

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie
HOUARI BOUMEDIENNE

Faculté de Génie Mécanique et Génie des Procédés



Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de Magister
En : Génie des Procédés
Spécialité : Génie de l'Environnement

Par : M^{le} AOMRAOUI SORAYA

Thème

Traitement d'une Eau par le Procédé
d'Osmose Inverse : Application à
Élimination des Nitrates

Soutenu le : 25 Novembre 2010, devant un jury composé de :

Mme- Z. BENJAMAA

Mr- M. BELKACEM

Mr- D. ABDESSAMED

Mr- M. TALEB AHMED

Professeur

Professeur

Maître de conférences

Maître de conférences/A

Président

Directeur de thèse

Examineur

Examineur

Novembre 2010

● — REMERCIEMENTS — ●

Ce travail de recherche a été réalisé au sein du Laboratoire de Génie des Procédés Industriels et de l'Environnement, dont je remercie le directeur Mme. G. NEZZAL pour son accueil.

J'adresse mes vifs remerciements à Mme. Z. BENJEMAA, professeur à l'U.S.T.H.B., qui me fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire.

Je remercie l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail plus particulièrement Mr. D. ABDESSAMED et Mr. M. TALEB pour avoir accepté d'être les examinateurs. Leurs critiques et commentaires n'ont fait qu'enrichir ce travail.

Cette thèse qui aujourd'hui porte mon nom est en réalité le fruit du travail de plusieurs personnes que je voudrais remercier. D'abord, je tiens à remercier Mr. M. Belkacem, Professeur à l'USTHB pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et pour m'avoir confié ce projet. Egalement je le remercie pour ses conseils et pour m'avoir fait partager ses connaissances.

Mes remerciements vont également aux ingénieurs avec lesquels j'ai travaillé: Mohamed, Yazid, Lamia, Nassima et Walim ; qui grâce à eux le pilote d'osmose inverse a pu voir le jour. Merci pour leur bonne humeur et leur amitié. Un grand merci à vous tous.

Un remerciement assez spéciale s'adresse à l'équipe de traitement des eaux du Laboratoire Pharmaceutique Algérien (LPA), Chacun par son nom : Hakim, Youcef, Omar, Rabah avec qui j'ai beaucoup appris et pu avoir une idée sur le fonctionnement des membranes d'osmose inverse à l'échelle industrielle.

Pour finir je remercie ma famille et mes ami(e)s pour m'avoir soutenu affectivement pendant ces années.

● — TABLE DES MATIERES — ●

TABLE	DES	MATIERES	I
.....			
LISTE	DES	FIGURES	IV
.....			
LISTE	DES	TABLEAUX	VII
.....			
LISTE	DES	SYMBOLES	VIII
.....			
INTRODUCTION		GENERALE	1
.....			
CHAPITRE I : LES NITRATES			
I.1 INTRODUCTION			3
I.2 DESCRIPTION DES NITRATES			3
I.3 SOURCES DES NITRATES			3
I.4 IMPACT DES NITRATES			4
I.4.1 Sur la santé			4
I.4.2 milieu récepteur			4
I.5 NORMES ET RECOMMANDATIONS			4
I.6 TECHNIQUES D'ELIMINATION DES NITRATES			5
I.7 CONCLUSION			8
 CHAPITRE II : PROCEDE D'OSMOSE INVERSE			
II.1 GENERALITES SUR LES MEMBRANES			9
II.1.1 Définition de la membrane			9
II.1.2 Classification des membranes			9
II.1.2.1 Classification d'après le mécanisme de séparation			9
II.1.2.2 Classification d'après la morphologie			10
II.1.2.3 Classification d'après la géométrie de préparation des membranes			10
II.1.2.4 Classification d'après la nature chimique			11
II.1.3 Performances des membranes			11
II.1.3.1 Perméabilité			11
II.1.3.2 Sélectivité			13
II.1.3.2.1 Sélectivité entre composés ioniques et composés non ioniques			15
II.1.3.2.2 Sélectivité entre différents ions			17
II.1.3.3 Résistance			18
II.2 MODE DE FONCTIONNEMENT			19
II.3 CONFIGURATION DES MEMBRANES			20
II.4 TYPES DE PROCEDES MEMBRANAIRES			23
II.5 POLARISATION DE LA CONCENTRATION ET COLMATAGE DES MEMBRANES			24

II.5.1 Phénomène de polarisation de concentration	24
II.5.1.1 Modélisation de la polarisation de concentration	26
a) Modèle de film	26
b) Modèle de la pression osmotique	27
II.5.2 Phénomène de colmatage	27
II.6 CONSEQUENCES DES DEUX PHENOMENES	28
II.7 OSMOSE INVERSE	29
III.7.1 Principe	29
III.7.2 Pression osmotique	30
II.8 FACTEURS INFLUENCANT LES PERFORMANCES D'UNE MEMEBRANE COMPOSITE D'OSMOSE INVERSE	33
II.9 MECANISME DE TRANSFERT A TRAVERS LES MEMBRANES D'OSMOSE INVERSE.....	34
II.9.1 Modèle de solubilisation-Diffusion (SD)	35
II.9.2 Modèle de type phénoménologique ou « boîte noire »	37
II.9.3 Modèle de la sorption préférentielle du flux capillaire	38
II.10 CONCLUSION	39

CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES

III.1 DESCRIPTION DU PILOTE	41
III.2 DESCRIPTION DE LA MEMBRANE	43
III.3 DESCRIPTION DU MODULE D'OSMOSE INVERSE	44
III.4 MODE OPERATOIRE	44
III.4.1 Préparation des solutions.....	44
III.4.2 Procédures.....	44
III.4.3 Analyse.....	45
III.5 EXPLOITATION DES RESULTATS.....	46

CHAPITRE IV : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

IV.1 PERMEABILITE DE LA MEMBRANE	47
IV.1.1 Loi de Darcy	47
IV.1.2 Influence de la température	49
IV.2 PRESSION OSMOTIQUE	50
IV.3 INFLUENCE DES PARAMETRES OPERATOIRES SUR LA RETENTION DES NITRATES	54
IV.3.1 Pression	54
IV.3.2 Température	57
IV.3.3 Débit d'alimentation	59
IV.3.4 Concentration	61
IV.4 INFLUENCE DE LA NATURE DU CATION SUR LA RETENTION DES NITRATES	63

IV.5 MODELISATION DU TRANSFERT DE MATIERE	67
IV.5.1 Description du modèle	67
IV.5.2 Validité du modèle	68
CONCLUSION	71

