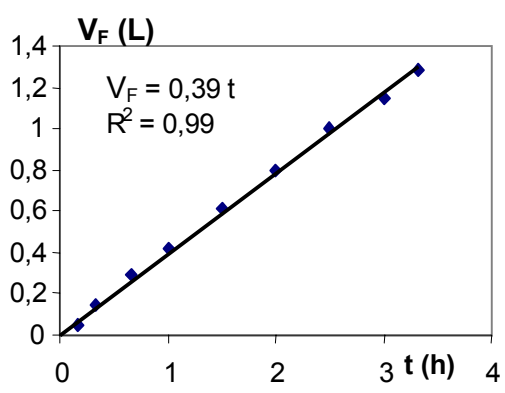
Tableau V.6. Valeurs de la résistance (m^{-1})

Résistance de la membrane R_m (m^{-1})	Résistance (après l'essai de concentration) R_c (m^{-1})	Résistance (après l'essai de régénération) R_r (m^{-1})	Résistance due à l'adsorption R_a (m^{-1})
6.6. 10^{12}	8,6.10^{12}	7,3.10^{12}	2.10^{12}

Les conclusions sont équivalentes au cas précédent (pas de dépôt des particules de charbon, efficacité du CAP pour retenir une fraction colmatante) : on peut toutefois supposer que la fraction retenue par le charbon actif est plutôt la fraction de petites molécules organiques et on peut donc s'attendre à une action complémentaire du charbon actif et du coagulant. C'est effectivement ce qui est observé dans le traitement suivant.

V.3.4.Performances coagulation - adsorption- ultrafiltration (M5)

Les résultats des mesures du volume filtré en fonction du temps et de la perméabilité de la membrane réalisées en début, en fin d'essai et après régénération, à Δ P = 1 bar, U = 3 m/s, T = 298 K sont représentés par les figures V.14 et V.15.



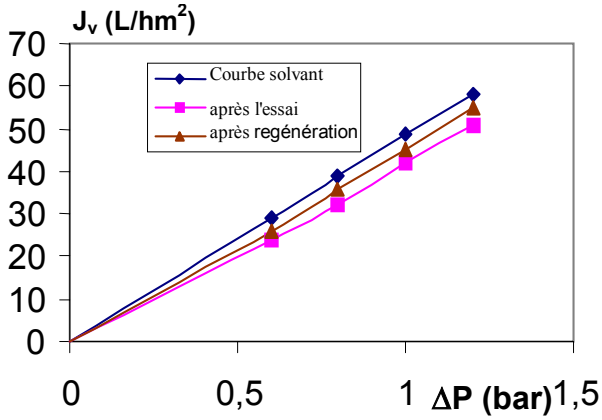


Figure V. 14. Coagulation/ Adsorption /UF (M5) **Figure V. 15** Perméabilité de la membrane avant et après essai de concentration et après régénération (M5)

Les tableaux V.7 et V.8 donnent les valeurs de la perméabilité avant et après essai de concentration et essai de régénération ainsi que les valeurs des résistances. Le calcul de la résistance due à l'adsorption a été fait.

Tableau V.7. Valeurs de la perméabilité (L/hm^{2}bar)

L_{p_0} (avant l'essai de concentration	L_{P_c} (après l'essai de concentration)	L_{P_r} (après l'essai de régénération)
49	42	46

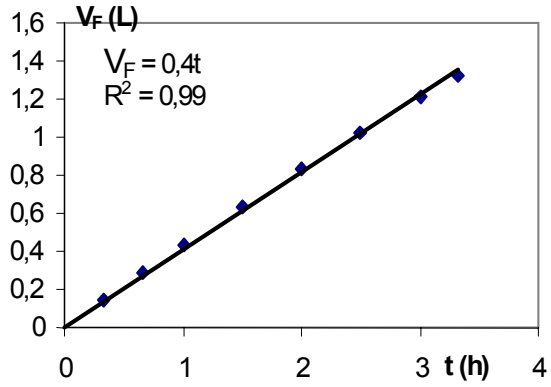
Tableau V.8. Valeurs de la résistance (m^{-1})

Résistance de la membrane R_m (m^{-1})	Résistance (après l'essai de concentration) R_c(m^{-1})	Résistance (après l'essai de régénération) R_r (m^{-1})	Résistance due à l'adsorption R_a (m^{-1})
6.6. 10^{12}	7.8. 10^{12}	7.3. 10^{12}	1.2. 10^{12}

Comme prévu, l'action conjointe du coagulant et de l'adsorbant est plus efficace que l'action d'un seul de ces additifs.

V.3. 5. Performances d'adsorption comme prétraitement à l'ultrafiltration (M5)

Les résultats des mesures du volume filtré en fonction du temps et de la perméabilité de la membrane réalisées en début, en fin d'essai et après régénération, à Δ P = 1 bar, U = 3 m/s, T = 298 K sont représentés par les figures V.16 et V.17.



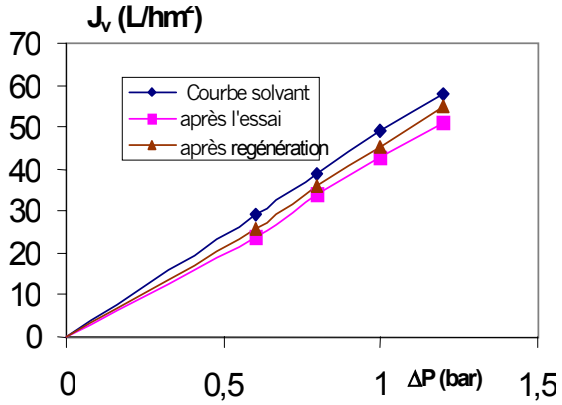


Figure V.16. Adsorption comme prétraitement (M5) **Figure V. 17.** Perméabilité de la membrane avant et après essai de concentration et après régénération (M5)

Les tableaux V.9 et V.10 donnent les valeurs de la perméabilité avant et après essai de concentration et essai de régénération ainsi que les valeurs des résistances. Le calcul de la résistance due à l'adsorption a été fait.

Tableau V.9. Valeurs de la perméabilité (L/hm^{2}bar)

L_{p_0} (avant l'essai de concentration)	L_{P_c} (après l'essai de concentration)	L_{P_r} (après l'essai de régénération)
49	43	45

Tableau V.10. Valeurs de la résistance (m^{-1})

Résistance de la membrane R_m (m^{-1})	Résistance (après l'essai de concentration) R_c (m^{-1})	Résistance (après l'essai de régénération) R_r (m^{-1})	Résistance due à l'adsorption R_a (m^{-1})
6.6. 10^{12}	7,6. 10^{12}	7,3. 10^{12}	1. 10^{12}

Ces résultats paraissent remettre en cause la conclusion précédente puisque l'adsorbant seul est suffisant pour obtenir en cours de filtration une perméabilité très peu différente de la perméabilité à l'eau. On peut supposer qu'il s'agit ici d'un effet lié à la cinétique d'adsorption. Dans le cas de cet essai la membrane est en contact dès

l'instant initial avec une eau dont la concentration en matières organiques est plus faible que dans les essais précédents.

Conclusion

En conclusion, nous présentons sur un tableau récapitulatif, les résistances additionnelles dues au phénomène d'adsorption pour les différents traitements considérés pour la membrane M5.

Tableau V.11. Valeurs des résistances en fonction des traitements

Résistance due à l'adsorption R_a (m^{-1})	Membrane d'ultrafiltration M5
UF seule	$8{,}8 \cdot 10^{12}$
Coagulant + UF	$1{,}6 \cdot 10^{12}$
CAP + UF	$2 \cdot 10^{12}$
Coagulant + CAP + UF	$1{,}2 \cdot 10^{12}$
Préadsorption + UF	$1 \cdot 10^{12}$

Ce tableau permet de quantifier l'influence relative des différents prétraitements sur l'amélioration des conditions de fonctionnement de la membrane. Il permet de quantifier l'influence des différents additifs. Ainsi le coagulant ou le charbon actif utilisés, permettent de diviser par 4 à 5 la résistance due à l'adsorption. Bien que le résultat soit en apparence identique, chacun de ces réactifs est principalement efficace pour une fraction donnée des molécules adsorbables, le charbon actif surtout pour les petites molécules, le coagulant surtout pour les grosses molécules. Leur efficacité à peu près équivalente montre que ces deux fractions jouent à peu près le même rôle en ce qui concerne le colmatage de la membrane.

Comme on doit s'y attendre, l'utilisation simultanée de ces deux réactifs conduit à une diminution sensible de la résistance d'adsorption qui est maintenant divisée par un facteur moyen de 7,5. Comme nous l'avons indiqué précédemment le très bon résultat apparemment contradictoire obtenu avec la pré- adsorption (division par 9 de la résistance due à l'adsorption) montre à la fois l'efficacité potentielle du charbon actif et le fait que, pour obtenir cette efficacité il faudrait un temps de contact important, ce qui constitue un élément défavorable pour le dimensionnement des installations.

V.3. 6. Performances d'Ultrafiltration membrane (M2)

L'interprétation des résultats sera conduite de façon identique pour la membrane M2 dont le seuil de coupure est légèrement supérieur à celui de la membrane M5 et donc la perméabilité plus élevée.

Les résultats des mesures du volume filtré en fonction du temps et de la perméabilité de la membrane réalisées en début, en fin d'essai et après régénération, à $\Delta P = 1$ bar, $U = 3$ m/s, $T = 298$ K sont représentés par les figures V.18 et V.19.

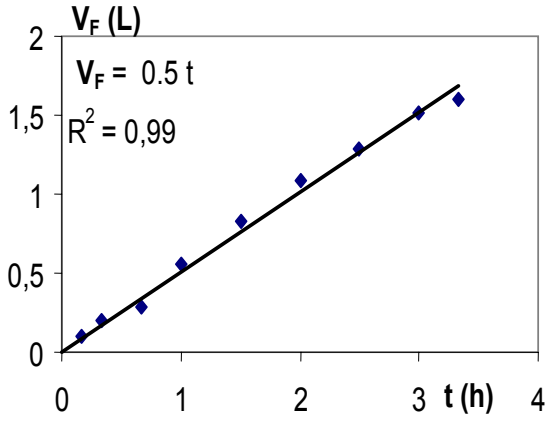


Figure V. 18. UF (M2)

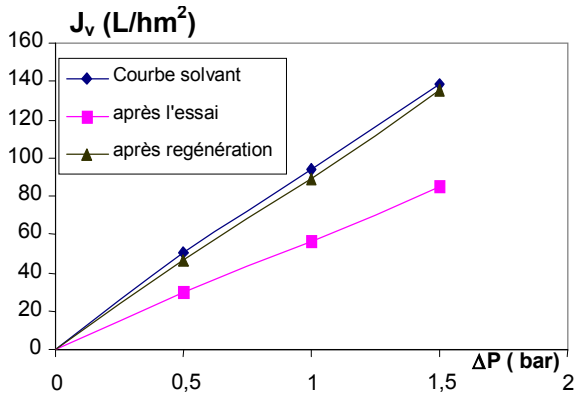


Figure V. 19. Perméabilité de la membrane avant et après essai de concentration et après régénération (M2)

Les tableaux V.12 et V.13 donnent les valeurs de la perméabilité avant et après essai de concentration et essai de régénération ainsi que les valeurs des résistances. Le calcul de la résistance due à l'adsorption a été fait.

Tableau V.12. Valeurs de la perméabilité (L/hm^{2}bar)

L_{p_0} (avant l'essai de concentration)	L_{P_c} (après l'essai de concentration)	L_{P_r} (après l'essai de régénération)
94	60	89

Tableau V.13. Valeurs de la résistance (m^{-1})

ΔP (bar)	Résistance de la membrane R_m (m^{-1})	Résistance (après l'essai de concentration) R_c(m^{-1})	Résistance (après l'essai de régénération) R_r (m^{-1})	Résistance due à l'adsorption R_a (m^{-1})
1	$3{,}4.10^{12}$	$5.4.\ 10^{12}$	$3{,}7.\ 10^{12}$	$2.\ 10^{12}$

La figure V. 18 prouve que la perméabilité de la membrane est constante et qu'il n'y a donc pas pendant la filtration d'évolution de cette perméabilité, donc pas de colmatage et pas de formation de dépôt.

Ceci peut être interprété par le fait que la vitesse tangentielle et donc la contrainte de cisaillement à la surface de la membrane sont suffisamment importantes pour éviter la formation d'un dépôt. Les essais sont réalisés en conditions " subcritiques " c'est à dire dans des conditions telles que les colloïdes ne se déposent pas sur la membrane.

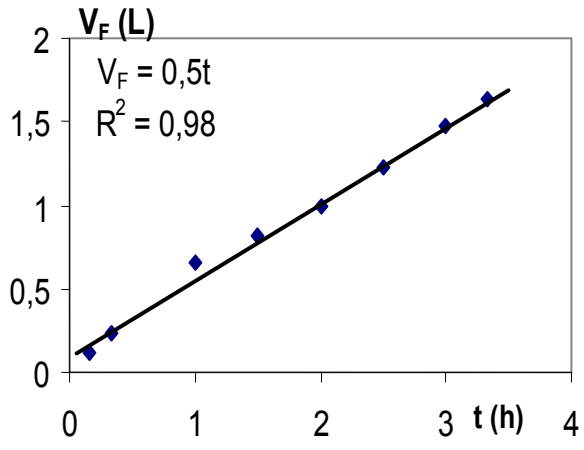
Nous pouvons conclure de ces résultats que:

1) les flocs présents dans l'eau à traiter ne se déposent pas ou que s'ils se déposent la résistance du gâteau formé est négligeable devant la résistance de la membrane.

2) le phénomène d'adsorption initiale existe toujours mais qu'il est beaucoup moins important que dans le cas de l'ultrafiltration seule. Ceci veut dire que la coagulation est efficace pour transformer une fraction qui a un potentiel d'adsorption sur la membrane et qui contribue notablement à la chute de la perméabilité. On peut en déduire qu'il s'agit des macromolécules de masse moléculaire relativement important et que l'adsorption résiduelle est due aux plus petites molécules peu sensibles à la coagulation.

V.3. 7.Performances adsorption - ultrafiltration (M2)

Les résultats des mesures du volume filtré en fonction du temps et de la perméabilité de la membrane réalisées en début, en fin d'essai et après régénération, à Δ P = 1 bar, U = 3 m/s, T = 298 K sont représentés par les figures V.20 et V.21.



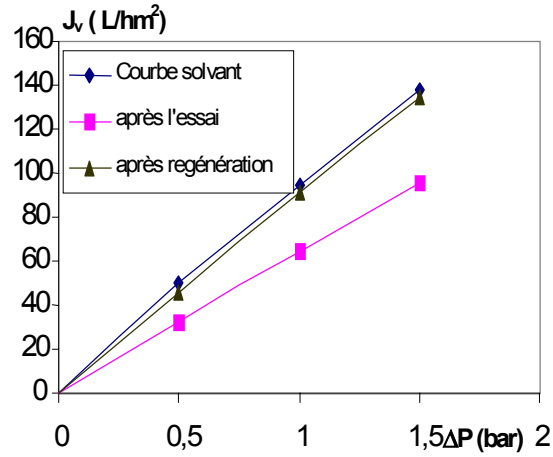


Figure V. 20 : Adsorption /UF (M2)

Figure V. 21: Perméabilité de la membrane avant et après essai de concentration et après régénération (M2)

Les tableaux V.14 et V.15 donnent les valeurs de la perméabilité avant et après essai de concentration et essai de régénération ainsi que les valeurs des résistances. Le calcul de la résistance due à l'adsorption a été fait.

Tableau V. 14. Valeurs de la perméabilité (L/hm^{2}bar)

L_{p_0} (avant l'essai de concentration)	L_{P_c} (après l'essai de concentration)	L_{P_r} (après l'essai de régénération)
94	64	90,7

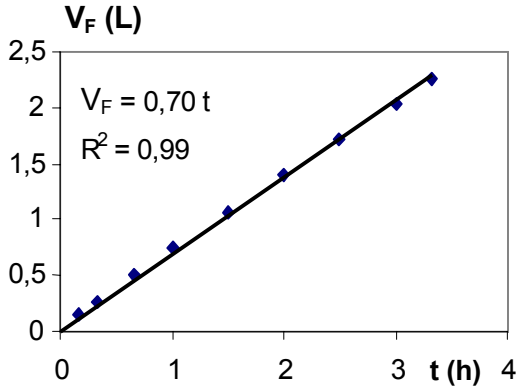
Tableau V. 15. Valeurs de la résistance (m^{-1})

Résistance de la membrane R_m (m^{-1})	Résistance (après l'essai de concentration) R_c(m^{-1})	Résistance (après l'essai de régénération) R_r (m^{-1})	Résistance due à l'adsorption R_a (m^{-1})
$3,4.10^{12}$	$5,1.10^{12}$	$3,6.10^{12}$	$1,7.10^{12}$

Les conclusions sont équivalentes à celles du paragraphe précédent (pas de dépôt des particules de charbon, efficacité du CAP pour retenir une fraction colmatante) : on peut toutefois supposer que la fraction retenue par le charbon actif est plutôt la fraction de petites molécules organiques et on peut donc s'attendre à une action complémentaire du charbon actif et du coagulant

V.3.8. Performances coagulation - adsorption- ultrafiltration (M2)

Les résultats des mesures du volume filtré en fonction du temps et de la perméabilité de la membrane réalisées en début, en fin d'essai et après régénération, à Δ P = 1 bar, U = 3 m/s, T = 298 K sont représentés par les figures V.22 et V.23.