CONCLUSION GENERALE

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXES

● — LISTE DES FIGURES — ●

Figure I. 1	Schéma de la molécule de nitrate	3
Figure II.1	Membrane sélective	9
Figure II.2	Mécanisme de rejet des sels minéraux	15
Figure II.3	Mécanisme de rejet des matières organiques	16
Figure II.4	Variation du taux de rétention TR d'un acide et d'une base faibles dans le cas d'une membrane d'osmose inverse	17
Figure II.5	Présentation du fonctionnement de la filtration frontale	20
Figure II.6	Présentation du fonctionnement de la filtration tangentielle	20
Figure II.7	Schéma de fonctionnement d'un module plan	22
Figure II.8	Isométrie et vue en coupe d'un module spiralé	22
Figure II.9	Membrane à fibre creuse	23
Figure II.10	Diagramme des niveaux de filtration avec les matières susceptibles d'être retenues	24
Figure II.11	Représentation schématique de l'évolution du profil de concentration et de l'accumulation de matière le long d'une membrane	25
Figure II.12	Les différentes formes de colmatage : Rétrécissement des pores, (b) Blocage des pores, (c) Formation du gâteau	28
Figure II.13	Principe des phénomènes d'osmose et d'osmose inverse	30
Figure II.14	Schéma du processus d'osmose inverse.....	30
Figure II.15	Effet de la pression transmembranaire sur le flux du perméat et le taux de rétention d'une membrane composite	33
Figure II.16	Effet de la température d'alimentation sur le flux du perméat et le taux de rétention d'une membrane composite	33
Figure II.17	Effet du pH de l'alimentation sur le flux du perméat et le taux de rétention d'une membrane composite	34
Figure II.18	Effet de l'augmentation de la concentration en sel sur le flux du perméat et le taux de rétention d'une membrane composite	34

Figure II.19	Modèle de solubilisation- diffusion prolongé par un flux additionnel convectif	35
Figure III.1	Schéma du pilote d'osmose inverse.....	41
Figure III.2	Pilote d'osmose inverse.....	42
Figure III.3	Membrane d'osmose inverse.....	43
Figure III.4	Module d'osmose inverse	44
Figure IV.1	Variation du flux pour le solvant pur en fonction de la pression transmembranaire à différents débits de circulation à 25°C	48
Figure IV.2	Variation du flux pour le solvant pur en fonction de la pression transmembranaire à une température de 25 et 30°C	49
Figure IV.3	Variation du produit du flux et la viscosité pour le solvant pur en fonction de la pression transmembranaire à une température de 25 et 30°C	50
Figure IV.4	Variation du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire pour 20, 60, 10, 140 et 200 mg/L KNO ₃ à une température de 25°C	52
Figure IV.5	Variation du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire pour 20, 60, 10, 140 et 200 mg/L Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O à une température de 25°C	53
Figure IV.6	Variation de la pression osmotique expérimentale et celle calculée par la loi de Van't Hoff en fonction de la concentration des nitrates pour KNO ₃	54
Figure IV.7	Variation de la pression osmotique expérimentale et celle calculée par la loi de Van't Hoff en fonction de la concentration des nitrates pour Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	54
Figure IV.8	Influence de la pression sur la rétention KNO ₃ , pour des concentrations de 20, 60, 100, 140 et 200 mg/L, T = 25°C, Q _{alim} =161 L.h ⁻¹	55
Figure IV.9	Influence de la pression sur la rétention Cu(NO ₃) ₂ . 3H ₂ O, pour des concentrations de 20, 100, et 200 mg/L, T = 25°C, Q _{alim} =161 L.h ⁻¹	56
Figure IV.10	Influence de la température sur la rétention KNO ₃ , à différentes concentrations de nitrates, T = 25°C, ΔP=2,55 bar, Q _{alim} = 162 L/h	58

Figure IV.11	Influence de la température sur la rétention $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$, à différentes concentrations de nitrates, $T = 25^\circ\text{C}$, $\Delta P=2,55$ bar, $Q_{\text{alim}}=162$ L/h	59
Figure IV.12	Influence du débit d'alimentation sur la rétention de KNO_3 , pour des concentrations de 20, 60, 100, 140 et 200 mg/L, $T = 25^\circ\text{C}$, $\Delta P=2,55$ bar	60
Figure IV.13	Influence du débit d'alimentation sur la rétention de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$, pour des concentrations de 20, 100 et 200 mg/L, $T = 25^\circ\text{C}$, $\Delta P=2,55$ bar	60
Figure IV.14	Influence de la concentration sur la rétention de KNO_3 , $T = 25^\circ\text{C}$, $\Delta P=2,55$ bar, $Q_{\text{alim}}=161$ L/h	62
Figure IV.15	Influence de la concentration sur la rétention de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $\Delta P=2,55$ bar, $Q_{\text{alim}}=161$ L/h	62
Figure IV.16	Influence de la pression sur la rétention KNO_3 et de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$, pour des concentrations de 20, 100 et 200 mg/L, $T = 25^\circ\text{C}$, $Q_{\text{alim}}=161$ L.h ⁻¹	64
Figure IV.17	Influence de la température sur la rétention KNO_3 et de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$, pour des concentrations de 20, 100 et 200 mg/L, $\Delta P=2,55$ bar, $Q_{\text{alim}}=161$ L/h à 25 et 30 °C	65
Figure IV.18	Influence du débit d'alimentation sur la rétention de KNO_3 et de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$, pour des concentrations de 20, 100 et 200 mg/L, $T = 25^\circ\text{C}$, $\Delta P=2,55$ bar	65
Figure IV.19	Influence de la concentration sur la rétention de KNO_3 et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$, pour des concentrations de 10, 100 et 200 mg/L, $T = 25^\circ\text{C}$, $\Delta P=2,55$ bar, $Q_{\text{alim}}=161$ L/h	66
Figure IV.20	Evolution de la concentration des nitrates dans le perméat en fonction de l'inverse du flux du perméat, pour le sel KNO_3 , à 20, 60, 100 et 140 mg/L de nitrates, $Q_{\text{alim}}=64$ L/h	70
Figure IV.21	Evolution de la concentration des nitrates dans le perméat en fonction de l'inverse du flux du perméat, pour le sel KNO_3 , à 20, 60, 100 et 140 mg/L de nitrates, $Q_{\text{alim}}=160$ L/h	71
Figure IV.22	Evolution de la concentration des nitrates dans le perméat en fonction de l'inverse du flux du perméat, pour le sel $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$, à 100 et 200 mg/L de nitrates, $Q_{\text{alim}}=160$ L/h	71

● — LISTE DES TABLEAUX — ●

Tableau I.1	Avantages et inconvénients des procédés d'élimination des nitrates.....	7
Tableau II.1	Energie d'hydratation de différents ions E_{HYD} en kj/mol	19
Tableau II.2	Configurations des membranes	21
Tableau II.3	Valeurs typiques de la pression osmotique de solutions à 25 °C	32
Tableau II.4	Pression osmotique (en 10^5 Pa ou bar) de solutions aqueuses de saccharose à 30°C	32
Tableau III.1	Caractéristiques de la membrane	43
Tableau IV.1	Gamme de pressions étudiées	48
Tableau IV.2	Les pressions osmotiques expérimentales et celles calculées par la loi de Van't Hoff, pour différentes solutions de nitrates	51
Tableau IV.3	Les caractéristiques des ions étudiés	67
Tableau IV.4	Les valeurs de C_{conv} et J_{diff} pour le sel KNO_3 obtenues à partir du modèle de SKK	72
Tableau IV.5	Les valeurs de C_{conv} et J_{diff} pour le sel $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ pour un débit d'alimentation de 162 L/h obtenues à partir du modèle de SKK	72

● ——— LISTE DE SYMBOLES ——— ●

Symbole	Signification	Unité de mesure
\bar{D}_i	Coefficient de diffusion du soluté dans la membrane	
Δt	Intervalle de temps	s
ΔV	Volume recueilli	ml
A	Coefficient de filtration (perméabilité de la membrane à la solution)	$m.s^{-1}.Pa^{-1}$
B	Perméabilité de la membrane au soluté	$mol.m^{-2}.s^{-1}$
C	Concentration de la solution	$mol.m^{-3}$
C_0	concentration initiale	mg/l
C_a	Concentration dans l'alimentation	mol/m^3
$C_{e,R}$	Concentration en eau du rétentat	$mol.m^{-3}$
C_m	Concentration dans la membrane	$mol.m^{-3}$
C_{m-moy}	Moyenne logarithmique de la concentration dans la membrane	$mol.m^{-3}$
C_p	concentration dans le perméat	mg/L
$C_{p,i}$	Concentration dans le perméat	$mol. m^{-3}$
$C_{R,i}$	Concentration dans le rétentat	$mol.m^{-3}$
C_{SA}	Concentration d'un soluté dans l'alimentation	kg/m^3
C_{SP}	Concentration d'un soluté dans le perméat	kg/m^3
C_t	Concentration totale en soluté en solution	$mol.m^{-3}$
C_x	Concentration dans la solution d'alimentation	
D	Coefficient de diffusion	$m^2.s^{-1}$
D_e	Coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane	$m^2.s^{-1}$
D_i	Coefficient de diffusion du soluté i dans la membrane	$m^2.s^{-1}$
D_{sp}	Diffusivité du soluté dans les pores	$m^2.s^{-1}$
E_{HYD}	Energie d'hydratation de différents ions	kJ/mol
F_S	Force motrice du soluté due au gradient de potentiel chimique	N
F_{se}	Force de friction entre le soluté et l'eau	N
F_{sk}	Coefficient de Spiegler et Kedem	—
F_{sm}	Force de friction entre le soluté et le pore de la membrane	N
H	Coefficient de partage du soluté entre la membrane et la solution amont	S
J	Densité de flux de solvant	$m^3.m^{-2}.s^{-1}$
J_C	Flux de convection normale à la membrane	
J_d	Flux diffusionnel	
J_p	Flux de perméation (Vitesse de perméation)	m/s
J_S	Densité de flux de soluté	$mol.m^{-2}.s^{-1}$
K	Coefficient de transfert massique	$m.s^{-1}$
K_1	Perméabilité de la membrane à la solution	$m.s^{-1}.Pa^{-1}$
K_2	Coefficient de couplage décrivant la convection dans les pores	$m^2.s.mol^{-1}.Pa^{-1}$

K_3	Coefficient de perméabilité de la membrane au soluté	$m.s^{-1}$
K_d	Coefficient de partage du soluté entre l'alimentation et les pores	—
K_e	Coefficient de partage de l'eau entre la solution et la membrane	—
K_i	Coefficient de partage du soluté i entre la solution et la membrane	—
n_P	Nombre de pores par unité de surface de membrane	L/m^2
P_A ou P_1	Pression en entrée de module s'appliquant sur la membrane	Pa
P_P	Coefficient de passage de la solution aqueuse	$m^2.s^{-1}.Pa^{-1}$
P_P ou P_3	Pression dans le compartiment rétentat	Pa
P_R ou P_2	Pression en sortie de module	Pa
P_S	Coefficient de passage du soluté	$m^2.s^{-1}$
Q_P	Débit volumétrique de perméation	m^3/s
R	Constante des gaz parfait	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
R_{int}	Rétention intrinsèque	
R_m	Résistance hydraulique d'une membrane	Pa/s/m
r_P	Rayon d'un pore	m
S	Surface effective de la membrane	m^2
SC	Seuil de coupure	Dalton
T	Température du fluide	K
TR	Taux de rétention	%
$V_{m,e}$	Volume molaire de l'eau	$m^3.mol^{-1}$
X	Dimension dans le sein de l'épaisseur de la membrane	m
ΔP_m	Pression transmembranaire moyenne	Pa

Symbole grecs	Signification	Unité de mesure
Ω	Conductivité électrique	
μ_p	Viscosité du solvant qui traverse le filtre	Pa.s
δ	Epaisseur de la couche active de la membrane	M
Σ	Coefficient de perméation (couplage entre les densités de flux de solutés et de solvant).	
Ω	Coefficient de réflexion (relation entre J_s et $\Delta\Pi$)	
$\Delta\Pi$	Différence de pression osmotique	
Π	Pression osmotique de la solution	Pa
$\Pi(X)$	Pression osmotique due à la fraction molaire X de soluté dans l'alimentation ou le perméat	

Abréviations	Signification
µm	Micromètre
Å	Angström
CMA	Concentration maximale acceptable
ED	Electrodialyse
EDTA	Ethylène Diamine Tétra acétique
KSA	Kimura-Sourirajan Analysis
MF	Microfiltration
NF	Nanofiltration
Nm	Nanomètre
OI	Osmose inverse
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
PES	Polyethersulfone
pH	Potentiel hydrogène
PS	Polysulfone
PS-CF	Mécanisme de la sorption capillaire préférentielle
SD	Mécanisme de solubilisation-Diffusion
SFPF	Le modèle de pores et de forces de surface
TI	Thermodynamique irréversible
TPI	Thermodynamique des processus irréversibles
UF	Ultrafiltration
US EPA	Agence de Protection de l'Environnement des Etats-Unis

Introduction Générale



Les techniques membranaires, à savoir, l'osmose inverse, la nanofiltration, l'ultrafiltration et la microfiltration sont des procédés de séparation, qui attirent de plus en plus l'attention des industriels spécialisés dans le traitement de l'eau.