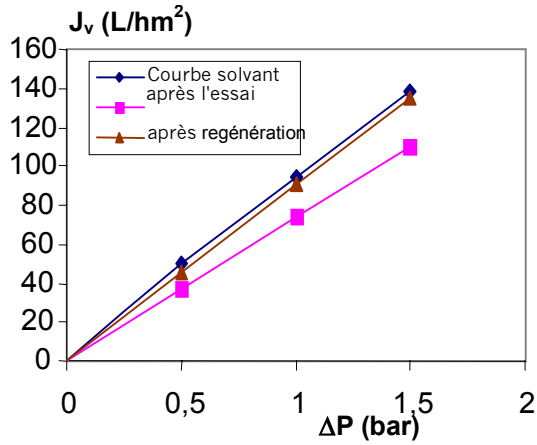


Figure V. 22. Coagulation/ Adsorption /UF (M2) **Figure V. 23.** Perméabilité de la membrane avant et après essai de concentration et après régénération (M2)

Les tableaux V.16 et V.17 donnent les valeurs de la perméabilité avant et après essai de concentration et essai de régénération ainsi que les valeurs des résistances. Le calcul de la résistance due à l'adsorption a été fait.

Tableau V. 16. Valeurs de la perméabilité (L/hm^{2}bar)

L_{p_0} (avant l'essai de concentration)	L_{P_c} (après l'essai de concentration)	L_{P_r} (après l'essai de régénération)
94	74	90.7

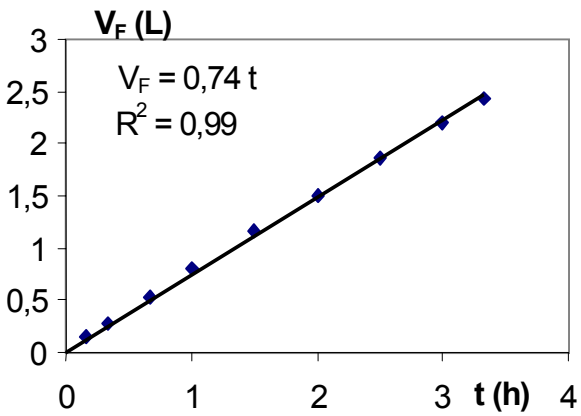
Tableau V. 17. Valeurs de la résistance (m^{-1})

Résistance de la membrane R_m (m^{-1})	Résistance (après l'essai de concentration) R_c (m^{-1})	Résistance (après l'essai de régénération) R_r (m^{-1})	Résistance due à l'adsorption R_a (m^{-1})
$3{,}4.10^{12}$	$4{,}4.\ 10^{12}$	$3.6.\ 10^{12}$	$1.\ 10^{12}$

Comme prévu, l'action conjointe du coagulant et de l'adsorbant est plus efficace que l'action d'un seul de ces additifs.

V.3.9. Performances de l'adsorption comme prétraitement à l'ultrafiltration (M2)

Les résultats des mesures du volume filtré en fonction du temps et de la perméabilité de la membrane réalisées en début, en fin d'essai et après régénération, à Δ P = 1 bar, U = 3 m/s, T = 298 K sont représentés par les figures V.24 et V.25.



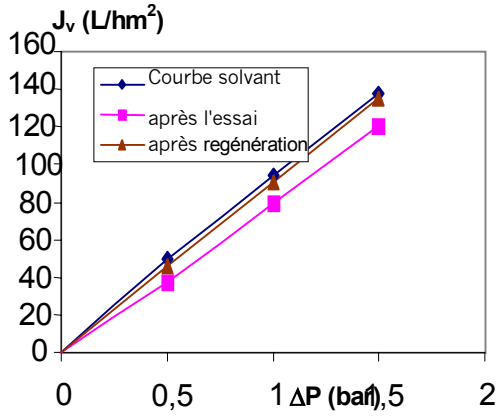


Figure V. 24. Adsorption comme prétraitement (M2) **Figure V. 25.**Perméabilité de la membrane avant et après essai de concentration et après régénération (M2)

Les tableaux V.18 et V.19 donnent les valeurs de la perméabilité avant et après essai de concentration et essai de régénération ainsi que les valeurs des résistances. Le calcul de la résistance due à l'adsorption a été fait.

Tableau V. 18. Valeurs de la perméabilité (L/hm^{2}bar)

L_p (avant l'essai de concentration)	L_{P_c} (après l'essai de concentration)	L_{P_r} (après l'essai de régénération)
94	80	90.7

Tableau V. 19. Valeurs de la résistance (m^{-1})

ΔP (bar)	Résistance Au solvant R_m (m^{-1})	Résistance (après l'essai de concentration) R_c(m^{-1})	Résistance (m^{-1}) (après l'essai de régénération) R_r	Résistance due à l'adsorption R_a (m^{-1})
1	3,4.10^{12}	4,1. 10^{12}	3,6. 10^{12}	0.7. 10^{12}

Ces résultats paraissent remettre en cause la conclusion précédente puisque l'adsorbant seul est suffisant pour obtenir en cours de filtration une perméabilité très peu différente de la perméabilité à l'eau. On peut supposer qu'il s'agit ici d'un effet lié à la cinétique d'adsorption. Dans le cas de cet essai la membrane est en contact dès l'instant initial avec une eau dont la concentration en matières organiques est plus faible que dans les essais précédents.

V.3.10. Comparaison des valeurs de la résistance pour les membranes M2 et M5

Le tableau V. 20 décrit la comparaison des valeurs de la résistance due à l'adsorption pour les deux membranes M2 et M5.

Tableau V. 20. Tableau comparatif des valeurs de la résistance additionnelle due à l'adsorption pour les essais avec M2 et M5

Résistance due à l'adsorption R_a (m^{-1})	Membrane d'ultrafiltration M5	Membrane d'ultrafiltration M2
UF seule	$6{,}1 .10^{12}$	$2. 10^{12}$
Coagulant + UF	$1{,}6.10^{12}$	$1{,}5. 10^{12}$
CAP + UF	$2{,}7.10^{12}$	$1{,}7.10^{12}$
Coagulant + CAP + UF	$1{,}2.10^{12}$	$1. 10^{12}$
Pré- adsorption + UF	1.10^{12}	$0{,}7.10^{12}$

Les résultats obtenus avec la membrane M2 confirment ceux obtenus avec la membrane M5 et renforcent l'interprétation donnée.
Les différences constatées des valeurs de la résistance entre les essais avec les membranes M2 et M5 peuvent être interprétées de la façon suivante: les résistances dues à l'adsorption diminuent au fur et à mesure que l'on procède au couplage des procédés physico-chimiques à l'ultrafiltration.
Nous constatons que les résistances R_a dues à l'adsorption pour la membrane M2 sont inférieures à celles de la membrane M5 du fait de la différence des seuils de coupure. Ceci s'explique par la dimension des pores légèrement supérieure pour la membrane M2 : de ce fait le recouvrement de la paroi des pores par les molécules adsorbées se traduit par une plus faible variation de la perméabilité.
Lorsque le phénomène prédominant est l'adsorption, la dimension des pores est réduite et une diminution du flux de perméat est observée.

V. 4. CONCLUSION

Nous remarquons que la variation des volumes de perméat recueillis en fonction du temps sont tous linéaires. Ainsi, nous pouvons dire que l'adsorption est le phénomène limitant dans tous les cas.

Dans ces conditions, il est vain de penser à utiliser les modèles établis par Hermia pour interpréter nos résultats. Ces modèles de colmatage basés sur des critères purement géométriques ne semblent pas convenir à la description de l'ultrafiltration, du couplage coagulation ultrafiltration, et le procédé Coagulation Adsorption - Ultrafiltration d'un effluent secondaire sur des membranes minérales M2 et M5. Ces modèles ne permettent pas de rendre compte du phénomène initial d'adsorption.

Une interprétation cohérente de l'ensemble des résultats est obtenue par la prise en compte de ce phénomène d'adsorption. Le calcul d'une résistance supplémentaire due à l'adsorption permet de quantifier ce phénomène et de comparer les différentes efficacités des prétraitements.

Il faut remarquer que ce comportement résulte des conditions expérimentales particulières observées (U = 3 m/s). De telles conditions ne sont pas réalistes pour une utilisation industrielle à cause de la dépense énergétique très importante (voir annexe II). Par contre, on peut penser retrouver des conditions très proches avec une consommation énergétique beaucoup plus faible grâce à la mise en œuvre de membranes à fibres creuses immergées (Decarolis 2001). C'est dans cette voie que la suite de ces travaux pourrait s'orienter.

CONCLUSION GENERALE

Cette étude s'inscrit dans le cadre d'une réutilisation des eaux usées après un traitement tertiaire en utilisant des procédés hybrides physico-chimiques tels que la coagulation et l'adsorption couplés à une séparation par membranes.

Le développement des procédés à membranes doit s'accompagner d'une amélioration en termes de qualité (rétention de la matière organique) et de productivité (réduction du colmatage).

Les membranes ont plusieurs avantages déterminants. Elles permettent une clarification par élimination complète des particules dont les diamètres sont plus importants que celui des pores ce qui constitue un gain de sécurité important (par rapport à d'autres systèmes ne filtrant qu'un certain pourcentage de particules, tels que les filtres à sable). Aussi, la désinfection qui en découle est un procédé purement mécanique, ce qui réduit d'autant le recours à des produits chimiques.

Notre objectif a été d'étudier l'intérêt d'une association de membranes d'ultrafiltration, de coagulant et d'adsorbant en vue d'éliminer une pollution résiduelle non biodégradable dans le cadre d'une réutilisation intéressante des effluents secondaires.

Il est intéressant de suivre dans la mesure du possible l'évolution de la matière organique à chaque étape du procédé de façon à déterminer quelle est la contribution respective de chacune des étapes.

Pour la réalisation de ce travail, nous avons opté pour la démarche suivante:

✓ Notre première approche a consisté à considérer un traitement par coagulation / décantation (simulé par des essais de jar test) en vue de la détermination des conditions optimales de coagulation, assurant une élimination efficace de matières organiques en suspension et dissoutes.

Deux conditions optimales ont été retenues pour le procédé coagulation/ décantation à pH = 5 avec une concentration en $FeCl_3$ égale à 30 mg/L par rapport à la valeur la plus faible du carbone organique total et à pH = 6.5 pour une concentration en $FeCl_3$ égale à 40 mg/L par rapport à la turbidité résiduelle minimale.

En fonction de ces résultats, nous avons poursuivi les essais de micro-ultra-nanofiltration.

Des essais de filtration du surnageant sur membranes de micro-ultra-nanofiltration, ont été réalisés en filtration frontale.

Les différents couplages révèlent que les molécules organiques présentes dans le surnageant sont faiblement retenues par une membrane d'ultrafiltration et partiellement retenues par une membrane de nanofiltration.

✓ Une seconde approche a consisté à supprimer l'étape de décantation en opérant par un traitement direct sur la membrane d'ultrafiltration suivant les deux modes (en

filtration frontale et filtration tangentielle) en utilisant le $FeCl_3$ comme coagulant et / ou le charbon actif en poudre comme adsorbant. Les résultats ont montré l'intérêt du couplage coagulation/ultrafiltration et du couplage coagulation/adsorption qui permettent:

- une bonne efficacité d'élimination de la turbidité.
- une amélioration du flux de perméat de 52 % (pour une dose de coagulant de 20 mg/L et à pH = 6) pour le procédé coagulation/ ultrafiltration et de 30 % pour le couplage adsorption/ ultrafiltration (pour une dose d'adsorbant C = 40 mg/L).

Le couplage coagulation / ultrafiltration est plus efficace pour éliminer les matières organiques que le traitement direct par ultrafiltration. En effet, en absence de coagulant, le rendement d'élimination de la matière organique, en termes de DCO est de 67 %, alors que l'ajout de coagulant induit une élimination plus grande de la matière organique avec un rendement de 84 %. Cette amélioration de la qualité correspond à une modification de la fraction colloïdale de la matière organique et adsorption sur les flocs.

Le couplage permet l'obtention d'un perméat de bonne qualité. En effet le processus de coagulation impliquant une augmentation de taille de la matière organique par complexation avec les polycations métalliques ou par adsorption sur le précipité d'hydroxyde, rend leur rejet par la membrane, en partie possible.

La valeur optimale du pH correspondant à l'élimination de la matière organique par couplage coagulation / membrane à pH = 6 est voisine de la valeur obtenue pour le couplage coagulation /décantation (pH = 6.5).

La comparaison des résultats obtenus par couplage direct coagulation séparation membranaire et décantation, ne permet pas de mettre en évidence un effet néfaste de la présence des flocs : au contraire cette dernière permettrait de réduire le colmatage induit par le fluide interstitiel (surnageant après décantation). Cette conclusion n'est valable que dans les conditions de notre étude expérimentale et ne saurait être généralisée, sans études complémentaires.

Le couplage adsorption - ultrafiltration apporte un certain nombre d'avantages :

- la concentration et la nature du charbon actif en poudre s'adaptent facilement aux fluctuations de la qualité de l'effluent secondaire.
- le charbon actif permet de retenir la fraction dissoute, composée de molécules à faible masse moléculaire qui est une fraction importante de la pollution résiduelle, dans les effluents secondaires.

Un essai d'adsorption comme prétraitement à l 'ultrafiltration a conduit à de bons résultats avec une amélioration du flux de perméat de 58 % par rapport à une ultrafiltration seule.

✓ Une troisième approche a consisté à étudier le fractionnement membranaire qui a montré que les procédés hybrides ont provoqué un changement de la granulométrie

de la pollution dissoute vers des granulométries plus élevées, ce qui favorise la séparation solide/ liquide par membrane.

A travers cette étude, nous pouvons dire que le couplage coagulation – ultrafiltration, a permis d'observer le phénomène de grossissement des particules dissoutes ou en suspension qui a entraîné la réduction du colmatage des membranes.

✓ Nous avons tenté d'utiliser les modèles de colmatage établis par Hermia pour interpréter ces résultats. Ces derniers ne permettent pas la description de l'ultrafiltration, des couplages coagulation- ultrafiltration et adsorption- ultrafiltration dans les conditions expérimentales considérées. Ce qui nous a amenés à conclure qu'il y a existence du phénomène d'adsorption, sur et dans la membrane, qui se produit dés la mise en contact eau- membrane. Nous avons calculé des résistances dues à l'adsorption et nous avons constaté que l'emploi du coagulant ou de l'adsorbant permet de réduire la résistance par un facteur 4 à 5.

L'utilisation simultanée du coagulant et de l'adsorbant permet une diminution de la résistance due à l'adsorption, par un facteur de 7 à 8. Il apparaît que le couplage coagulation ou adsorption/ membrane permet de réduire la vitesse de colmatage de la membrane.

Le couplage permet d'assurer des débits de perméat plus stables et plus durables. C'est sur ces techniques associées, que se trouvent les nouvelles voies de recherche, pour l'amélioration, le développement et la réduction du coût des procédés à membranes.

Le couplage ultrafiltration avec des techniques conventionnelles (adsorption ou coagulation) est efficace vis-à-vis des polluants dissous (couleur, matières organiques naturelles, pesticides). Ces technologies membranaires offrent de nombreux avantages :

- très bonne qualité de l'eau produite: respect des normes pour la réutilisation;
- compacité des ouvrages: synonyme d'économie d'espace, d'intégration architecturale; procédés automatisés et de plus en plus économes en énergie;

Nous avons mis en évidence que le traitement tertiaire permet de réduire fortement la pollution résiduelle, après le traitement biologique.

Le couplage coagulation /membrane est donc performant pour traiter l'effluent secondaire de la station d'épuration de Staouéli. Une estimation économique a été abordée, le couplage s'avère bénéfique à long terme, avec un coût global de 0.96 € / m^3 une protection du milieu et une ressource hydrique de bonne qualité.

Nous recommandons en perspective l'utilisation de membranes immergées vu que les conditions opératoires correspondent à une faible consommation énergétique (de l'ordre de 0.05 à 0.15 kWh/ m^3), dépendant de l'application et une durée de vie élevée des membranes.

Les éléments polluants contenus dans l'effluent brut et les produits formés lors de la coagulation ou l'adsorption se trouvent rassemblés dans le concentrât et plus particulièrement dans les boues issues du concentrât après décantation de celui-ci.

L'un des objectifs de traitement est de produire le moins possible de boues : les boues nécessitent un traitement spécifique qu'elles soient recyclées, réutilisées ou remises dans le milieu naturel.

Ainsi face aux pénuries d 'eau de plus en plus fréquentes en Algérie, la réutilisation des eaux usées apparaît comme une alternative viable et compétitive en permettant d'une part, de mobiliser une ressource en eau additionnelle et d'autre part, de limiter les rejets d'eau usée dans l'environnement.

En outre, la réutilisation des eaux usées après un traitement complet par le procédé coagulation - adsorption – ultrafiltration, permet en toute sécurité de fournir une eau utilisable en agriculture et en industrie, compte tenu de sa qualité (une turbidité proche de zéro et une valeur de la DCO égale à 3 mg/L). Elle pourra constituer pour l'avenir une ressource en eau potentielle.

SOMMAIRE

ANNEXE I- Bibliographie……A-1

ANNEXE I.1 : Présentation de l'ultrafiltration…… .A-1

ANNEXE II- Matériels et Méthodes……A-5

ANNEXE II.1 : Dispositif expérimental frontal……A-7

ANNEXE II.2 : Dispositif expérimental tangentiel……..A-9

ANNEXE II.3 : Protocoles expérimentaux……..A-11

ANNEXE II.4 : Membranes d'ultrafiltration……A-15

ANNEXE II.5 : Régénération des membranes……....A-17

ANNEXE II.6 : Méthodes analytiques et produits…….A-19

ANNEXE II.7 : Calcul d'erreurs…….A-22

ANNEXE III- Caractéristiques de l'eau traitée pour les différents procédés..A-25

ANNEXE III.1 : Résultats des caractéristiques de l'eau traitée pour les différents procédés pour les membranes M2 et M5…….A-26

ANNEXE IV- Présentation de la station de Staouéli……...A-31

ANNEXE V- Estimation économique……...A-33

ANNEXE V.1 : Evaluation économique des filières de réutilisation des eaux usées……..A-33

ANNEXE VI- Caractérisation de l'effluent secondaire ……..…A-38

ANNEXE I.1

PRESENTATION DE L'ULTRAFILTRATION

1. Les membranes

Une définition générale pourrait être la suivante : « une barrière sélective entre 2 phases homogènes ». Le terme sélectivité est toujours associé à la membrane ou procédé à membrane.