L'osmose inverse fut reconnue comme une technique alternative aux traitements classiques, au début des années 1960, quand elle a été utilisée avec succès pour la première fois dans le dessalement de l'eau de mer. Toutefois, les membranes traditionnelles d'osmose inverse présentent deux inconvénients principaux : leurs coûts élevés et la nécessité d'un prétraitement préalable.

Suite aux recherches effectuées, une nouvelle génération de membranes d'osmose inverse ont été développées au début de l'année 1995. La plupart de ces membranes sont composites et très efficaces pour l'élimination de différentes substances organiques et inorganiques présentes dans l'eau [1].

Parmi les substances inorganiques, nous nous sommes intéressés au cours de notre étude à la rétention des nitrates. Leurs teneurs connaissent une croissance importante dans les sources d'eau dans le monde entier en raison, principalement, des rejets industriels et de l'augmentation de l'utilisation des engrais azotés. Ainsi dans certains endroits d'Algérie, la concentration en nitrates est supérieure à la norme de l'O.M.S. ($50 \text{ mg NO}_3^-/\text{dm}^3$).

La réduction des ions nitrates a été d'une grande préoccupation [2,3]. Plusieurs techniques sont disponibles pour leur élimination des eaux souterraines. Parmi ces techniques on peut citer : l'échange d'ions, la dénitrification biologique, la réduction chimique, l'osmose inverse et l'électrodialyse [4,5].

L'osmose inverse, l'échange d'ions et l'électrodialyse sont considérées comme les meilleures technologies disponibles pour traiter l'eau contaminée par les nitrates [6,7]. Les membranes d'osmose inverse en polyamide peuvent éliminer 90 à 97% des composés azotés [8-11].

L'objectif premier de notre étude vise à mettre en évidence les performances du procédé d'osmose inverse pour la rétention des nitrates. Nous mettrons ainsi en évidence l'influence des paramètres opératoires, à savoir : la concentration, la pression transmembranaire, le débit et la température sur l'élimination des nitrates ; par ailleurs l'influence de la valence du co-anion sera étudiée.

Le second objectif est une contribution à une meilleure compréhension du mécanisme de transport des nitrates à travers la membrane d'osmose inverse.

Ce mémoire s'articule autour de 4 chapitres :

✓ Le premier chapitre nous permettra de présenter les nitrates, leurs origines, leur impact sur l'homme et son environnement, ainsi que les réglementations et les différentes techniques disponibles pour les éliminer.

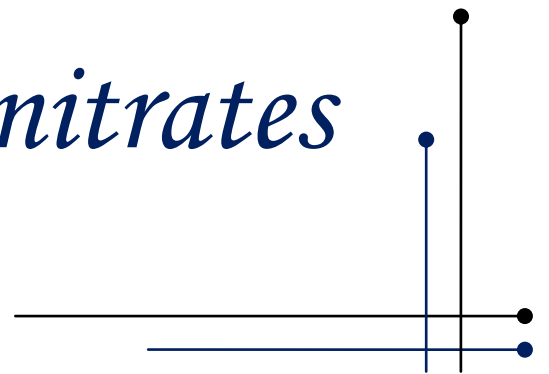
✓ Les bases de fonctionnement de l'osmose inverse ainsi que l'influence des différents paramètres sur ses performances seront posées dans le deuxième chapitre. On décrira les modèles de transfert de matière existants pour ce procédé.

✓ Le troisième chapitre, concerne l'étude expérimentale réalisée à l'aide d'un pilote d'osmose inverse.

✓ Le dernier chapitre, est dédié à l'interprétation des différents résultats obtenus au cours de notre étude. Il portera sur l'étude de l'influence des paramètres opératoires (concentration, pression transmembranaire, débit, température) sur la rétention des nitrates par osmose inverse.

Une conclusion générale terminera cette étude.

Chapitre I : Les nitrates



I.1 Introduction

Un aperçu général sur les nitrates en rappellera l'origine, le risques sanitaires, la législation. Les différents procédés de traitement seront abordés. Une comparaison des techniques sera donnée.

I.2 Description des nitrates

Les nitrates NO_3^- (Figure I.1) sont des ions présents de façon naturelle dans l'environnement. Ils sont le résultat d'une nitrification de l'ion ammonium NH_4^+ , présent dans l'eau et le sol, qui est oxydé en nitrites NO_2^- par les bactéries du genre *Nitrosomonas*, puis en nitrates par les bactéries du genre *Nitrobacter* [12].

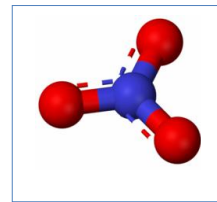


Figure I. 1 : Schéma de la molécule de nitrate

Les nitrates sont très solubles dans l'eau ; ils migrent aisément dans la nappe phréatique lorsque les niveaux excèdent les besoins de la végétation [12].

Les concentrations de nitrates et de nitrites dans l'eau peuvent être exprimées sous forme de nitrates (ou nitrites) ou sous forme d'azote. Un milligramme de nitrates par litre (mg/l de NO_3^-), équivaut à 0,226 mg de nitrates, sous forme d'azote, par litre (mg-N/l) [13].

I.3 Sources des nitrates

La présence des nitrates dans l'eau de consommation est principalement attribuable aux activités humaines [12]. L'utilisation de fertilisants synthétiques et de fumiers, associée aux cultures et à l'élevage intensif, favorise l'apparition de nitrates dans l'eau. Les installations septiques déficientes, de même que la décomposition de la matière végétale et animale, peuvent aussi être source de nitrates dans l'eau [14]. Le risque de contamination est plus important si le sol recouvrant la nappe d'eau est vulnérable (ex : sablonneux) et si la nappe est peu profonde (puits de surface).

I.4 Impact des nitrates

I.4.1 Sur la santé

Les effets des nitrates sur la santé humaine est généralement une conséquence de leur transformation en nitrites dans l'organisme. Chez les nourrissons, la réduction des nitrates en nitrites peuvent provoquer une *méthémoglobinémie* (asphyxie qui peut aller dans les cas extrêmes, mais très rares, jusqu'à la mort), et pour les adultes, il y'a la possibilité que certaines formes de cancer qui pourraient être associées à la formation de nitrosamines [15].