En ultrafiltration et microfiltration, la structure des membranes est dans la plupart des cas de type asymétrique :

- une structure fine dense, d'épaisseur voisine de quelques microns et qui a pour fonction d'assurer la séparation.

- Une sous couche très poreuse, d'épaisseur au moins de quelques dizaines de micron supporte la couche fixe et apporte la résistance mécanique à l'ensemble.

Plusieurs types de matériaux pour membranes sont disponibles :

- les polymères (polypropylènes, polyéthylènes, polycarbonates) fournissant des membranes synthétiques utilisées en opération continue pour des p H compris entre 1 et 10 et des températures inférieures à 50 °C.

- Les polycondensats aromatiques(polyamides, fluoropolymères, polysulfones) permettent d'atteindre des températures plus importantes (80 °C pour les polysulfones et au delà de 100 °C pour les fluoropolymères) et une gamme de p H allant de 1 à 13.

- Les membranes minérales (céramiques, oxyde de zirconium, acier inoxydable, verre borosilicaté) peuvent couvrir toute la gamme de pH (0 à 14) supportant des températures T > 120 °C et des pressions allant jusqu'à 5 bars

2. Principe de l'ultrafiltration

L'ultrafiltration permet d'extraire le solvant et les solutés ioniques ou moléculaires d'une solution contenant en outre des macrosolutés, qui eux sont préférentiellement retenus.

Le mécanisme séparatif est analogue à une filtration à travers des pores ultrafins, il n'exclut pas qu'interviennent des interactions physico-chimiques entre les espèces et la membrane, dans sa partie dense ou à la surface des pores.

L'ultrafiltration recouvre tout le domaine des molécules moyennes, des macromolécules et des colloïdes. Ce procédé contribue à l'élimination des matières organiques dissoutes, des matières en suspension et des micro-organismes.

Par ailleurs, la solution qui passe à travers la membrane et qui est recueillie est appelée perméat ou ultrafiltrat ; celle qui est retenue est appelée rétentat ou concentrat. La figure A.1.1'illustre le principe général de l'ultrafiltration :

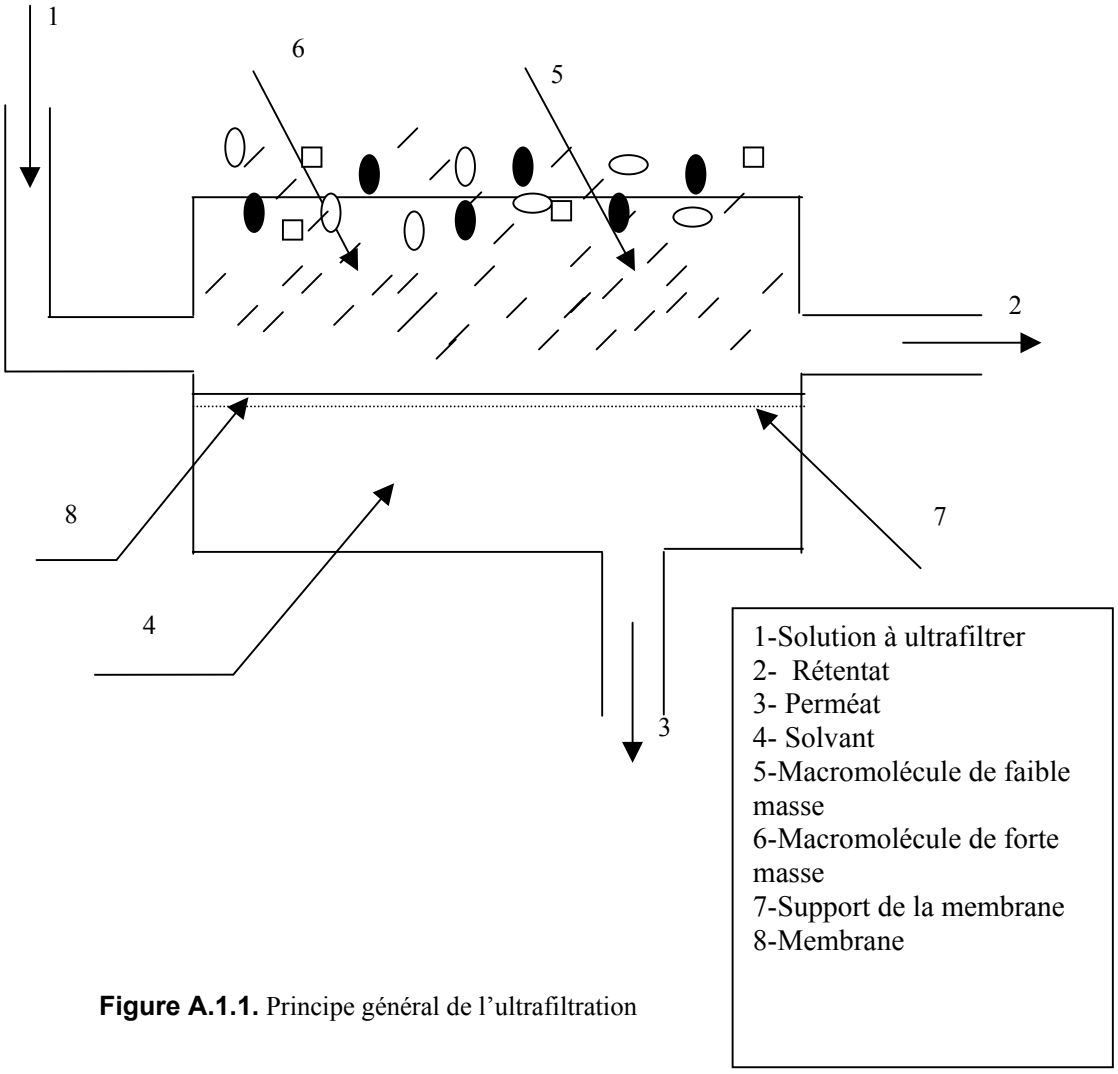


Figure A.1.1. Principe général de l'ultrafiltration

3. Caractérisation des membranes

La performance d'une membrane est déterminée par le flux à l'eau pure et le seuil de coupure (ou cut off).

3.1 Distribution de taille des pores

Deux méthodes expérimentales permettent d'obtenir cette distribution :

- la microscopie électronique à haute résolution (par balayage ou transmission); elle donne directement la porosité de surface des membranes ayant des pores de diamètre supérieur à 10 nm.
- la thermoporométrie, technique calorimétrique ; elle permet de déterminer la distribution de la taille des pores d'un échantillon poreux.

3.2. Le seuil de coupure et taux de rétention

Le seuil de coupure représente la masse de la plus petite molécule ou du plus petit ion arrêtés par la membrane dans des conditions normalisées.

La rétention d'une membrane est mesurée en fonction de la masse molaire de différentes macromolécules (challenge test) : Tryptophane (M=20), Bacitracine (M=1400); Insuline (M=5175), Cytochrome (M=13000), Myoglobine (M=17800), Polyéthylène-glycol (M=20000), Albumine (M=67000), Immunoglobuline G (M=160000) ou M(M = 900000).

L'ensemble de ces données constitue la courbe de rétention illustrée par la figure A.1.2.

On définit le taux de rétention observé par l'expression suivante :

$$R_{obs} = 1 - \frac{C_p}{C_0} \qquad (V.1)$$

Avec :

R_{obs}: taux de rétention observé (rendement)

C_p: concentration du soluté qui a traversé la membrane en (mg/l)

C_o: concentration du soluté dans la solution en amont de la membrane en (mg/l).

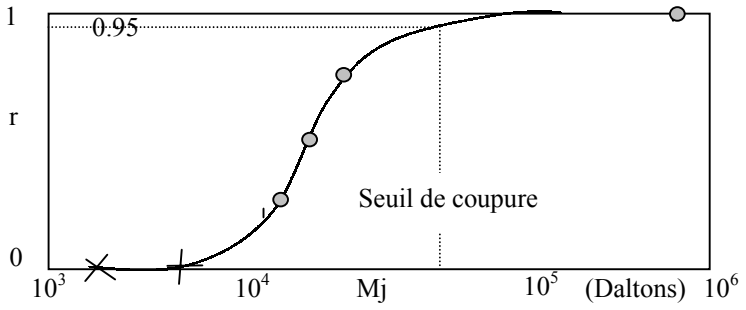


Figure A.1. 2. Courbe de rétention typique d'une membrane d'ultrafiltration

Chaque type de membrane est caractérisé par sa courbe de rétention.

4. Détermination du flux de perméat

Condition opératoire :

- T= (273 + 26) K
- Vitesse de recirculation = 3m/s
- Volume d'empotage = 10ml

La valeur du flux de perméat est déterminée par la relation ci-dessous :

$$Jv = \frac{v}{t_m \ A}$$

Avec :

$$t_m = \frac{t_1 + t_2}{2}$$

J_v : Flux de perméat (l/hm^2)
V : Volume d'empotage (l)
t_m : temps moyen (s)
A : Surface active de la membrane (m^2) = π.d.l
d : diamètre de la membrane (m)
l : longueur de la membrane (m)
t_1 et t_2 : temps d'empotages (s)
La pression transmembranaire s'écrit :

$$\Delta P = \frac{P_e + P_s}{2}$$

Avec :

P_e : Pression d'entrée lue sur le manomètre M_1(bars).
P_s : Pression de sortie lue sur le manomètre M_2(bars).

ANNEXE II

MATERIELS ET METHODES

Nous allons présenter, les différents moyens et méthodes expérimentales mis en œuvre. Egalement la méthode de conduite des essais expérimentaux et les méthodes d'analyse utilisées.

Au cours de nos travaux de recherche, nous avons utilisé deux types de dispositifs :

- un dispositif expérimental frontal constitué d'une cellule POLYMEM en inox disponible au laboratoire de l'I.N.S.A. de Toulouse, une autre cellule (AMICON cell model 8200) se trouve dans notre laboratoire.
- un dispositif expérimental tangentiel disponible du laboratoire de Génie des Procédés- Environnement.

ANNEXE II.1

Dispositif expérimental frontal

Pour notre étude nous avons utilisé un appareillage d'ultrafiltration qui comporte les éléments suivants :

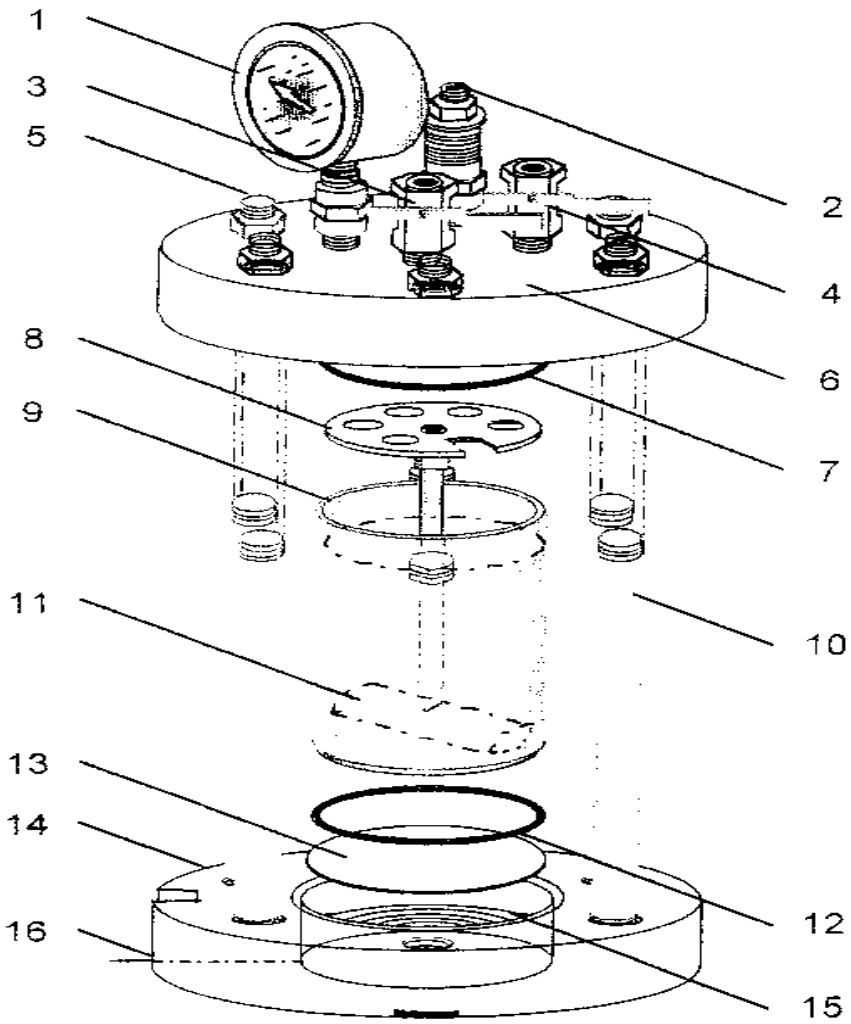
- Agitateur
- Cellule d'ultrafiltration.
- Bouteille d'azote.
- Manomètre à mercure.

L'installation expérimentale comporte une cellule d'ultrafiltration frontale en acier inox de capacité 500 ml dans la quelle est introduite la membrane. Le dispositif est schématisé sur la figure A.II.1. La surface efficace de filtration est de 0.005 m^2. Un circuit d'azote permet une variation de la pression de 0 à 10 bars. Un agitateur magnétique placé à 2 mm au-dessus de la membrane contribue à limiter les effets dus à la formation de la couche de polarisation.

La deuxième cellule d'ultrafiltration Amicon, est constituée de deux parties imbriquées en Plexiglas, la pression appliquée est assurée à l'aide de la bouteille d'azote. Une déviation conduisant à un manomètre à mercure, permet de mesurer la pression à l'intérieur de la cellule.

La surface active de la membrane est de 26,4 cm^2, le volume total de la cellule est de 180ml. Le cisaillement à la surface de la membrane est assuré par un agitateur magnétique à une vitesse de rotation de 250 tr/mn. Ce dernier permet d'une part une meilleure homogénéisation de la solution lors de l'ajout de $FeCl_3$ et le CAP et d'autre part, la diminution du gradient de concentration prés de la membrane et les effets de colmatage. Le volume total de la cellule est de 180 ml. Les essais sont réalisés à une pression transmembranaire $\Delta P = 10^5$ Pa (1 bar).

Module plan d'ultrafiltration
Représentation schématique et Image de la cellule de filtration FRONTALE



1. Manomètre. **2**. Soupape de sécurité. **3**. Vanne d'alimentation du liquide. **4**. Vanne d'alimentation d'air comprimé. **5**. Ecrou d'assemblage. **6**. Plaque supérieure. **7**. Joint supérieur. **8**. Tête de l'agitateur. **9**. Corps de la cellule. **10**. Pilier d'assemblage. **11**. Barreau aimanté. **12**. Joint inférieur. **13**. Membrane. **14**. Plaque inférieure. **15**. Support membranaire. **16**. Sortie du perméat.

Figure A.II.1. Représentation schématique de la cellule de filtration

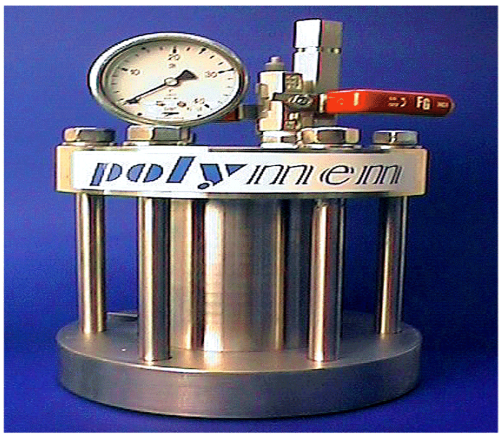


Image de la cellule

ANNEXE II.2
Dispositif expérimental tangentiel

Principe de fonctionnement: l'effluent à traiter s'écoule parallèlement au média filtrant, contrairement aux filtrations classiques. Le liquide à filtrer est pompé vers le module de filtration, la pression et contrôlable par les vannes d'entrée sortie du module (5). Ainsi le débit entrant est séparé en deux : une partie traverse la membrane épuré, le perméat, le reste est recyclé dans le bac d'alimentation, le rétentat. Le dispositif expérimental est représenté sur la figure A.II.2 constitué par un bac en charge d'une contenance de 10 litres (1) maintenu à température constante en utilisant un serpentin où le coagulant et(ou) l 'adsorbant est ajouté au début de l'essai à la dose choisie, un échangeur de chaleur (2), une pompe centrifuge (3), un débitmètre (4), des vannes de réglage (5), des manomètres (6) permettant de mesurer les pressions d'entrée et de sortie du module d'ultrafiltration, un module d'ultrafiltration (7) capable d'accueillir une membrane tubulaire de microfiltration ou d'ultrafiltration.

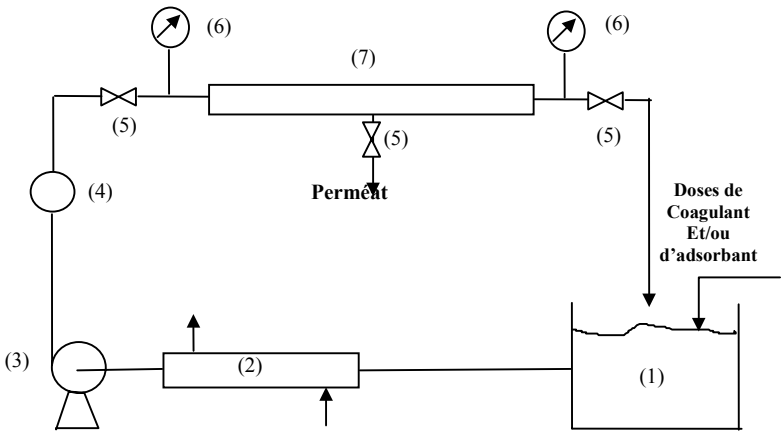


Figure A. II.2. Schéma du dispositif expérimental

Lors de chaque essai, nous ajoutons dans le bac d'alimentation une dose de coagulant, nous avons fait varier cette dose entre 10 et 60 mg/l à différentes valeurs de p H comprises entre 5 et7. Le p H de l'eau est ajusté à la valeur souhaitée à l'aide de HCl 0.1 N. Les essais ont duré 200 minutes pour les membranes M5 et M2, avec un nombre de reynolds Re = 18 000 (régime turbulent).

On peut appliquer la loi de BLASIUS afin d'exprimer la contrainte de cisaillement τ_p à la paroi de la membrane :

$$\frac{0,079}{Re^{1/4}} = \frac{\tau_P}{1/2\rho U^2} \quad \text{pour } 2.10^3 < \text{Re} < 10^5$$

$$\text{où} \quad \tau_P = \frac{1/2\rho U^2 0,316}{4Re^{1/4}}$$

La contrainte de cisaillement à la paroi $\tau_p = 30.69$ Pa

Module tubulaire d'ultrafiltration

Pour la réalisation de nos expériences, nous avons utilisé un module en PVC de forme tubulaire de longueur 600mm dans laquelle la membrane est insérée, ce module a été réalisé au laboratoire du Génie des Procédés- Environnement. La température et la pression maximales atteintes ne peuvent excéder respectivement 80°C et 3 bars (figure A.II.2).

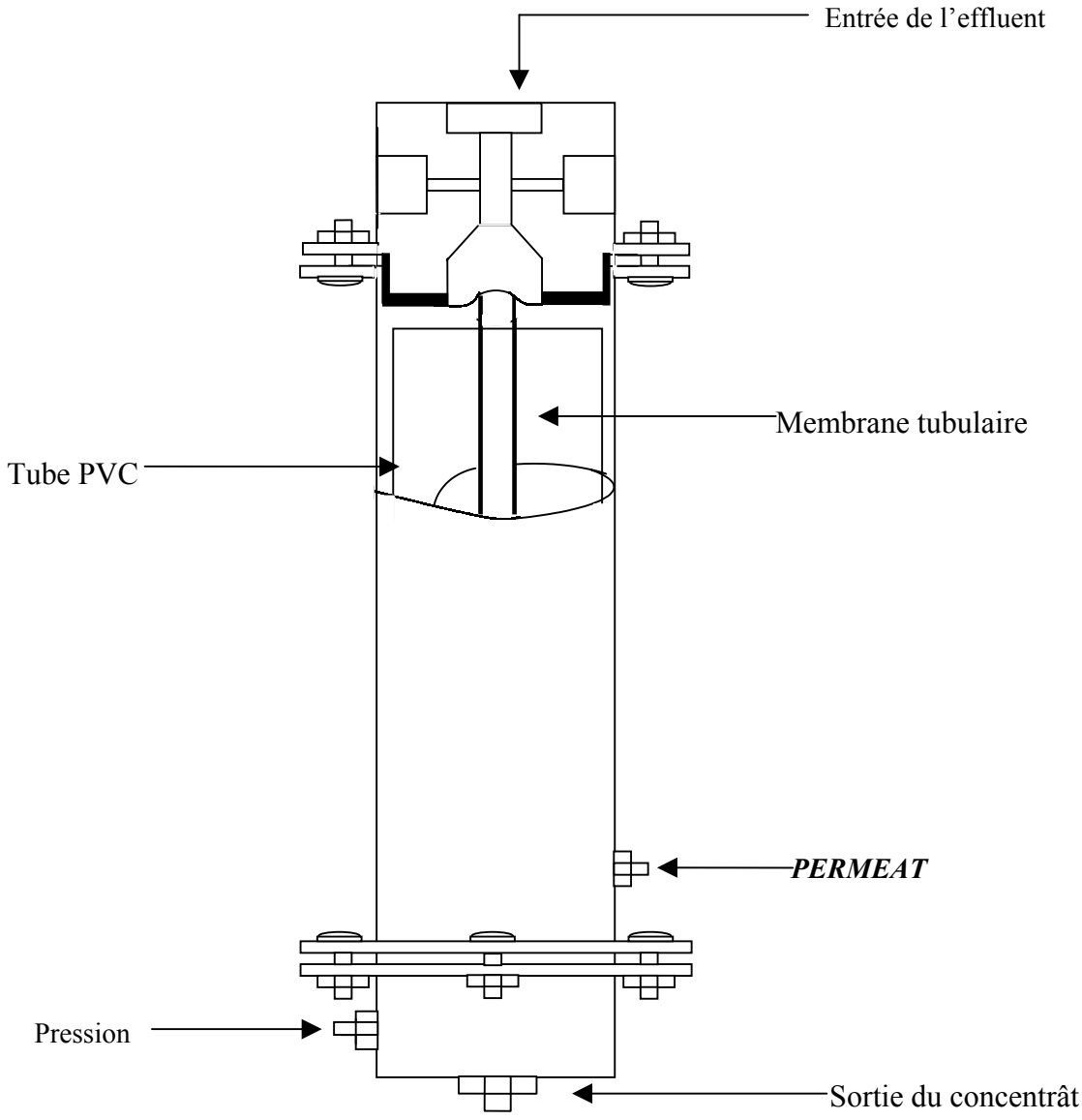


Figure A.II.3. Schéma du module d'ultrafiltration ou de microfiltration utilisé

ANNEXE II.3
Protocoles expérimentaux

Lors de cette étude, nous opérons en régime discontinu. La boucle peut être ouverte ou fermée, selon le cas considéré :

- Fonctionnement avec boucle ouverte pour le perméat (concentration)

La solution à traiter est injectée dans le module, la partie concentrée dans le réservoir (bac d'alimentation) jusqu'à ce que l'on ait atteint une valeur limite recherchée (voir figure A. II.3).

- Fonctionnement avec boucle fermée (état stationnaire)

La seule différence de fonctionnement avec le système précédent réside dans le fait que le perméat est recyclé maintenant ainsi la concentration dans le bac d'alimentation constante.

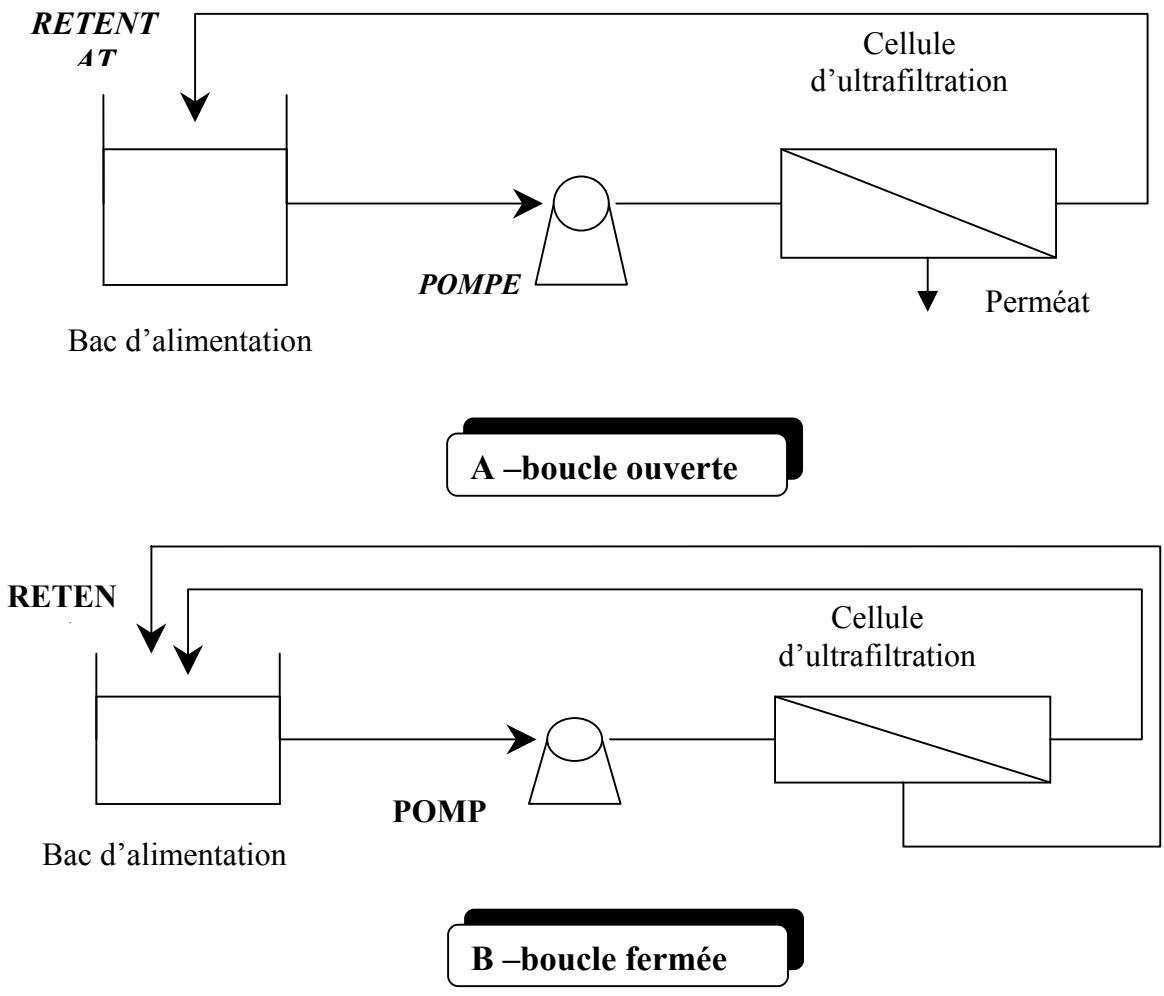


Figure A.II.4. Filtration en mode discontinu (batch)

Contrôle de la perméabilité hydraulique

La détermination de la perméabilité pour une membrane neuve s'effectue suivant la procédure suivante :

1) Rincer convenablement la membrane avec de l'eau.

2) Insérer la membrane dans le module puis placer ce dernier dans le dispositif.

3) Remplir le système avec de l'eau distillée et laisser tourner le système à débit de circulation de la pompe et pressions constantes (300 l/h, 2 bars) pendant 1 heure (vanne de sortie de perméat fermée)

4) Fixer la pression transmembranaire à 1 bar, ouvrir la vanne de perméat après 15 minutes de fonctionnement, mesurer le débit de filtrat par empotage. Réduire ensuite la pression par palier en mesurant pour chaque palier le débit de perméat.

Le flux de perméat pour un solvant pur circulant dans les conditions laminaires dans des canaux membranaires tortueux peut être relié à la pression transmembranaire par la relation de Carman- Kozeny :

$$J_V = \frac{L_p \Delta P}{\mu}$$

Dans laquelle J_v, le flux de perméat, est un débit volumique par unité de surface, Δ P est la pression transmembranaire, μ est la viscosité du solvant.

Essais de concentration

L'essai de concentration se déroule suivant les étapes suivantes :

1) Mettre 10 litres d'eau usée secondaire dans le bac d'alimentation.

2) Utiliser le coagulant et (ou) l'adsorbant (charbon actif en poudre) pour différentes concentrations (0, 10,20,30,40, 60) mg/l avant chaque essai.

3) Fixer les conditions optimales de fonctionnement telles que la pression transmembranaire et le débit de recirculation en réglant les vannes (V_2) et V_3). Laisser tourner l'installation pendant un quart d'heure pour que le régime permanent s'établisse (boucle fermée). La pompe de circulation est mise en route et fonctionne pendant 15 minutes avec la vanne de perméat fermée. Cette vanne est alors ouverte et l'essai de filtration commence, sans recyclage du perméat.

4) Suivre l'évolution du flux de perméat en fonction du temps par empotage pour des intervalles de temps successifs.

L'évolution du flux de perméat, de la turbidité, de la demande chimique en oxygène en fonction du temps se déroulent suivant les conditions opératoires suivantes : une pression transmembranaire Δ P = 1 bar, une vitesse de recirculation U = 3 m/s, une température de

25 °C (ces conditions ont été déterminées à partir des résultats obtenus lors des essais préliminaires).

Déroulement des essais

Le protocole opératoire est le suivant :
Nous avons :

- la filtration du surnageant,
- la cellule d'agitation a été utilisée comme réacteur de coagulation.

i) En cellule Amicon agitée (coagulation dans la cellule de filtration frontale puis filtration (sans décantation)

- Après avoir rincé la membrane afin d'éliminer toute trace de glycérine, la membrane est mise en place dans la cellule.
- la pression est maintenue constante pendant tout l'essai.
- la cellule est mise sous agitation rapide.
- Dans un premier temps, le coagulant et /ou l'adsorbant sont injectés à la surface de la solution, la phase d'agitation rapide dure trois minutes, après l'agitation est alors réduite.

ii) En filtration tangentielle (cellule tubulaire)

- le bac d'alimentation est rempli de solution à filtrer, la température du bac est maintenue à 20 °C.
- la vitesse et la pression désirées sont réglées en faisant circuler et en filtrant de l'eau distillée. La perméabilité hydraulique est vérifiée avant chaque essai.
- lors de la filtration, nous allons suivre les variations du débit de perméat au cours du temps sur des échantillons prélevés à chaque instant t, la turbidité et la DCO.

Résumé

Le tableau A.II.1 résume toutes les étapes du traitement.

Tableau A. II.1. Les étapes du traitement

Mode de filtration	**Fluide filtré**	**Paramètres opératoires**	**Objectifs**
Frontal (Cellule agitée) Membrane organique	**I- Surnageant après jar test** 1- Eau + coagulant 2- Eau + adsorbant 3- Eau + coagulant+ Adsorbant **II- Coagulation et adsorption dans la cellule de filtration** 1- Eau + coagulant 2- Eau + adsorbant 3- Eau + coagulant+ adsorbant	**Essais à Toulouse** COT, turbidité, UV **Essais à Alger** DCO, turbidité	Faisabilité du couplage
Tangentiel (Pilote Membranes minérales tubulaires)	1- Eau +coagulant 2- Eau + adsorbant 3- Eau + coagulant + adsorbant	**Essais à Alger** DCO, turbidité	Intérêt du couplage

ANNEXE II.4

MEMBRANES D'ULTRAFILTRATION

Au cours de cette étude, deux types de membranes sont testés:

- les membranes organiques
- les membranes minérales

- MEMBRANES MINERALES

Ce sont des membranes CARBOSEP TECHSEP constituées d'une couche interne poreuse en oxyde de Zirconium dont l'épaisseur est de l'ordre du micron, déposé sur un support de carbone dont la porosité et la perméabilité sont beaucoup plus grandes, est montée dans une cellule tubulaire constituée d'un tube en PVC.

- MEMBRANES ORGANIQUES

C'est une membrane plane IRIS 3038 (RHONE POULENC) préparée à partir d'une solution de 2 polyélectrolytes de charge opposée dans un solvant le diméthyl - formamide par le procédé d'évaporation - coagulation.

Le stockage des membranes se fait dans une solution aqueuse glycérinée (3%). Avant chaque utilisation de la membrane, on doit éliminer la glycérine par un lavage à l'eau.

Les caractéristiques des membranes sont reportées dans les tableaux A.II.4.1 et A. II.2.4.2.

Tableau A.II.4.1. Caractéristiques des Membranes utilisées

Membrane	**Procédé**	**Classifi -cation**	**Configu -ration**	**Seuil de Coupure**	**L_p** (l/hm^{2}bar)	**Matériau**
Organiques						
Sartorius	MF	-------	Plane	0.2 µm		Polyacrylonitrile
Tech Sep	UF	IRIS 3042	Plane	50000 Da	250	Acrylonitrile
Desalination	NF	Desal 5	Plane	150 Da	15	----------
Minérales						
Tech-Sep	MF	M14	Tubulaire	0,1µm	500± 20%	Oxyde de zirconium sur support de carbone poreux
Tech-Sep	UF	M2	Tubulaire	15000 Da	73± 20%	Oxyde de zirconium sur support de carbone poreux
Tech-Sep	UF	M5	Tubulaire	10000 Da	45± 20%	Oxyde de zirconium sur support de carbone poreux

Tableau A.II.4.2. Caractéristiques des membranes minérales

	Caractéristiques	**M2**	**M5**	**M14**
Géométrie	Longueur (mm) Diamètre extérieur (mm) Diamètre intérieur (mm)	580 10 6	580 10 6	580 10 6
Mécanique	Pression d'utilisation (bars) Pression d'éclatement (bars)	15 40	15 40	- -
Physique	p H d'utilisation Diamètre des pores	0-14 -	0-14 -	0-14 0,14 µm
Toxicologie	Néant	néant	néant	Néant

ANNEXE II.5
REGENERATION DES MEMBRANES

En procédant à des études d'optimisation des installations d'ultrafiltration, il sera possible d'élargir les champs d'application en diminuant les frais d'investissement et de fonctionnement tels qu'une augmentation de la durée de vie des membranes et une diminution de la consommation énergétique.

Pour cette raison, nous devons accorder beaucoup d'attention à l'étude de la régénération de la membrane. Cette dernière est surtout étudiée par les industriels et les fournisseurs des membranes.

Parmi les procédés de régénération des membranes, on trouve le procédé de nettoyage chimique qui consiste à utiliser des agents de nettoyage seuls ou en combinaison qui sont les bases tels que : l'Ultrasil 10 ou 11, les détergents, les acides tels que l'acide nitrique, les enzymes tels que l'esperase.

Le choix des agents de nettoyage est étudié en fonction du produit colmatant et de la résistance et de la nature des matériaux constituant les membranes, les modules, le pilote.