I.4.2. Sur le milieu récepteur

En présence de phosphate, les nitrates induisent une croissance exagérée de la végétation. La décomposition de cette végétation surabondante entraîne un appauvrissement des eaux en oxygène, puis formation d'ammoniac : la faune et la flore ne résistent pas longtemps dans ces conditions ; ce phénomène est appelé l'eutrophisation.

Notons aussi que l'eutrophisation des barrages pose de nombreux problèmes en matière d'approvisionnement en eaux potables en dégradant la qualité de l'eau qui se répercute sur son environnement [16].

I.5 Normes et recommandations

➤ Norme québécoise

Le règlement sur la qualité de l'eau potable prévoit une norme de 10 mg-N/L lorsque les nitrates et les nitrites sont dosés simultanément. Cependant lorsque les nitrites sont mesurés séparément des nitrates, leur concentration ne doit pas excéder 1 mg-N/L [17].

➤ Recommandation canadienne

Santé Canada a aussi fixé à 10 mg-N/l (équivalent à 45 mg/l de NO_3^-) la concentration maximale acceptable (CMA) de nitrates dans l'eau potable [18]. pour ce qui est des nitrites, la concentration ne doit pas dépasser 1 mg-N/l (équivalent à 3,2 mg/l de NO_2^-), ils sont dosés séparément des nitrates.

➤ **Norme américaine**

L'Agence de Protection de l'Environnement des Etats-Unis (US EPA) a fixé à 10 mg-N/L la qualité de nitrates à ne pas dépasser dans l'eau de consommation. Pour ce qui est des nitrites, la norme est de 1 mg-N/L. De plus, on a jugé nécessaire d'établir une norme combinée de nitrates/nitrites de 10 mg-N/L [19].

➤ **Critère de l'OMS**

La valeur guide pour les nitrates est de 11,3 mg-N/L (équivalent à 50 mg/L de NO_3^-). Pour ce qui est des nitrites, une valeur guide provisoire a été à 0,9 mg-N/l (équivalent à 3 mg/L de NO_3^-). De plus, afin de tenir en compte de l'effet possiblement additif des nitrates et des nitrites dans l'eau de consommation, l'OMS considère que la somme des rapports entre la concentration mesurée et sa valeur guide ne doit pas excéder l'unité [20].

➤ **Norme algérienne**

La concentration maximale admissible pour les nitrates en Algérie est de 50 mg/L. lorsque la concentration en nitrates des eaux de consommation dépasse ces normes, il est alors important de procéder à un abaissement de cette valeur [21].

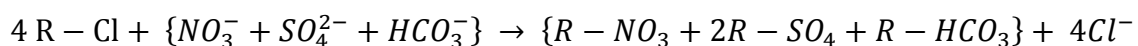
I.6 Techniques d'élimination des nitrates

Les nitrates sont stables, très solubles dans l'eau, ils ne sont pas éliminés durant les processus de traitement des eaux potables conventionnels, tels que la coagulation-floculation, adoucissement et filtration.

Les principales techniques pour l'élimination des nitrates de l'eau sont : l'osmose inverse, l'électrodialyse, l'échange d'ions et les technologies biologiques [22].

➤ **L'échange d'ions**

Le principe de ce procédé repose sur l'échange des ions nitrates et autres anions présents dans l'eau avec les ions chlorures contenus dans la résine, ceci, selon l'équation suivante :



Après saturation, les résines doivent être régénérées, soit à co-courant soit à contre-courant.

La régénération donne naissance à des solutions de saumures très concentrées en nitrates. Ces dernières sont soit stockées dans les sites d'enfouissement soit rejetées dans la mer, ce qui augmente le risque de pollution des bassins, par conséquent, décourage l'utilisation de l'échange d'ions.

➤ **La dénitrification biologique**

La dénitrification biologique est couramment utilisée pour éliminer les nitrates provenant des municipalités et des eaux usées. Elle n'a pas été immédiatement appliquée à l'eau potable en raison de plusieurs problèmes tels que la contamination bactérienne, la présence de résidus organiques et l'augmentation de la demande en chlore pour la désinfection de l'eau traitée [23].

La dénitrification a lieu dans des conditions anoxiques et est un processus dissimilatif biologique pour lequel le nitrate est un accepteur d'électrons, et est réduit en azote gazeux par le biais d'une séquence d'intermédiaires qui comprennent le NO_2 , l'oxyde nitrique NO et l'oxyde nitreux N_2O [24]. La dénitrification peut être autotrophe et hétérotrophe [25], mais le processus hétérotrophe est préféré par ce qu'il offre des taux d'élimination plus élevés que le processus autotrophe [26-29].

➤ **L'osmose inverse et l'électrodialyse**

L'osmose inverse est un processus par lequel les molécules d'eau sont forcées à traverser une membrane, au niveau de laquelle les solutés ioniques sont retenus. L'osmose inverse peut être utilisée pour éliminer les nitrates de l'eau. Toutefois, cette technique n'est pas spécifique pour les nitrates, elle réduit la teneur minérale totale de l'eau aussi.

Pour ce qui est de l'électrodialyse, le transport des ions est déterminé par le passage d'un courant électrique. Contrairement à l'osmose inverse, actuellement, il y a des membranes sélectives des nitrates, qui ont augmenté le potentiel d'application de l'électrodialyse.

Le tableau I.1 montre les avantages et les inconvénients de chaque procédé :

Tableau I.1 : *Avantages et inconvénients des procédés d'élimination des nitrates*

Procédé	Avantages	Inconvénients
Biologique	<ul style="list-style-type: none"> • Rejets exempts de nitrates ; • Probabilité faible de formation de sous-produits toxiques ; • Spécifique des nitrates ; 	<ul style="list-style-type: none"> • Faible seulement à une température > à 6-8°C ; • Surveillance suivie
Résines échangeuses d'ions	<ul style="list-style-type: none"> • Faible en toutes circonstances ; • Adaptables à un fonctionnement automatique peu sensible aux basses températures 	<ul style="list-style-type: none"> • Complexité du cycle CO₂ • Dépend de la qualité de l'eau brute si SO₄ trop élevé, et en Cl⁻ si cycle chlorures ; • Non spécifié à des espèces retenues (SO₄²⁻, Cl⁻) ; • Risque de relargage • Nécessité d'une régénération ; • L'eau traitée peut être corrosive ; • Rejets très concentrés en nitrates
Osmose inverse	<ul style="list-style-type: none"> • Procédé bien maîtrisé fiable en toutes circonstances ; • Peut fonctionner en automatique ; • La composition de l'eau brute a peu d'importance. 	<ul style="list-style-type: none"> • Modifie la qualité de l'eau initiale (l'eau traitée peut être corrosive) • Non spécifiée à des espèces retenues ; • Nécessité d'un prétraitement et quelque fois un post-traitement ; • Problème d'évacuation des éluats riches en nitrates ; • Durée de service des membranes.
Electrodialyse sélective	<ul style="list-style-type: none"> • Ne nécessite pas de régénération. 	<ul style="list-style-type: none"> • Spécificité moyenne pour des rendements limités ; • Nécessité d'un prétraitement • Présence de rejets concentrés.

I.7 Conclusion

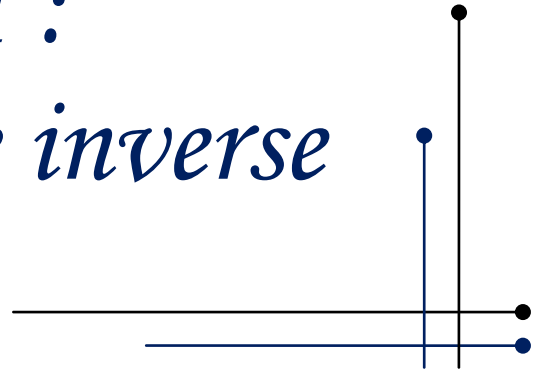
Les nitrates sont présents naturellement, que ce soit dans l'organisme ou dans l'environnement. L'homme peut augmenter la quantité présente dans la nature par ses actions.

Très solubles dans l'eau, les nitrates constituent aujourd'hui la cause majeure de pollution des grands réservoirs d'eau souterraine du globe qui par ailleurs présentent en général une qualité chimique et bactériologique satisfaisante pour l'alimentation.

Alors qu'en l'absence de contamination, la teneur en nitrates des eaux souterraines varie de 0,1 à 1 milligramme par litre d'eau, elle dépasse souvent aujourd'hui 50 milligrammes par litre, norme retenue pour les eaux potables par l'Organisation mondiale de la santé. Désormais, de telles eaux nécessitent donc un traitement spécifique pour pouvoir être consommées.

Dans le domaine de la prévention de nombreux progrès restent à faire.

Chapitre II :
Procédé d'osmose inverse



II.1 Généralités sur les membranes

II.1.1 Définition de la membrane

Une membrane peut être définie comme étant une couche mince de matière, permettant l'arrêt ou le passage sélectif de substances dissoutes ou non, sous l'action d'une force motrice de transfert (voir Figure II.1). Les critères de séparation des particules, des molécules et/ou des ions peuvent être [30] :

- La dimension et la forme;
- La nature chimique;
- L'état physique;
- La charge électrique, etc.

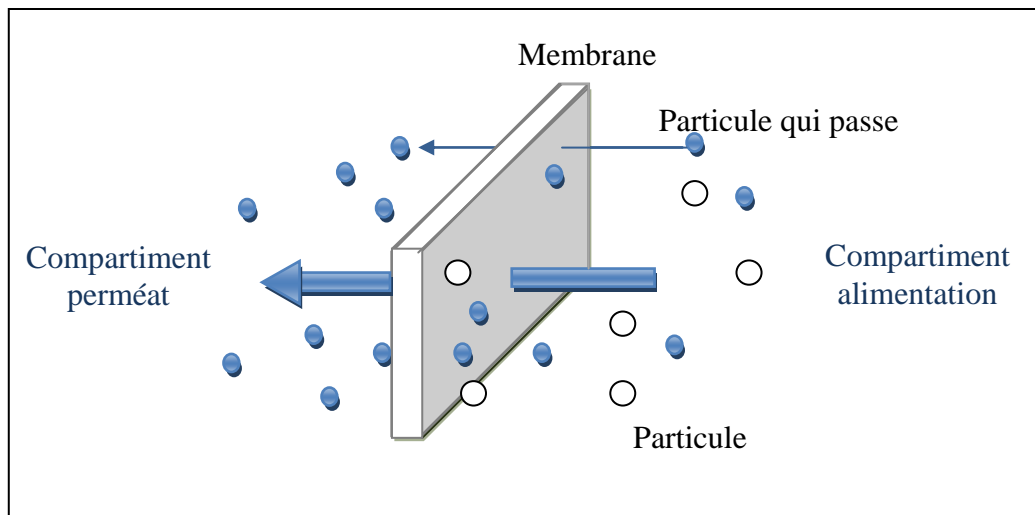


Figure II.1 : Membrane sélective [31]

II.1.2 Classification des membranes

II.1.2.1 Classification d'après le mécanisme de séparation

La classification la plus répandue des membranes, d'après le mécanisme de séparation, est la suivante :

- Membranes poreuses (microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration), où les effets de tamisage et de friction jouent des rôles importants, mais où les forces de surface peuvent ainsi jouer un rôle important comme en nanofiltration ;
- Membranes non poreuses (perméation de gaz, pervaporation, osmose inverse (OI)); ces membranes peuvent être considérées comme des milieux denses où la diffusion

des espèces a lieu dans les volumes libres situés entre les chaînes moléculaires du matériel de la membrane;

- Membranes échangeuses des ions. Ces membranes, considérées comme étant un type spécial de membranes non poreuses, consistent dans des gels denses ayant une charge positive (échangeuses d'anions) ou négative (échangeuses de cations).

II.1.2.2 Classification d'après la morphologie

Les membranes peuvent être classées en fonction de leur structure :

- Membranes à structure symétrique : ces membranes denses ou poreuses ont la même structure sur toute leur épaisseur (structure isotrope);
- Membranes à structure asymétrique : la structure de la membrane varie d'une couche à une autre (membranes anisotropes); on peut distinguer deux sous-types de membranes asymétriques :
 - Les membranes préparées à partir du même matériau;
 - Les membranes composites : ce sont des membranes constituées principalement de deux couches :
 - La *peau* : une couche de très faible épaisseur en contact direct avec l'eau à traiter. Cette couche donne à la membrane sa sélectivité;
 - La *couche support* : une couche plus épaisse, d'une perméabilité beaucoup plus grande, qui supporte la peau et confère à la membrane sa résistance mécanique.

II.1.2.3 Classification d'après la géométrie de préparation des membranes

Les membranes peuvent être classées en fonction de la forme sous laquelle elles sont fabriquées :

- Membranes planes;
- Membranes cylindriques :
 - membranes tubulaires;
 - fibres creuses.

La forme des membranes conditionne la manière dont elles sont assemblées pour fabriquer des modules (voir section II.3).