Le Protocole de régénération des membranes est le suivant :

- Chauffer l'eau jusqu'à 70°C
- Ajouter de la soude a 3% (3g pour un litre) à p H = 11
- Laisser tourner l'installation pendant 30mn
- Ajouter de l'acide sulfurique jusqu'à pH=2
- Laisser tourner l'installation pendant 15mn
- Rinçage à l'eau pendant 20mn

Ce procédé de nettoyage est très efficace et permet la restauration de la perméabilité hydraulique jusqu'à 94- 100 %.

Afin de travailler à perméabilité hydraulique constante de la membrane tout au long des essais d'ultrafiltration, on était amené à ce que la fréquence de nettoyage soit assez grande. En effet, pour chaque essai de concentration, nous procédons dans un premier temps au rinçage, puis nettoyage, et enfin rinçage de la membrane.

Nous allons présenter les résultats obtenus lors des études sur le couplage de l'adsorption - ultrafiltration de l'eau usée secondaire. Nous désignerons par Lp la perméabilité hydraulique de la membrane considérée avant essai de concentration, par Lp_e celle après essai de concentration et enfin par Lp_r la perméabilité hydraulique de la membrane après régénération.

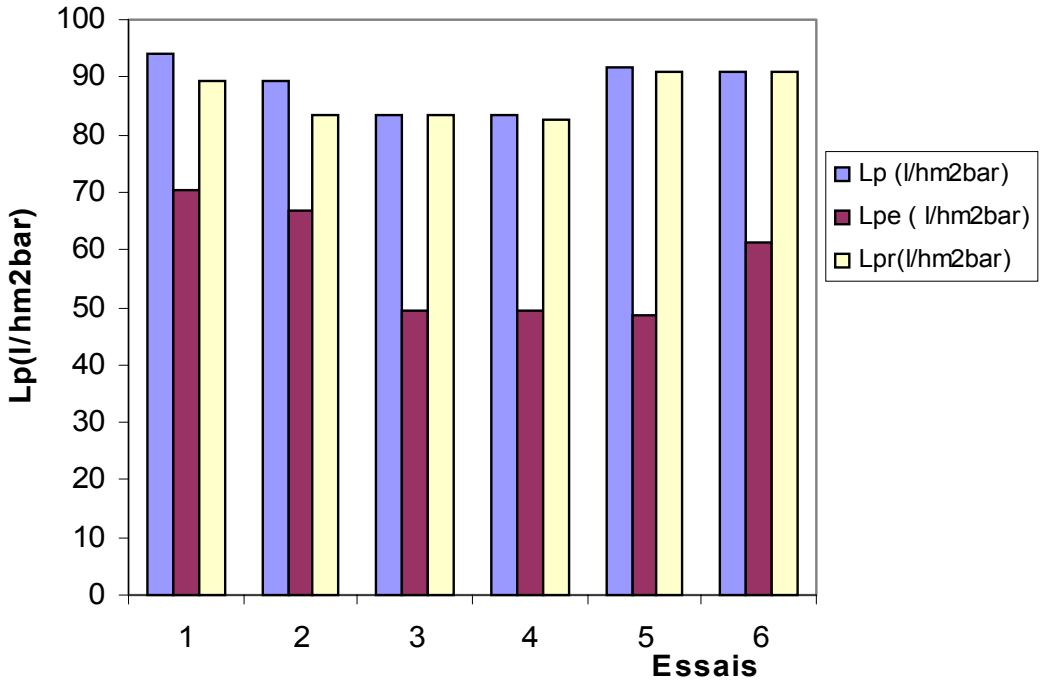


Figure A.II.5.1. Diagramme représentant la perméabilité de la membrane M2 avant et après essais de concentration et après régénération pour différents essais

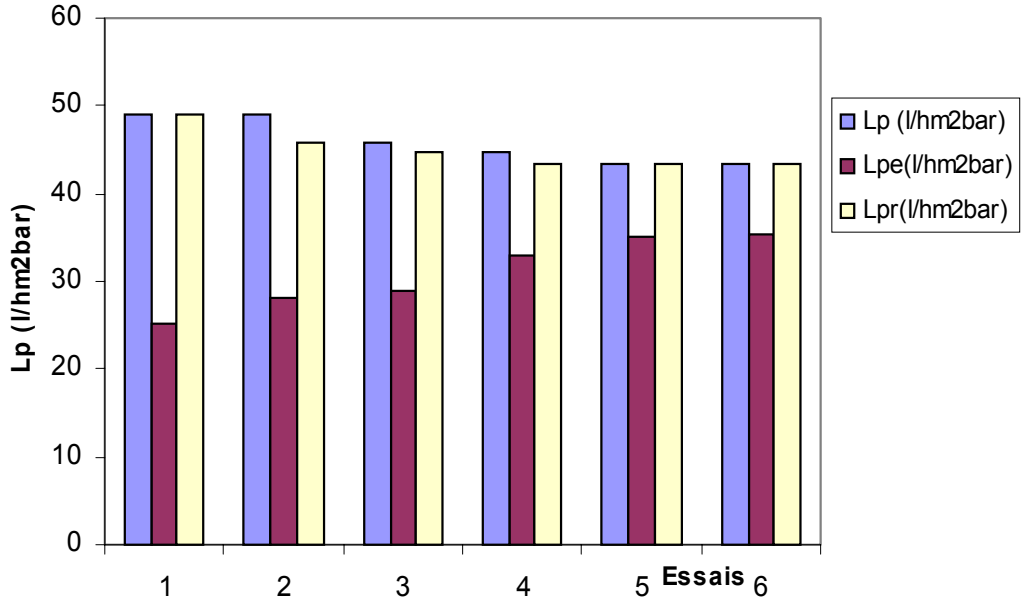


Figure A.II.5.2. Diagramme représentant la perméabilité de la membrane M5 avant et après essais de concentration et après régénération pour différents essais

ANNEXE II.6

METHODES ANALYTIQUES ET PRODUITS

A cause de la très forte hétérogénéité des matières organiques en terme d'origine mais également en terme de degré de dégradation, leur mesure dans l'eau ne peut se faire que de façon globale. Deux voies existent cependant pour estimer le niveau de la pollution organique dans l'eau : la mesure des différentes formes du carbone tels que le COT (carbone organique total) et le COD (carbone organique dissous) sont souvent utilisés pour caractériser la matière organique présente dans un effluent ou celle des substances organiques oxydables tels que la DCO (demande chimique en oxygène).

La demande chimique en oxygène (DCO) est un paramètre très important dans la gestion des stations d'épuration, la DCO d'un effluent correspond à la quantité d'oxygène consommée pendant l'oxydation chimique de la matière organique présente dans cet effluent, en CO_2 et H_2O.

Le COT et le COD correspondent respectivement à la quantité de carbone organique totale, et dissous, produit par l'oxydation (combustion à 950 ° C) de la matière organique. Ces paramètres permettent de quantifier globalement la matière organique contenue dans un effluent.

Toutes les analyses sont réalisées selon les méthodes AFNOR.

Mesure de pH

Méthode potentiométrique : le principe est de mesurer la différence de potentiel existant entre une électrode de mesure et une électrode de référence plongeant dans la solution. pH – METRE : HI9214 stick pH meter HANNA-instruments

Mesure de turbidité

L'analyse a été effectuée après siphonage de l'eau décantée. L'appareil utilisé est un turbidimètre HACH 2100A. Le principe est de mesurer par cellule photoélectrique la diffraction d'un faisceau lumineux par les matières en suspension.

Mesure du COT

Le carbone organique total est la quantité totale de carbone présent dans les matières organiques dissoutes et en suspension dans l'échantillon ; un COT mètre modèle IONICS 1555 B a été utilisé.

Mesure de la DCO

C'est la mesure de la demande chimique en oxygène. Il s'agit d'une oxydation chimique des matières réductrices contenues dans l'eau, par le bichromate de

potassium ($K_2Cr_2O_7$), en milieu sulfurique (H_2SO_4), en présence de sulfate d'argent (Ag_2SO_4) et de sulfate de mercure ($HgSO_4$). L'oxydation se fait à l'ébullition pendant 2 heures dans un ballon muni d'un réfrigérant.

Le sulfate d'argent joue le rôle d'un catalyseur et le sulfate de mercure le rôle de complexant des chlorures.

La mesure est aussi réalisée à l'aide d'un spectromètre à 600 nm. La coloration verte de la solution due à la présence des ions Cr^{3+} est directement proportionnelle à la quantité de matière organique oxydée.

La demande chimique en oxygène selon la méthode AFNOR (T90-101) et la méthode HACH, cette dernière met en œuvre des échantillons de faible volume (2ml) introduits dans des tubes contenant des réactifs puis mis à incubation pendant 2 heures à 150 °C. Le dosage se fait par spectrophotométrie à la longueur d'onde de λ =620 nm pour les tubes appartenant à la gamme de 0-1500 mg/l et à 420 nm pour ceux de la gamme 0-150 mg/l. La DCO s'exprime en mg d'oxygène par litre.

Mesure de l'absorbance UV à 254 nm (Matière organique)

Les principales familles de matières organiques telles que les composés aromatiques, phénols, détergents, absorbent les radiations UV dans l'intervalle 200 – 300 nm. Nous mesurons l'absorbance avant et après filtration pour une longueur d'onde de 225 nm avec un spectrophotomètre modèle DU 40 Beckman.

Produits

Coagulants

Le coagulant employé est le chlorure ferrique ($FeCl_3$, $6H_2O$ avec une masse moléculaire de 270,3 g/mol).

Coagulation en jar test

L'appareil utilisé est un JAR TEST : Floculateur BIOBLOCK SCIENTIFIC 11196. Il dispose de six pâles d'agitation montées en série dont la vitesse peut varier de 0 à 300 tours/ min. Le volume des bêchers est d'un litre.

La variation du p H est assurée par l'adjonction d'acide chlorhydrique HCl ou de soude NaOH.

L'essai de jar- test consiste à simuler le processus de coagulation floculation, et aussi à apprécier la qualité de floculation ainsi que la turbidité minimale après introduction de quantités croissantes de coagulant en solution dans 5 bêchers d'un litre. Les conditions de travail adoptées sont les suivantes :

- une phase de forte agitation de 250 tours/mn pendant 2 minutes afin que le coagulant soit mis en contact avec le maximum de colloïdes avant d'être hydrolysé de façon trop importante, où l'on injecte rapidement et simultanément les doses croissantes de coagulant dans les bêchers remplis chacun d'un litre d'eau brute.

- une deuxième phase où la vitesse de rotation est maintenue à 60 tours/mn pendant 15 minutes. Cette étape permet la croissance des flocs tout en évitant leur décantation.

- les pâles d'agitation sont ensuite avoir retirées délicatement de l'eau en observant une phase de décantation après pendant 45 minutes. Suite à cette décantation, le surnageant, c'est à dire l'eau clarifiée, est prélevée par siphonnage et est analysée.

Une fois la dose optimale de coagulant fixée, on refait la même chose (jar- test) en injectant le coagulant à la concentration optimale suivi d'une série de dosage en charbon actif en poudre. On déterminera ainsi la dose optimale de charbon actif en poudre.

Les résultats obtenus seront représentés sous formes de courbes donnant l'évolution du paramètre considéré (turbidité, pH, DCO, le potentiel zêta) en fonction du dosage de coagulant en mg/l.

Préparation du charbon actif en poudre

Afin d'utiliser au mieux la surface du charbon actif, il a été préparé de la manière suivante :

- rinçage du charbon actif avec de l'eau distillée puis on le fait bouillir avec de l'eau distillée pendant 3 heures pour pouvoir évaporer tous les produits volatiles susceptibles de l'avoir contaminé,
- séchage dans une étuve à 120°C pendant 4heures, et enfin nous le stockons à l'intérieur d'un dessiccateur pour le tenir à l'abri de l'atmosphère.

Le charbon actif en poudre anticromos obtenu à partir de Ceca Italiana possède les caractéristiques suivantes selon le tableau A.II.6.

Tableau A.II.6. Caractéristiques du charbon actif en poudre

Caractéristiques	Description
Surface spécifique (m^2/g)	600-800
Indice d'iode (mg/g)	760
Humidité (%)	15.6
Masse volumique (g/cm^3)	0.41
Granulométrie (refus sur un tamis d'ouverture de 20 μm)	85%

ANNEXE III.1

Résultats des performances des deux membranes pour les différents procédés

Nous nous sommes intéressés au suivi des paramètres physico-chimiques, microbiologiques de l'effluent secondaire de la station d'épuration de la ville de Boumerdès (ALGERIE) dont les caractéristiques moyennes sont données dans le tableau AIII. 1.

Tableau A.III.1. Caractéristiques l'effluent secondaire de Boumerdés (Avril- septembre 2002)

Paramètres	Valeurs moyennes
Analyses physico-chimiques	
Couleur	Jaune
Température	20-25°C
p H	7.8
Turbidité (NTU)	18
DCO (mg/l)	43
DBO_5 (mg/l)	12
NO_2^- (mg/l)	0.15
NO_3^- (mg/l)	2.9
PO_4^{3-}(mg/l)	7.8
Conductivité (µs/cm)	2300
Pb (mg/l)	Traces
Zn (mg/l)	0.2
Cd (mg/l)	Traces
Cr (mg/l)	Traces
Cu (mg/l)	0.01
Fe (mg/l)	0.25
Mn (mg/l)	0.11
Analyses bactériologiques	
Coliformes totaux	30 /100 ml
Escherichia coli	20 /100 ml
Clostridium	300 / 20 ml
Vibrio cholérique	0 /100 ml
Salmonelles	0 /100 ml

Les résultats des performances des membranes d ultrafiltration sont présentées ci-dessous dans les tableaux AIII.1 (pour la M5), et AIII.2 (pour la M2).

Membrane M5 :

Tableau A.III.2. Caractéristiques de l'eau traitée pour les différents procédés (Membrane M5)

Paramètres	**UF**	$FeCl_3$/UF	CAP /UF	$FeCl_3$/CAP/UF	Normes de potabilité (OMS)
Analyses physico-chimiques					
Couleur	Claire	Claire	Claire	Claire	Claire
Température	25	25	25	25	10-15
Turbidité (NTU)	0	0	0	0	5
p H	7.5	6.8	7	6.9	6.5-8.5
DCO (mg/l)	13	11	6	3	0
DBO_5 (mg/l)	6	4	4	2	0
NO_2^- (mg/l)	0.12	0.1	0.11	0.09	3
NO_3^- (mg/l)	3	3.8	3.4	2.7	50
PO_4^{3-}(mg/l)	2.9	1.5	2	1	0
Conductivité (µs/cm)	1280	1250	1098	1240	-
Pb (mg/l)	Traces	Traces	traces	Traces	0.05
Zn (mg/l)	0.1	0.1	0.1	0.1	5
Cd (mg/l)	Traces	Traces	traces	Traces	0.05
Cr (mg/l)	Traces	Traces	traces	Traces	0.05
Cu (mg/l)	Traces	Traces	traces	Traces	0.10
Fe (mg/l)	0.05	0.20	0.04	0.20	0.30
Mn (mg/l)	0.07	0.07	0.07	0.07	0.10
Escherichia coli	0/100 ml	0/100 ml	0/100 ml	0/100 ml	0
Clostridium	0/20 ml	0/20 ml	0/20 ml	0/20 ml	0
Vibrio cholérique	0/100 ml	0/100 ml	0/100 ml	0/100 ml	0
Salmonelles	0/100 ml	0/100 ml	0/100 ml	0/100 ml	0

Membrane M2 :

Tableau A.III.3. Caractéristiques de l'eau traitée pour les différents procédés (Membrane M2)

Paramètres	UF	$FeCl_3$/UF	CAP /UF	$FeCl_3$/CAP/UF	Normes d'irrigation
Analyses physico-chimiques					
Couleur	Claire	Claire	Claire	Claire	
Température	25	25	25	25	
Turbidité (NTU)	0	0	0	0	2
pH	7.5	6.8	7	6.9	
DCO (mg/l)	11	7	3.6	3.6	
DBO_5 (mg/l)	10	6	3	3	10
NO_2^- (mg/l)	0.14	0.1	0,10	0.10	
NO_3^- (mg/l)	3	2.8	3,6	2.8	
PO_4^{3-}(mg/l)	3.1	1.6	1.8	1.2	
Conductivité (µs/cm)	1325	1252	1128	1248	1250
Pb (mg/l)	traces	traces	traces	traces	0.5
Zn (mg/l)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5
Cd (mg/l)	traces	traces	traces	traces	0.05
Cr (mg/l)	traces	traces	traces	traces	0.1
Cu (mg/l)	0.01	traces	traces	traces	0.5
Fe (mg/l)	0.06	0.25	0.06	0.25	0.05
Mn (mg/l)	0.08	0.08	0.07	0.07	0.2
Analyses bactériologiques					
Coliformes totaux	0/100 ml	0/100 ml	0/100 ml	0/100 ml	0/100 ml
Escherichia coli	0/100 ml	0/100 ml	0/100 ml	0/100 ml	0/100 ml
Clostridium	0/20 ml	0/20 ml	0/20 ml	0/20 ml	0/20 ml
Vibrio cholérique	0/100 ml	0/100 ml	0/100 ml	0/100 ml	0/100 ml
Salmonelles	0/100 ml	0/100 ml	0/100 ml	0/100 ml	0/100 ml

Les résultats obtenus lors de ces essais ont fait ressortir un abattement important de la turbidité et par voie de conséquence, une baisse supplémentaire de la DCO, de la DBO_5 et de la couleur.

La concentration en nitrates et nitrites reste pratiquement constante pour tous les traitements, elle est pratiquement constante. Par contre, nous observons une réduction importante des phosphates suite à la formation probable du précipité $FePO_4$. Nous constatons que la concentration du fer a augmenté de 0.05 à 0.20 mg/l avec tous

les traitements utilisant le chlorure ferrique. Nous avons une élimination totale de tous les germes.