II.1.2.4 Classification d'après la nature chimique

Les membranes sont fabriquées à partir de polymères organiques et de matières inorganiques. Les principaux polymères utilisés pour la fabrication de membranes sont :

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

Les membranes inorganiques sont faites de céramique (oxydes d'aluminium, de zirconium ou de titane). Ces membranes ont une stabilité chimique, mécanique et thermique supérieure aux membranes polymériques, mais par contre, elles sont friables et beaucoup plus coûteuses que les membranes organiques [32].

II.1.3 Performances des membranes

Les performances d'une membrane d'osmose inverse sont évaluées en termes de taux de rejet (sélectivité), et de perméabilité à l'eau pure. Les propriétés de séparations dépendent uniquement de la structure de la peau, alors que la perméabilité dépend aussi de l'épaisseur de la membrane. Du fait qu'elles ont été développées principalement pour le dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres, les performances d'une membrane sont données, le plus souvent, en prenant comme référence des solutions de NaCl à des concentrations égales soit à 35 g/L (eau de mer), soit entre 3 et 5 g/L (eaux saumâtres) [33].

II.1.3.1 Perméabilité

La perméabilité (A) est une caractéristique intrinsèque de la membrane. Elle exprime la proportionnalité entre la vitesse de perméation à l'eau déminéralisée et la pression transmembranaire, ceci à une température donnée ($m^3/m^2.s.Pa$ ou équivalent) [34]. La perméabilité augmente avec la température de l'eau, on peut donc considérer que la perméabilité d'une membrane est inversement proportionnelle à la viscosité de l'eau. A titre

d'exemple, et en ne tenant compte que de l'effet sur la viscosité de l'eau, la perméabilité d'une membrane est approximativement divisée par 1,7 lorsque la température passe de 20°C à 2°C [35]. La perméabilité augmente aussi avec l'augmentation de la rugosité des surfaces membranaires [36].

Pour ce qui est de l'osmose inverse, la perméabilité ne dépend que de la solubilité de l'eau dans la membrane. Dès lors, il est évident que dans ce cas précis, les membranes utilisées dans la séparation sont constituées de matériaux de synthèse très hydrophiles: l'acétate de cellulose, les polyamides, polysulfones etc. [36].

Goosen et al [37], montrent que le coefficient de transfert de matière et la perméabilité globale sont affectés par la température et la concentration en sel dans l'alimentation. Ils trouvent que le coefficient de transfert de matière et la perméabilité diminuent lorsque la concentration en sel dans l'alimentation augmente et lorsque la température diminue ; ce qui entraîne l'augmentation de dépôt sur la surface induisant l'augmentation de la résistance au flux.

Les membranes actuelles ont une perméabilité au solvant comprise entre $1,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ (acétate de cellulose) et $3,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ (membranes composites), tandis que la perméabilité au soluté se situe entre 10^{-6} et $10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ [38]. Les flux à travers les membranes d'osmose inverse se situent entre 5 et $50 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$, soit 120 à $1200 \text{ L} \cdot \text{j}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$. Les taux de rejet sont compris entre 95 et 99,8 % [38].

La perméabilité d'une membrane (A) à l'eau pure est déduite à partir de la loi de Darcy [39]:

$$J_p = A \frac{\Delta P_m}{\mu_p} \quad (\text{II.1})$$

ΔP_m : Pression transmembranaire moyenne

A : Coefficient de perméabilité de la membrane

J_p : Vitesse de perméation

μ_p : Viscosité du solvant qui traverse le filtre

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

$$J_p = \frac{Q_p}{S} \quad (\text{II.2})$$

En remplaçant le flux de perméation J_p défini par l'équation (II.2), dans l'équation (II.1), on obtient :

$$A = \frac{\mu_P Q_p}{S \Delta P_m} \quad (\text{II.3})$$

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

✓ Influence de la température sur la perméabilité d'une membrane

Pour le cas des membranes d'UF, il est considéré que la structure de la membrane n'est pas affectée significativement par les changements de température (à condition bien sûr de rester dans la gamme recommandée par le constructeur). Dans ce cas, la perméabilité de la membrane est considérée comme étant inversement proportionnelle à la viscosité de l'eau [40] :

$$A_{T1} \mu_{T1} = A_{T2} \mu_{T2} \quad (\text{II.4})$$

Les variations de la viscosité de l'eau en fonction de la température peuvent être représentées par une fonction polynomiale de troisième degré de la température [41] :

$$\mu = -7,299 e^{-9T^3} + 9,862 e^{-7T^2} - 5,571 e^{-5T} + 1,777 e^{-3} \quad (\text{II.5})$$

Par contre, la structure de certaines membranes de NF est sensible à la variation de la température. Dans ce cas, le rapport entre la perméabilité correspondant à une température T et celle correspondant à la température standard (25°C) est généralement donné par la fonction exponentielle suivante [42] :

$$\frac{A_T}{A_{25}} = \exp \left[\Omega \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{273+T} \right) \right] \quad (\text{II.6})$$

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

II.1.3.2 Sélectivité

La sélectivité d'une membrane pour une substance donnée dépend de sa nature ainsi que de sa structure, de l'environnement chimique à proximité de la membrane et des propriétés de la substance à séparer. La sélectivité s'exprime par un taux de rétention TR ou par un facteur de sélectivité [43] :

$$TR = 1 - \frac{C_{SP}}{C_{SA}} \quad (II.7)$$

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

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

La sélectivité d'une membrane d'osmose inverse dépend essentiellement de sa nature chimique. En effet, seules les substances solubles dans la membrane sont susceptibles de la traverser [38]. Selon la théorie de Gibbs sur les phénomènes d'adsorption, il va se former à la surface de la membrane un film constitué par le composé le plus fortement adsorbé.

Dans le cas d'une membrane très hydrophile telle que l'acétate de cellulose, une couche d'eau pure d'une épaisseur équivalente à deux molécules d'eau (10 \AA), ou de l'ordre de 0,2 à 0,5 nm [38], se développe sur la surface (Figure II.2). Grâce au caractère répulsif de la surface membranaire les solutés seront rejetés tandis qu'un film d'eau s'adsorbe [44]. Ce film est d'autant plus épais que la membrane est plus hydrophile ; son épaisseur est nulle avec un matériau hydrophobe [38].

Contrairement aux membranes hydrophiles, les membranes hydrophobes attirent une couche irréversible de solutés à leurs surfaces [37]. Par conséquent, la membrane doit avoir une grande affinité pour le solvant et en particulier être très hydrophile si l'on veut extraire l'eau d'une solution [45].