Les analyses microbiologiques dans le perméat révèlent l'absence de coliformes totaux, des Salmonelles, Vibrio chole, Clostridium, Esherichia.coli.

De ce fait, les résultats obtenus montrent qu'il est tout à fait possible de réutiliser les eaux traitées dans le domaine de l'agriculture.

Ainsi, ces essais en laboratoire ont permis d'obtenir une eau d'une qualité qui permet d'envisager son recyclage pour des utilisations comme l'irrigation, les chasses d'eau, lavages, nettoyages qui représentent une part importante de la consommation totale.

Les normes de rejet à l'égout font l'objet de règlements de police. Elles ont surtout pour objet la protection du personnel d'exploitation des réseaux d'assainissement. Les normes de rejet au milieu extérieur ont connu ces derniers temps une évolution marquée dans 2 directions : une sévérité accrue et une extension du nombre de paramètres mesurés.

La complexité et la sévérité croissante des normes tant en eau de distribution qu'en eau de rejet est le signe d'une recherche accrue de qualité. Mais, il ne faut pas perdre de vue que c'est toujours au prix d'une augmentation de la complexité des stations à construire, à faire fonctionner et entretenir.

Les tableaux AIII. 4, AIII. 5, AIII. 6, AIII.7, AIII. 8 donnent les critères de réutilisation des eaux.

Tableau A.III.4. Caractéristiques des différentes qualités de l'eau en mg/l d'après Metcalf- Eddy (1990), Culp G. (1980) De Renzo (1981)

Paramètre	Potable	Agriculture	Industrie
DBO_5	0-3	10	100-300
DCO	0-10	150	300-2000
MES	0-0.25	15	15-45
Huiles et graisses	0	< 8	< 120
pH	7- 8.5	6.5-8.5	6-9
Composé d'azote		40 (NH_3)	1-10
Cadmium	< 0.001	10	-
Arsenic	< 0.05	0.1	-
Chrome	0.05	100	-
Plomb	< 0.05	5	-
Cuivre	0.05-1.5	200	-
Zinc	5-15	200	-
Cyanide	< 0.02	< 0.05	0.1

Tableau A.III.5. Critères de réutilisation en agriculture en mg/l d'après les normes chinoises (GB5084-85, 1985) (He Pining 2000)

p H	5.5-8.5		Chrome	0.1
Salinité	1000-2000		Plomb	0.5
Chlorures	200		Cuivre	1.0
Sulfates	1		Zinc	2.0
Mercure	0.001		Sélénium	0.002
Cadmium	0.002-0.005		Cyanure	0.5-1.0
Arsenic	0.005-0.1		Fluorure	2.0-3.0
			Coliformes totaux dans un litre	1000

Tableau A.III.6. Critères de réutilisation en industrie en mg/l d'après les normes chinoises (CFCS-93, 1993) (He Pining 2000)

Paramètre	Normes
Turbidité (NTU)	5
MES	10
DBO_5	10
DCO	75
Chlorures	300
Azote ammoniacal	10-20
Alcalinité	350
p H	6.5-9.0
Chlore résiduel	0.1-0.2
Manganèse	0.2
Dureté	450
Coliformes totaux dans un litre	10.000

Tableau A.III.7. Critères de réutilisation pour les eaux de lavage des rues, des voitures et des eaux de toilettes en mg/l d'après les normes chinoises (He Pining 2000)

Paramètre	Les eaux de lavage des rues, des voitures	Les eaux de toilettes
Turbidité (NTU)	5	10
MES	5	10
DBO_5	10	10
DCO	50	50
Chlorures	300	350
Azote ammoniacal	10	20
pH	5.0-9.0	6.5-9.0
Chlore résiduel	0.2	0.2
Manganèse	0.4	0.4
Dureté	450	450
Coliformes totaux dans un litre	3	3

Tableau A.III.8. Critères proposés pour la réutilisation des eaux usées d'après Stanley International Group Ince en association avec (Klohn- Crippen 1998)

Paramètres	Cannes à sucre et pâturages	Cours de golf	Puits d'absorption d'un aquifère non potable	Bassin d'irrigation
DBO_5 (mg/l)	< 20	< 10	< 20	< 20
MES (mg/l)	< 20	< 10	< 20	< 20
Coliformes fécaux dans 100 ml	< 800	< 800	< 80	20 à 300

Mesure de la chlorophylle a :

Le tableau A.III.9 donne la variation de la concentration initiale et finale de la chlorophylle a pour les différents procédés pour les deux membranes.

Tableau A.III.9. Variation de la concentration initiale et finale de la chlorophylle a pour les différents procédés

Chlorophylle a (µg/l)	**M2**	**M5**
Eau usée secondaire	106	106
Eau usée secondaire +UF	43	36
Eau usée secondaire $+FeCl_3$+UF	26	24
Eau usée secondaire +CAP+UF	21	20
Eau usée secondaire $FeCl_3$+CAP+UF	13	10

Nous remarquons une bonne élimination de la chlorophylle a et ceci pour les deux membranes M2 et M5. A titre d'exemple, le couplage coagulation- ultrafiltration et le couplage adsorption – ultrafiltration donnent presque les mêmes pourcentages d'élimination de la chlorophylle (a).

Le meilleur résultat est obtenu pour le procédé coagulation – adsorption – ultrafiltration avec un pourcentage d'élimination de 90 %.

Annexe IV

Présentation de la station de STAOUELI

L'eau brute utilisée lors de notre étude, provient de la station d'épuration des eaux usées domestique de STAOUELI située à environ 15 Km du nord ouest d'Alger centre.

Cette station est de type Boues Activées à faible Charge, la population raccordée à cette station est de 15 000 habitants, son débit moyen journalier est de 3000 m^3/J, le débit de pointe en saison sèche est de 239m^3/h et pour la saison humide est de 478 m^3/h, le lieu de rejet de cette station est le «*Oued Boukrar* » vers la mer.
Cette station comporte deux circuits :

1. Circuit Eaux

L'eau brute arrive par une canalisation entrée à une profondeur de 3m ; par la suite, Comme lors de tout traitement d'eau usée, cette station comporte les opérations préliminaires suivantes :

- Dégrillage.
- Dessablage- déshuilage.
- Décanteur primaire.
- Aération prolongée.
- Décanteur secondaire.
- Désinfection**.**

2. Circuits boues

Il faut signaler que ce circuit est à l'arrêt. Les boues recueillies se répartissent en deux catégories : les boues de recirculation et les boues en excès,

Les boues produites par les postes du décanteur primaire et de clarification (décanteur secondaire) sont soutirées gravitairement par le fond et se repartissent en deux catégories **:**

♦ **Les boues de recirculation :** maintiennent le taux de bactéries épuratrices constantes.

♦ **Les boues en excès :** elles sont évacuées et dirigées vers le circuit traitement des boues afin de maintenir une concentration adéquate en bactéries épuratrices.

Le circuit traitement des boues se résume à un épaississement (afin d'augmenter leurs teneurs en matières sèches qui passe de 12 à 40 g/l, ce qui les rend plus facile à sécher) et un séchage naturel constitué de lits de séchage (au nombre de six (06). Le bon déroulement de ces deux circuits est assuré par une salle de contrôle.

La figure A.IV.1 représente un aperçu général sur la station d'épuration des eaux usées de STAOUELI.

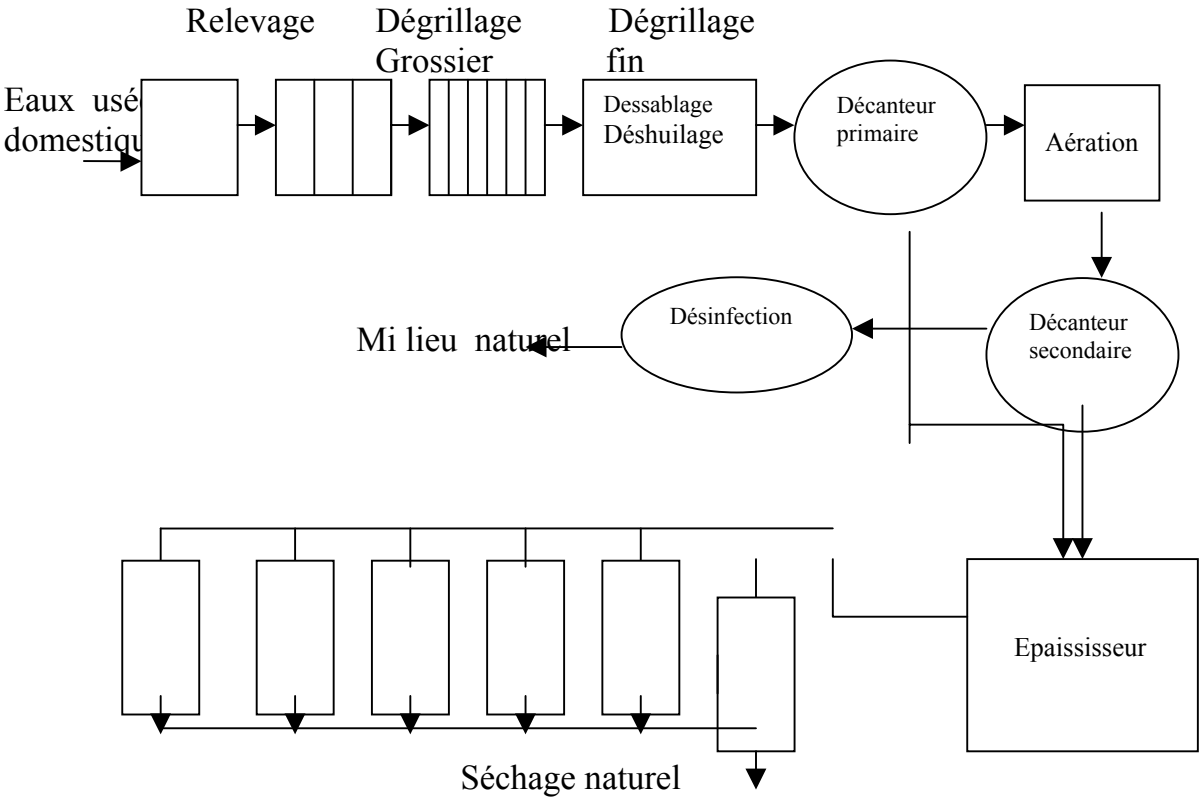


Figure A.IV. 1 : Station d'épuration des eaux usées de STAOUELI

ESTIMATION ECONOMIQUE

ANNEXE V.1. Evaluation économique des filières de réutilisation des eaux usées

I. Limitation et amélioration des techniques à membranes

La limitation actuelle au développement des techniques à membranes, vient essentiellement d'un problème de coût. Il s'agit donc de mettre en œuvre tous les moyens permettant d'abaisser ces coûts. On peut penser alors à plusieurs orientations :

- Abaissement du coût des membranes,
- Amélioration des performances des membranes,
- Abaissement de la consommation énergétique.

Depuis quelques années, des chercheurs ont étudié des techniques associées aux techniques à membrane et qui permettent d'améliorer les performances de l'ensemble (oxydation, coagulation, adsorption, complexation, électrolyse). Dans ces conditions, le couplage des techniques à membranes avec d'autres techniques, permet d'améliorer à la fois la qualité des produits traités et la productivité de la membrane

II. EVALUATION ECONOMIQUE DES FILIERES DE REUTILISATION DES EAUX USEES

Une analyse économique complète à la fois sur l'investissement et le fonctionnement. Nous nous sommes limités à une évaluation du coût opératoire en incluant toutefois le coût de remplacement de la membrane.

La figure 1 montre les éléments constitutifs du coût total de la réutilisation de l'eau. Sont compris les coûts de collecte de l'effluent secondaire, du traitement supplémentaire et du stockage, du réseau de distribution et de tous les raccords. La répartition entre les coûts d'investissement et les coûts d'exploitation et maintenance varie d'un projet à l'autre et dépend des procédés de traitement mis en oeuvre.

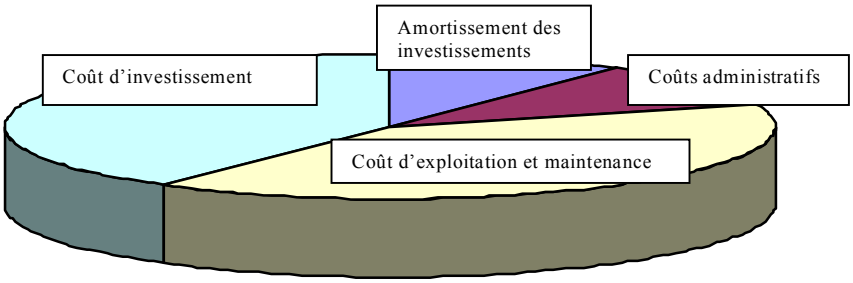


Figure A.V.1. Distribution des coûts des filières de réutilisation

III.1 ESTIMATION DES COUTS OPERATOIRES

L'estimation a été basée sur les valeurs suivantes :
1 m^2 de membrane = 1000 €
1 kWh = 0,07 €.
$FeCl_3$, 6 H_2O = 0.3 € / Kg
Charbon actif en poudre = 1.2 €/ Kg

III.1.1. Membranes

Prenons un exemple pour le cas de la membrane M5 (eau brute + UF)
Le flux de perméat stabilisé est égal à 25 L/hm^2 sous une pression transmembranaire d'un bar.

La durée de vie d'une membrane minérale comme celles que nous avons utilisées est de l'ordre de 5 ans, soit une volume filtré de :
5.365.24.25 = 1100 m^3 et un volume d'eau produite égale à environ 90 % soit 990 m^3.

Amortissement = Prix du m^2 de la membrane / volume filtré
Soit 1000/990 = 1 € / m^3.

III.1.1.2. Coût énergétique

L'énergie spécifique P est définie par :

$$P = Q_R (P_1 - P_2) + Q_f \Delta P$$

Q_R : le débit de recirculation

(P_1 –P_2): perte de charge
Q_f : débit filtré
Δ P: pression transmembranaire

$$\frac{P}{Q_f} = \frac{Q_R}{Q_f}(P_1 - P_2) + \Delta P$$

Très souvent, le deuxième terme peut être négligé et l'équation devient:

$$\frac{P}{Q_f} = \frac{Q_R}{Q_f}(P_1 - P_2) \text{ en } \quad kWh/m^3$$

III.1.1.3. Coagulant et adsorbant

Le prix du coagulant

$FeCl_3$, 6 H_2O = 0.3 € / Kg. Pour un dosage de 20 mg/L de $FeCl_3$, 6 H_2O, l'emploi de coagulant revient à environ 6.10^{-3} € d'effluent traité/ m^3.

Le prix du charbon actif

Le prix du charbon actif en poudre : 1.2 €/ Kg
Pour une dose de 40 mg/ L de CAP, l'emploi de l'adsorbant revient à $48 .10^{-3}$ € / m^3.

Pour la membrane M5

Tableau A.V.1. Coût comparatif entre les divers procédés

Procédé	Adsorp-tion (CAP)	Coagula-tion ($FeCl_3$)	E.B+ UF	E.B.+ $FeCl_3$+ UF	E.B. + CAP+UF	E.B.+$FeCl_3$ + CAP +UF	E.B.+CAP (prétrait) +UF
Flux de perméat (L/hm^2)	-	-	25	36	35	38	39
Dose de réactif (mg/L)	40	20	-	20	40	20/40	40
Energie spécifique (kWh/m^3)	-	-	5.86	4	4.15	3.82	3.71
Coût global (€ /m^3)	0.048	0.006	1.44	0.96	1.16	1.08	1.04

Pour la membrane M2

Tableau A.V. 2. Coût comparatif entre les divers procédés

Procédé	Adsorp-tion (CAP)	Coagula-tion ($FeCl_3$)	E.B+ UF	E.B.+ $FeCl_3$+UF	E.B.+ CAP+ UF	E.B.+$FeCl_3$ + CAP +UF	E.B.+CAP (prétrait) +UF
Flux de perméat (L/hm^2)	-	-	46	52	51	68	72
Dose de réactif (mg/L)	40	20	-	20	40	20/40	40
Energie spécifique (kWh/m^3)	-	-	3.15	2.80	2.81	2.14	2.00
Coût global (€ /m^3)	0.048	0.006	0.88	0.80	0.96	0.80	0.72

On constate que, dans certains cas, il est possible grâce au couplage de baisser les coûts opératoires tout en produisant une eau de meilleure qualité. De plus le couplage permet d'augmenter le flux de perméat et donc de réduire la surface membranaire et l'investissement initial.

Remarque

Ces éléments d'évaluation économique ont été présentés en supposant l'utilisation sur une installation industrielle des membranes céramiques utilisées au laboratoire. Si ces membranes tubulaires sont particulièrement adaptées pour des travaux en laboratoire notamment parce qu'elles permettent une description précise des conditions hydrauliques, dans la pratique, ce sont maintenant des fibres creuses et de plus en plus des fibres creuses immergées qui sont utilisées en traitement et épuration des eaux.

A partir des résultats disponibles au laboratoire d'Ingénierie des procédés de L'Environnement (LIPE) dans lequel une partie de ces essais a été réalisée, on peut faire une évaluation économique du coût opératoire dans ces conditions.

Coût de remplacement de la membrane M2 en membrane fibres creuses : 50 Euros environ.

Durée de vie : 5 ans :

Flux de filtrat sous une pression transmembranaire de 0.2 bar : 10 l/h.m^2

Soit pour 1m^2 de membrane, 400 m^3 filtrés en 5 ans ce qui correspond à un coût de remplacement de 5/400 = 0.0125 Euro par m^3

La dépense énergétique est de l'ordre de 0,3 kWh par m^3 soit, 0.02 Euro/m^3.

Le coût des réactifs serait de 0.006 Euro par m^3 pour le coagulant et 0.048 Euro par m^3 pour le charbon actif.

Soit au total moins de 0.1 Euro par m^3 et un coût d'investissement très inférieur à celui d'une installation à membranes minérales.

ANNEXE VI

CARACTERISATION DE L'EFFLUENT SECONDAIRE

1.EXTRACTION LIQUIDE – LIQUIDE

L'extraction liquide - liquide est la plus classique des méthodes d'extraction des pesticides présents dans l'eau. Elle est basée sur le partage du composé organique entre la phase aqueuse et un solvant organique non miscible à l'eau. Le rendement de cette opération dépend de l'affinité du composé pour le solvant organique. Le solvant utilisé pour extraire les pesticides organochlorés est l'hexane.

Le protocole expérimental utilisé est le suivant : un volume de 500 ml d'eau sont extraits par une fois 50 ml puis deux fois 25 ml du solvant adéquat, après avoir agité chaque fois pendant 20 minutes sur un agitateur mécanique à 5 postes réglé à une vitesse de 55 oscillations par minute, puis dégazé. Les phases organiques sont récupérées dans des erlenmeyers, séchées à l'aide de sulfate de sodium anhydre, filtrées sur du coton de verre et enfin évaporées sous flux doux d'azote à 28 °C dans un appareil Zymark.

2. La chromatographie en phase gazeuse

C'est un procédé analogue à la chromatographie de partage liquide - liquide, mais la phase mobile est ici constituée par des vapeurs du mélange à analyser, qui sont entraînées dans la colonne par un courant de gaz inerte, hydrogène ou azote, et se répartissent en fonction de leur coefficient de partage dans la phase stationnaire constituée par un liquide à haut point d'ébullition, porté par un solide poreux inerte, au moyen de courant gazeux.

Dans les conditions expérimentales constantes, le maximum correspondant à un composé déterminé, apparaît sur la courbe d'élution au bout d'un temps caractéristique, le temps de rétention. On définit celui-ci comme le temps moyen mis par une mole de vapeur pour passer du point d'injection à l'analyseur.

Soit K le coefficient de distribution entre le gaz et la phase fixe de la vapeur étudiée :

$$K = m_f / m_e \qquad \textit{Equation A.VI.1}$$

Le temps de passage (temps de rétention) est $t_o = V/ \nu$

V : le volume du gaz contenu dans la colonne de longueur l

ν : la vitesse d'écoulement du gaz porteur (débit)

Si K ≠ 0, la vapeur sera retardée, et le temps de rétention apparent t sera t_0 augment du temps pendant lequel les molécules seront dans la phase fixe (puisqu'elles sont K fois plus souvent fixées qu'entraînées).

$$t = t_0 (1+K) \qquad \textit{Equation A.VI.2}$$

La distance parcourue par une molécule de gaz porteur pendant un temps ϑ est l/ t_0

$$R_f = t_0 / t = 1/ 1+K \qquad \textit{Equation A.VI.3}$$

R_f est la probabilité pour qu'une molécule du produit étudié soit dans la phase gazeuse en équilibre avec la phase liquide

On appelle souvent le temps de rétention vrai : $t-t_0 = Kt_0$ *Equation A.VI.4*

La chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire est la plus utilisée pour l'analyse des contaminants organiques. Elle permet leur séparation et leur identification d'une manière qualitative et quantitative.

Les parties principales d'un chromatographe en phase gazeuse (figure A.VI.1) sont :

- l'injecteur : partie à travers laquelle l'échantillon à analyser est introduit dans le chromatographe; il doit être porté à une température suffisamment élevée, permettant à son niveau l'évaporation de l'échantillon injecté.
- La colonne: elle contient la phase stationnaire dans laquelle s'effectue la rétention de l'échantillon injecté, puis l'élution, et donc la séparation des solutés.
- Le détecteur : il consiste à traduire par un signal électrique mesurable toute variation même légère de la composition chimique du gaz vecteur sur la colonne.

Le détecteur utilisé est un détecteur à capture d'électrons, très sensible aux composées organochlorés. Il est constitué d'une cellule à l'intérieur de laquelle se trouve une source radioactive se présentant sous la forme d'une feuille placée contre une paroi cylindrique et constitue la cathode.

Le gaz vecteur pénétrant dans la cellule est ionisé par les particules β (émises par la source radioactive) et produit des électrons qui vont être capturés par les composés halogénés (qui pénètrent dans le détecteur) pour créer des ions chargés négativement.

Il est indispensable de trouver les conditions expérimentales qui permettent de séparer au mieux les pesticides contenus dans les échantillons à analyser.

Ainsi, les paramètres de fonctionnement du chromatographe en phase gazeuse (GC/ ECD), muni d'un système d'injection et de détection spécifique pour l'analyse des pesticides ont été mis au point

2.1. Mise au point des conditions analytiques

Le tableau suivant donne les conditions chromatographiques.

Tableau A.VI.1. Conditions de l'analyse chromatographique effectuée par CPG / ECD type Hewlett Packard Série 6890 des pesticides recherchés

Colonne	HP 5 M ; 30 m x 0.25 mm x 0.25 µm
Température de la colonne	290 °C (6mn) 150 °C (0mn) 2 °C / mn
Détecteur	ECD à 320 °C
Injecteur	Spiltless à 220 °C
Gaz Vecteur	Azote à un débit de 0.40 ml / mn
Gaz d'appoint	53.5 ml / mn
Anode purge	Azote à un débit de 4.3 ml / mn
Quantité d'extrait injectée	1 µl
Intégrateur	HP 3395

2.2. Schéma de principe d'un chromatographe en phase gazeuse

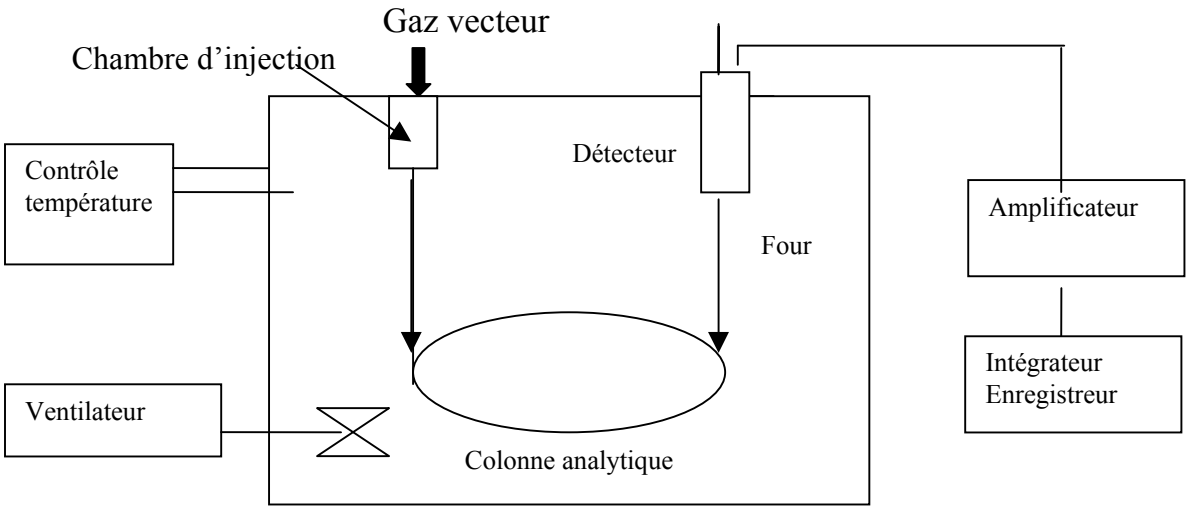


Figure A.VI.1. Schéma de principe d'un chromatographe en phase gazeuse

2.3. Mise au point du chromatographe

Les grands points de la mise au point de l'appareil sont :

- choix et montage de la colonne;
- mise en marche et conditionnement du détecteur (ECD) ;
- réglage de l'arrivée du gaz vecteur (l'azote dans notre cas) ;

- choix de la température pour les parties principales de l'appareil ;
- vérification de la réponse du détecteur par injection de l'échantillon test reçu avec l'appareil

- La colonne

La colonne utilisée est une colonne capillaire qui se caractérise par :

- une phase stationnaire apolaire HP 5 MS (5 % phényl et 95 % méthyl polysiloxane) ;
- un diamètre interne de 0.25 mm ;
- une longueur de 30 m ;
- une épaisseur du film de 0.25 µm ;

une température maximale d'utilisation : en isotherme de 300 °C, en programmation de température de 60° C à 325 °C.

- nature du support : en silice fondue.

- Test de colonne

La colonne a été connectée à l'injecteur et conditionnée sous courant d'azote (à un débit de 0.4 ml / mn à une température de l'injecteur à 220 °C et celle de la colonne à 290 °C) avant qu'elle soit liée au détecteur et ceci pour chasser les traces de solvant ayant servi à l'imprégnation et les impuretés volatiles de la phase stationnaire.

- Le détecteur

Le détecteur utilisé est le détecteur à capture d'électrons (ECD). L'utilisation de ce de type de détecteur nécessite un gaz d'appoint (N_2) car le débit gaz vecteur ne suffit pas pour assurer une quantité stable d'électron thermique.

La sensibilité du détecteur (range) est programmée à 4 dans notre cas. Plus le ″ range ″ est petit, plus la sensibilié est grande ($0 < r < 13$). Cependant si le ″range ″est trop petit, la montée en température provoque une déviation importante de la ligne de base qui rend les chromatogramme indéchiffrables. Le tableau suivant donne les conditions chromatographiques.

3. Spectroscopie d'absorption UV - Visible

En principe, toute substance peut absorber une radiation électromagnétique. L'absorption d'un rayonnement du domaine spectral UV- visible (180- 800 nm) correspond à une excitation des électrons (transition d'un état stable à un état moins stable, d'énergie plus élevée que celui de l'état fondamental).

Cette absorption étant toujours accompagnée d'excitation de niveau de vibration et de rotation, on observe toujours une absorption sous forme de bande dans un large domaine spectral (bande) car l'absorption est accompagnée par d'autres

mouvements. Une excitation électronique par l'U.V. visible implique que dans les composés un passage des électrons des orbitales σ , Π, de l'état fondamental à l'état excité.

4. Spectroscopie d'absorption Infra- rouge

L'infrarouge représente la suite continue du spectre électromagnétique. Le développement du réseau et de détecteur très sensible donna lieu dans les années 30 à la spectroscopie Infra- rouge qui repose sur le faites qu'une radiation Infra- rouge peut donner naissance à des vibrations dans la molécule. Le spectre infra rouge s'étend de 50 cm^{-1} à 12500 cm^{-1}. Le domaine des vibrations moléculaires I.R s'étend de 50 cm^{-1} à 4000 cm^{-1}. Si la molécule reçoit de la lumière Infra rouge, elle absorbe de l'énergie.

Les sources d'infrarouge sont le rayonnement thermique (lampe de Nernst, Globar) ou celui des lasers (à CO_2 et à semi-conducteurs). La séparation des radiations se fait par des réseaux, ou par des prismes dans les régions spectrales où ils sont transparents. Les récepteurs sont thermiques (pneumatiques, pyroélectriques) ou électrique (diodes à semi- conducteurs). La spectroscopie infra- rouge est basée sur la détection des vibrations des molécules (rotation, étirement) qui permet la détection qualitative des groupements fonctionnels de la matière organique.

Le tableau A.VI.2 donne les fréquences des bandes infrarouge des structures constituant les extraits de la matière organique naturelle.

Tableau A.VI.2 : Fréquence des bandes IR des structures constituant les extraits de la matière organique naturelle d'après LEENHEER

Structure	Fréquence des bandes (cm^{-1})	Structure	Fréquence des bandes (cm^{-1})
Silice	470	COO- Na^+- COOH	1404
Phosphate	503	CH (hydrocarbure)	1440
Argile	536	Amide 2	1540 -1550
Sulfate	610	COO^-	1600
Bicarbonate	703	Protéines	1500-1600
Bicarbonate	834	Bicarbonate	1622
Nitrate	835	C= 0 (aromatique)	1650
Silice	1034	Amide 1	1650-1660
C-O (sucre, alcool, ester, éther)	1100	COOH	1720-1730
Sulfate, Silice	1100 -1200	Bicarbonate	1926
COOH	1200	Bicarbonate	2552
C-O (acides)	1220	CH_3, CH_2	
C-O (phénol)	1260	CH	2920-2960
Nitrate	1380	OH (eau, alcool, acide, phénol	3390
C-H	1380	Argile	3620-3700
CH_3 terminal	1384		
Azote ammoniacal	1400		

5. La fluorescence X

C'est la luminescence de gaz, de liquides et de solides, dont le rayonnement se produit par transition spontanée depuis un niveau d'énergie préalablement excité jusqu'au niveau fondamental, soit directement avec émission d'un photon, soit par l'intermédiaire de plusieurs niveaux en émettant successivement plusieurs photons ou phonons

L'intensité I de la fluorescence émise lors du déclin, c'est-à-dire en fonction du temps écoulé depuis la fin de l'excitation, est proportionnelle au nombre de désexcitations par unité de temps. Si celles- ci se produisent par émission spontanée dans un atome ou une molécule, on a :

$$n = n_0 \exp(-t/\tau) \qquad \textit{Equation A.VI.5}$$

n : nombre d'atomes excités à l'instant t
n_0 **:** nombre d'atomes excités à l'instant t = 0 du déclin
τ : durée de vie moyenne de ces atomes dans un état excité

L'intensité I suit une même loi du type :

$$I = I_0 \exp(-t/\tau) \qquad \textit{Equation A.VI.6}$$

Les analyses sont soumises à un faisceau de rayons X monochromatiques qui est diffracté selon la loi de BRAGG :

$$\lambda = 2\, d \sin\theta \qquad \textit{Equation A.VI.7}$$

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Abdessemed D., Adin A. , et Ben Aim R. (1998), Coupling flocculation with micro-ultrafiltration for wastewater treatment and reuse, Journal of Desalination, Vol. 118, p 323.

Abdessemed D., Nezzal G. , et Ben Aim R. (1999) , Treatment of wastewater by ultrafiltration, Journal of Desalination, Vol. 126, pp. 1-5.

Ademoroti C.M.A. (1980), The effect of p H on the coagulation and purification of wastewater, Effluent and Water Treatment Journal, Novembre, pp. 541-549.

Adin A., et Alon G. (1993), The role of particle characterization in advanced wastewater treatment, Journal of Water Science and Technology, Vol. 27, N°10, pp. 131-139.

Adin A., Soffer Y., et Ben Aim R. (1998), Effluent Pretreatment by iron coagulation applying various dose p H combination for optimum particle separation, Journal of Water Science and Technology ,Vol. 38,N°6, pp. 27-34.

Aguiar A., Lefebre E., Rahni M., et B. Legube., (1996), Relationship between raw wtaer and TOC and the optimum coagulant dose (Iron III chloride), Journal of Environmental Technology.,Vol.38, N°6, 27-38, pp.381-389.

Ahn K.H., et Song K.Y. (1999), Treatment of domestic wastewater using microfiltration for reuse of wastewater, Journal of Desalination, Vol. 126, pp. 7-14.

Aimar P. (1987), Mécanismes de transfert de matière en ultrafiltration, Thèse de Doctorat UPS, Toulouse.

Al Malack M.H., et Anderson G.K (1996), Coagulation-crossflow microfiltration of domestic wastewater, Journal of Membrane Science, N°121, pp. 59-70.

Al Malack M.H., et Anderson G.K (1997), Use of crossflow microfiltration in wastewater treatment, Journal of Water Research, Vol. 31, N°12, pp. 3064-3072.

Al Malack M.H., Abuzaid N.S., et El Mubarak A.(1999), Coagulation of polymeric wastewater discharged by a chemical factory, Journal of Water Research, Vol. 33, N°2, pp. 521-529.

Amirthrajah A., Dennet K.E., et Studstill A. (1993), Ferric chloride coagulation for removal of dissolved organic matter and trihalomethane precursors, Journal of Water Science and Technology, Vol.27, N°11, pp.113 -121.

Asano T., et Levine A.D. (1996), Wastewater reclamation recycling and reuse, Journal of Water Science and Technology, Vol. 33, N°10-11, pp.1-14.

Augustin Suarez J., et Veza J.M., (2000), Dead– end microfiltration as advanced treatment for wastewater, Journal of Desalination 127, pp.47-58.

Ayoub G.M., Merehbi F., Abdellah R., Acra A., et El fadel M.(1999), Coagulation of alkalinized municipal wastewater using seawater bittern, Journal of Water Environment Research,Vol. 71, N°4, pp.443-453.

Bahri A. (1993), Wastewater reuse in Tunisia, Wastewater reuse, Synthesis and Mediterranean experiences, Methodology and case studies, International office of water, Sophia Antipolis, pp. 187-204.

Bartley G. et W.E. Hass (1999), Developing ceramic microfiltration on a raw river supply, Journal of Ultrapure Water, July- August, pp. 59-65.

Ben Aim R., Vigneswaran S., Prasanthi H., et JegatheesanV. (1996), Influence of Particle Size and Size Distribution in granular bed fltration and dynamic microfiltration, Proceeding of the International Membrane Science and Technology Conference 12-14 November, Sydney, Australia, pp.76-83.

Ben Aim R., et Mietton Peuchot M. (1990), Membranes for water and wastewater treatment, Conférence" Coagulation, Floculation, Filtration, Sedimentation, Flotation in water and wastewater treatment, Suède 21-24 April.

Blatt W.F., BRAVIDA.,MICHAELIS A.S., NELSEN L.(1970), Solute polarization and cake formation ultrafiltration, Journal of Membrane Science and Technology, Flin Ed., Plenium Press New York, 47.

Boller M. (1993), Removal of organic matter buy physico-chemical machanisms in wastewater treatment plants, Journal of Water Science and Technology, Vol.27, N°11, pp. 167-183.

Bontoux J., et Courtois G., (1996), Wastewater Reuse for Irrigation in France, Journal of Water Science and Technology. Vol.33, N° 10-11, pp.45-49.

Bourgeous K.N., Darby J.L. et Tchobanoglous G. (2001), Ultrafiltration of wastewater : effects of particles, mode of operation, and backwash effectiveness, Journal of Water Research, Vol.35, N°1, pp. 77-90.

Boussahel R., Harrik D., Moussaoui K.M. (2003), Essais d'élimiation des pesticides présents dans certaines eaux algériennes, Journées Scientifiques de l'ANDRS, Alger 17- 18 Décembre.

Boutin P. (1989), Les aspects sanitaires de la réutilisation des eaux résiduaires urbaines, Evolutions récentes, Avis au CSHPF, 21p.

Brahiti S.E., Daikhi S., Abdessemed D., Gaid A., et Mameri N., (1994), Traitement Tertiaire des Eaux Usées par Ultrafiltration, Tribune de l'Eau, Vol. 47, N° 571, pp. 39-43.

Brasquet C., Subrenat E., et Lecloirec P. (1997), Selective adsorption on fibrous activated carbon of organics from aqueous solution: correlation between adsorption and molecular structure, Journal of Water Science and Technology, Vol. 35, N° 7, pp. 251-259.

Brissaud F. (1993), Introduction to Wastewater reuse , Wastewater reuse, Synthesis and Mediterranean experiences, Methodology and case studies, International office of water, Sophia Antipolis, pp. 2-8.

Campos C. Lainé J.M., (2001), Adsorption performance of powdered activated carbon ultrafiltration systems, Proceeding of Engineering with membranes, Granada, Vol. 1, pp..218 - 223.

Cauchi, Hyvrard, Nakache, Schwartzbrod, Zagury (1996), La réutilisation des eaux usées après épuration, TSM, N°2, Février, pp. 81-97.

Chang J.S., Tsai L.J., et Vigneswaran S. (1996), Experimental Investigation of the effect of particle size distribution of suspended particles on microfiltration, Journal of Water Science and Technology, Vol.34 , N°9, pp.133-140.

Cheng R.C., Krasner S.W., Green J.F., et K.L. Wattier (1995), Enhanced coagulation : a preliminary evaluation, Journal of AWWA, Vol.87, N°2, pp. 91-103.

Conseil Supérieur D'hygiène Publique de France (1991), Recommandations sanitaires concenrant l'utilisation après épuration des eaux résiduaires urbaines pour l'irrigation des cultures et des espaces verts, Ministère chargé de la santé, Paris.

Culp G. (1980), Wastewater reuse and recycling technology, Noyes Data Corporation , New Jersey USA.

Decarolis J., Hong S., Taylor J. (2001), Fouling behaviour of a pilot scale inside-out hollow fiber UF membrane during dead end filtration of tertiary wastewater, Journal of Membrane Science, Vol.191, N°1-2, pp.165-178.

Dennett K.E. et Gould J.P.(1996), Coagulation: its effect on organic matter, Journal of Environmental Technology, April, pp.129-142.

De Ronzo D.J. (1981), Pollution control technology for industrial wastewater, Noyes Data Corporation , New Jersey USA.

Diamadopoulos E. et Vlachos C. (1996), Coagulation-Filtration of a Secondary Effluent by Means of Pre-Hydrolysed Coagulants, Journal of Water Science and Technology, Vol. 33 N° 10-11, pp. 193-201.

Dittrich J., Gnirss R., Frohlich A.P. et Sarfert F.(1996), Microfiltration of Municipal Wastewater for Disinfection and Advanced Phosphorus Removal, Journal of Water Science and Technology, Vol. 34, N° 9, pp. 125-131.

Doyen W., Beeusaert L. et Baée B., (2000), Exploration of the possibilities of Ultrafiltration as an alternative pretreatment step for drinking water production, L'eau et les techniques membranaires, Proc.of Journées Internationales d'étude du Cebedeau, Liège, 4-5 avril.

Edzwald J.K. (1993), Coagulation in drinking water treatment: particles, organics and coagulants, Journal of Water Science and Technology, Vol.27, N°11, pp. 21-35.

Fane A.G. (1996), Membranes for water production and wastewater reuse, Journal of Desalination, Vol. 106, pp. 1-9.

Fettig J. et Ratnawerra, (1993), Influence of dissolved organic matter on coagulation flocculation of wasrewater by alum, Journal of Water Science and Technology, Vol.27, N°11, pp.103-112.

Ghayeni S.B., Madaeni S.S., Fane A.G. et Shneid R.P. (1996), Aspects of microfiltration and reverse osmosis in municipal wastewater reuse, Journal of Desalination, Vol. 106, pp. 25-29.

Gnirss R.(2000), Microfiltration of municipal wastewater in Berlin: experience of operation and cost evaluation, Conférence "Membranes in Drinking and Industrial Water Production, PARIS, France, 3-6 October, pp. 287-295.

Goldsmith T.R.L. (1971), Macromolecular ultrafiltration with microporous membranes, Ind. Eng.Chem.Fundam., Vol. 10, N° 1, pp. 113-120.

Gosh M., Amirtharadjah A. et Adin A. (1994), Particle destabilization for tertiary treatment of municipal wastewater by filtration, Journal of Water Science and Technology,Vol.30, N°9, pp. 209-218.

Hall E.S. et Packam R.F., (1965), Coagulation of organic color with hydrolysing coagulants, Journal of AWWA, Vol.80, N°4, 176-186.

Heneghan K.S. et Clark M., (1991), Surface water treatment by combined ultrafiltration/ PAC/Adsorption/coagulation for removal of natural organics, turbidity and bacteria, Proc. of Awwa Conf, March 10-13, Orlando, Florida, pp.345-358.

Hermans P.E. et BREDEE H.L. (1936), Principles of the mathematical treatment of constant pressure filtration, Journal of the Chemical Industry, Vol.10, pp.1-4.

Hermia J. (1982), Constant pressure blocking filtration laws application to power law non newtonian fluids, Trans Ichem E, 60, pp.183-187.

Heukelekian H. et Balmat J.L, (1959), Chemical composition of the particulate fractions of domestic sewage, Journal of Sewage and industrial Wastes, Vol. 31, pp. 413-423.

Jimenez B., et Homero LandaV. (1997), Physico-chemical and bacterilogical characterization of wastewater from Mexico city, Journal of Water Science and Technology, Vol. 3,7 N°1,pp. 1-8.

Jolis D., Hirano R. et Pitt P., (1999), Tertiary treatment using microfiltration and UV disinfecion for water reclamation, Water Environment Research, Vol. 71, N°2, pp. 224-231.

Kaminski I., Vescan N. et Adin A. (1996), Particle Size Distribution and wastewater filter performance, IMSTEC, Proceeding of the International Membrane Science and Technology Conference 12-14 November, SYDNEY, Australia, pp.119-126.

Kemmer F.N. (1985), Manuel de l'eau, Ed. Lavoisier – Paris.

Krasner S.W. et Amy G.(1995), Jar tests evaluations of enhanced coagulation. Utilities should be evaluating the amenability of their supplies to enhanced coagulation, Journal of AWWA 8, N°10, pp. 93-107.

Lahoussine-Turcaud V., Wiesner M., Bottero J.Y. et Mallevialle J. (1992), Coagulation-floculation à l'aide de sels d'aluminium: influence sur la filtration par des membranes microporeuses, Journal of Water Research, Vol. 26, N°5, pp. 695-702.

Landa H., Capella A. et Jiménez B.(1997), Particle size distribution in an effluent from an advanced primary treatment and its removal during filtration, Journal of Water Science and Technology,Vol.36, N°4, pp. 159-165.

Lawler D.F.(1997), Particle size distributions in treatment processes: theory and practice, Journal of Water Science and Technology ,Vol 36, N°4, pp.15-23.

Lazarova V. (1999), Réutilisation des eaux usées : Rôle dans la gestion intégrée des ressources et défis technologiques, 3ième Congrès International L'Eau et sa Réutilisation, pp. 43-62.

Leenheer J.A. (1981), Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters, Journal of Environmental Science Technology, Vol.15, pp.578-587.

Levine A.D., Tchobanouglous G. et Asano T., (1985), Characterisation of the size distribution of contaminants in wastewater : treatment and reuse implications, Journal of WPCF, Vol.57, N°7, pp. 911-922.

Lin S. H. et Liu W.Y. (1994), Continous treatment of textile water by ozonation and coagulation, Journal of Environmental Engineering, Vol. 120, N°2, pp. 437-445.

Lurie M. et Rebhun M. (1997), Effect of properties of polyelectrolytes on their interaction with particulates and solubles organics, Journal of Water Science and Technology, Vol. 36, N°4, pp. 93-101.

Madaeni S.S., Fane A.G. et Grohmann G.S. (1995), Virus removal from water and wastewater using membranes, Journal of Membrane Science, Vol. 102, pp. 65-75.

Maleriat J.P., Trebouet D., Jaouen P. et Quemeneur F.(1996), Study of a Combined Process Using Natural Flocculation Agents and Crossflow Filtration for the Processing of an Aged Landfill Leachate, 7 th World Filtration Congress Hungary, Vol.1-2, pp.507-511.

Mallevialle J., mandra V., Baudin I. et Anslem C. (1993), Membrane filtration in drinking water treatement, in Proc. of European Water filtration congress, Oostend, Ed Royal Flemish Society of Engineers, pp.523-528.

Malpei F., Rozzi A., Colli S. et Uberti M. (1997), Size distribution of TOC in mixed municipal textile effluents after biological and advanced treatment, Journal of Membrane Science, Vol. 131, pp. 71-83.

Maurel A. (1993), Techniques séparatives à membranes osmose inverse, nanofiltration, ultrafiltration, microfiltration tangentielle, Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des Procédés, J 2790, pp.1-24.

Masschelein W.J. (1992), Processus unitaires du traitement de l'eau potable, Ed Cebedoc.

Mavrov V., Fahnrich A. et Chmiel H. (1997), Treatment of low contamined wastewater from the food industry to produce water of drinking quality for reuse, Journal of Desalination, Vol. 113, pp. 197-203.

Mechebbek M.A.(1993), La réutilisation des eaux usées traitées dans l'agriculture, CIHEAM- Options Méditerranéennes.

Medkour M. (2003), La réutilisation des eaux usées, Séminaire sur le Secteur de l'eau en Algérie, Alger 22-23 janvier.

Metcalf and Eddy (1990), Inc., Wastewater Engineering Treatment, Disposal and Reuse », 2nd Edition, Mc –Graw Hill, New York.

Moulin C. (1990), Potabilisation d'une eau de surface par filtration tangentielle sur membranes minérales : étude de traitements physico-chimiques associés, Thèse de Doctorat d'Université - Montpellier.

Mustin A. (1987), Le compost, gestion de la matière organique, Ed. Dubusc, Paris

Nacheva P.M., Bustillos L.T, Camperos E.R., Armentaand S.l. et Vigueros L.C. (1996), Characterization and coagulation- Flocculation Treatability of Mexico-City Wastewater Applying Ferric Chloride and Polymers, Journal of Water Science and Technology ,Vol. 34, N° 3-4, pp. 235-247.

Narkis N. et Rebhun M. (1997), Flocculation in presence of organic macromolecules of natural water and secondary effluents, Journal of Water Science and Technology, Vol. 36, N°4, pp. 85-91.

Neis U. et Tiehm A. (1996), Particle Size Analysis in Primary and Secondary wastewater effluents, IMSTEC' 96, Proceeding of the International Membrane Science and Technology Conference, Sydney, pp.168-175.

Ngo H.H., Vigneswaran S. et Ben aim R. (1996), Effect of floc size on the applicability of direct filtration in water and tertiary wastewater treatment, 7 th World filtration congress, Budapest, pp. 157-161.

Park Y.K., Lee C.H., Choi S.J., Choo K.H., Kim S.H., Yoon C.H. (2002), Effect of the removal of DOMs on the performance of a coagulation- UF membrane system for drinking water production, Journal of Desalination 145, pp.237-245.

Peuchot M. et Ben Aim R.(1989), Couplage de la floculation et de la microfiltration tangentielle, Récents progrès en Génie des Procédés, Ed. Lavoisier, Vol.8a, pp.313-319, TOULOUSE.

Pouet M.F. (1994), Traitements physico-chimiques associés à une microfiltration d'eau usée urbaine, Thèse de Doctorat d'université, Montpellier.

Poyen S., Quemeneur F. et Bariou B.(1984), Amélioration du flux de perméat en ultrafiltration par promoteurs de turblence, Entropie, N° 120, pp. 50-55.

Puil C. (1998), La réutilisation des eaux usées urbaines après épuration. Mém. D.U.E.S.S. "Eau et Environnement", D.E.P., Univ. Picardie, Amiens, 62 p.

Randke S.J. (1988), Organic contaminant removal by coagulation and related process combinations, J. AWWA, Vol.80, N°5, pp.40-56.

Ravindran V., Badriyha B.N. et Pirbazari M.,(1993), Cross-flow membrane filtration for the removal of natural organic matter, Proc. of AWWA 93, memb-techn.conf, August 1-4, Baltimore Md, pp. 587-599.

Reimann W. (1996), Influence of organic matter from waste water on the permeability of membranes, Journal of Desalination, Vol. 109, pp. 51-55.

Robert C., Taylor J.S., Reiss C.R. et Langerderfer N.,(1999), Surface water treatment by integrated membrane systems with in-line coagulation, Proc. of AWWA, Long Beach, Cd Rom.

Rumeau M., Pouet M-F, Persin F. et Gros M. (1991), Etude d'un prétraitement avant potabilisation des eaux par microfiltration tangentielle, Proc. Journée internationale sur les procédés à membrane dans le traitement de l'eau- GEPS (Groupe d'études et de Publications Scientifiques)- Toulouse.

Rumeau M. (1999), Le développement des techniques à membranes en production d'eau potable, Tribune de l'eau, N° 599/3, Mai /Juin, 1999.

Sadr Ghayeni S.B., Beaston P.J., Schneider R.P. et Fane A.G.(1998), Water reclamation from municipal wastewater using combined microfiltration-reverse osmosis (MF-RO): Preliminary perfdormance data and microbilogical aspects of system operation, Journal of Desalination, Vol. 116, pp. 65-80.

Seo G.T., Ohgaki S. et Suzuki Y. (1997), Sorption Characteristics of Biological Powdered Activated Carbon in BPAC-MF (Biological Powdered Activated Carbon MF) System for Refractory Organic Removal, Journal of Water Science and Technology, Vol 35., N° 7, pp. 163-170.

Shuval H.I., Adin A., Fatal B., Rawitz E., Yekutiel P. (1986), Wastewater irrigation in developing countries: health effects and technical solutions, World Bank Technical paper, N° 51.

Soffer Y., Ben Aim R., Adin A. (1998), Membrane for water reuse : effect of pre-coagulation on fouling and selectivity , Journal of Water Science and Technology, Vol.42 N°1-2, pp.367-372.

Stanley International Group, Klohn- Crippen (1998), Critères et paramètres de conception, Mémoire technique n° 11, Consulting Engineers Partnership.

State of California (1978), Wastewater reclamation criteria, An excerpt from the california code of regulations, Title 22, Div. 4, Environmental Health, Department of health Services, Berkeley, Calif.

Stumm W. et O'Mélia C. (1968), Stochiometry of coagulation, Journal of AWWA, May, pp. 514-539.

Tchobanouglous G., Darby J., Bourgeous K., McArdle J., Genest P., Tylla M., (1998), Ultrafiltration as an advanced tertiary treatment process for municipal wastewater, Journal of Desalination, Vol. 119, pp. 315-322.

Tiehm A., Herwig V. et Neis U. (1999), Particle Size Analysis for improved sedimentation and filtratin in wastewater treatment, Journal of Water Science and Technology, Vol. 39, N°8, pp. 99-106.

Van der Mass P., Leiting E., Dost S. et Eppinga E., Van Hoof S.(1999), Customised water supplies : producing high quality process from surface water using membrane technology, Proc. of AWWA, Long beach, CD Rom.

Veerapaneni S., Brejchova J., Schmelling D.C., Nazzal F.F. et Wiesner M.R. (1992), Pilot evaluation of ceramic membranes in surface water treatment with coagulant pretreatment, Journal of Water Science and Technology, Vol.26, N° 9-11, pp.2285-2288.

Vera L., Delgado S., Lopez R.V. et El Maleh S. (1997), Tertiary wastewater treatment, Journal of Desalination, Vol. 114, pp. 65-75.

Vigneswaran S. et Boonthanon S., (1992), Cross flow microfiltration with in line flocculation, Journal of Water Technology, pp. 29-31.

Wiemann J., Pascal Y., Chuche J. (1965), Relations entre la structure et les propriétés physiques, Ed. Masson, Paris.

Wiesner M.R., Schmelling D.C. et K.Pickering, (1991), Permeation behaviour and filtrate quality of tubular ceramic membranes used for surface water treatment. Proc.of Awwa, Membrane Technologies in the water Industry, Floride, pp.371-384.

Yuasa A. (1998), Drinking water production by coagulation-microfiltration and adsorption-ultrafiltration. Journal of Water Science and Technology, Vol.37, N° 10, pp.135-146.

Zhang X.C., Masumoto M., Sumahara H. et Akazawa A., (1990), Removal of humic acids by the process of flocculation-ultrafiltration, Journal of Environmental Technology, Vol.11, pp. 1007-1014.

Bowen W.R., Jenner F.(1995), Electroviscous effects in charged capillaries, Journal of Colloid and Interface Science, Vol.173, pp.388-395.

Ruiz- Bevia F., Gomis Yagus V., Fernandez- Sempere J., Fernadez-Torrez J.(1997), An improverd model with time dependant adsoprtion for simulating protein ultrafiltration, Chemical Enginering Science, Vol.52, N°14, pp.2343-2352.

Lee S., Aurelle Y. Roques H.(1985), Modélisation de l'ultrafiltration des émulsions d'huile de coupe dans une cellule non agitée en batch, Entropie, N°121, pp.45-51