La sélectivité des membranes peut s'expliquer aussi par la différence de solubilité du solvant et des sels dans la membrane d'une part, et par la différence des coefficients de diffusion de chaque composé de la solution (relativement à la membrane) d'autre part. Selon certains auteurs, les molécules ou les ions se dissolvent dans la matière que constitue la membrane, puis se déplacent par diffusion jusqu'à l'autre côté de la membrane [46].

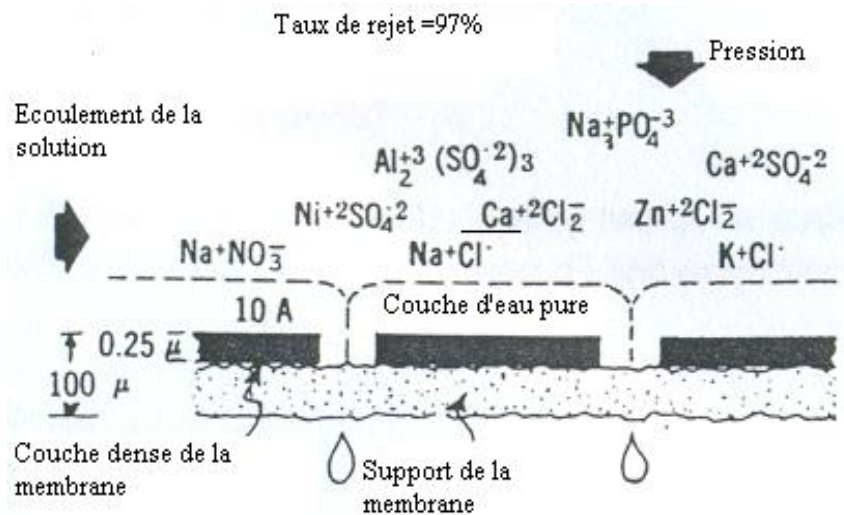


Figure II.2: Mécanisme de rejet des sels minéraux [45].

À partir des mesures de sélectivité faites avec du chlorure de sodium, il est impossible de prévoir la sélectivité vis-à-vis d'autres molécules. Toutefois, dans la plupart des cas, les membranes d'osmose inverse se comportent comme indiqué ci-après [38].

II.1.3.2.1 Sélectivité entre composés ioniques et composés non ioniques

a) Matières organiques

L'eau étant un solvant polaire, elle solvate beaucoup plus fortement les ions que les molécules : le coefficient de partage, donc de transfert, est plus important pour ces dernières. En effet, il a été vérifié expérimentalement que la plupart des membranes d'osmose inverse laissent passer les espèces non ionisées et ont un taux de rejet élevé vis-à-vis de la même molécule sous forme ionique. Cependant, certains composés tels que le phénol et les dérivés du phénol sont rejetés négativement c'est-à-dire qu'ils se concentrent en traversant la membrane [38,45].

D'après A.L.Kunz [47], les matières organiques ne possèdent pas de charges, donc elles ne sont pas rejetées par la surface membranaire. Elles ont plutôt tendance à réduire la tension interfaciale entre la solution et la membrane permettant ainsi aux molécules de faibles poids moléculaires (<100) de s'accumuler à la surface (figure II.3). La rétention de ces molécules est dictée par un mécanisme de tamisage, relié entièrement à la taille et à la forme des matières organiques.

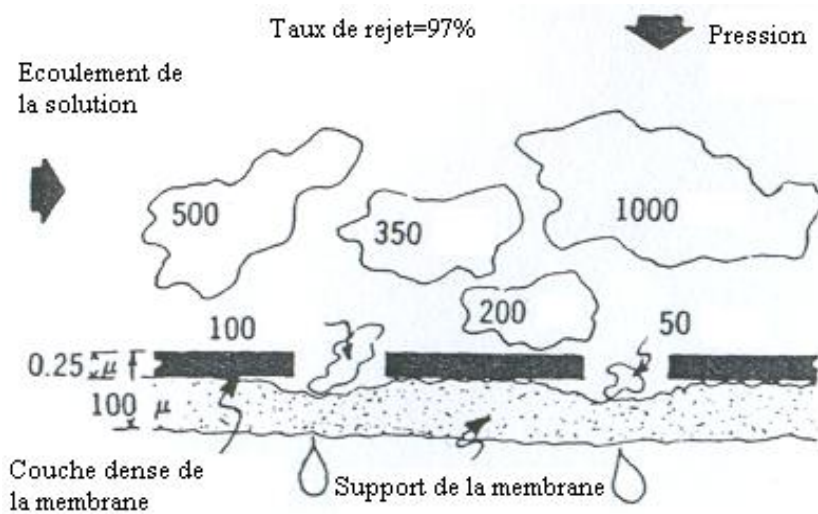


Figure II.3: Mécanisme de rejet des matières organiques [45].

Le rejet des composés organiques dépend des propriétés de la membrane telles que la taille des pores, le matériau, et la charge de la membrane, ainsi que des caractéristiques du soluté telles que, la taille de la molécule, sa charge et sa polarité, et en dernier lieu de la composition chimique de l'alimentation [47].

b) Acides ou bases faibles

- Pour un acide faible, le taux de rétention est élevé lorsque le pH est supérieur au pK, il est relativement faible lorsque le pH est inférieur au pK (Figure II.4) [45] ;
- Pour une base faible, au contraire, le taux de rétention sera élevé pour un pH inférieur à pK et faible pour un pH supérieur à pK [38].

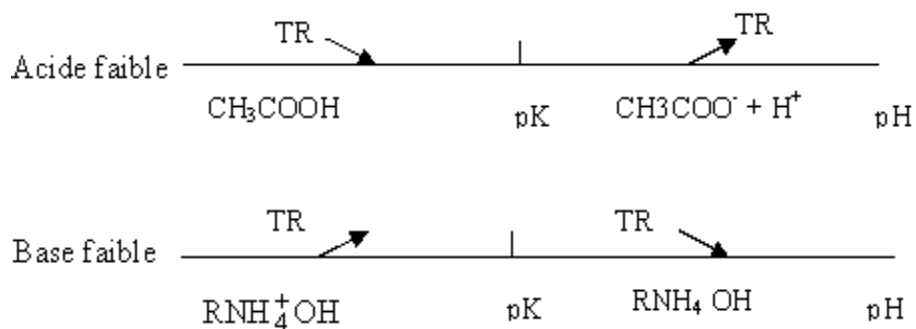


Figure II.4: Variation du taux de rétention TR d'un acide et d'une base faibles dans le cas d'une membrane d'osmose inverse [44]

c) **Alcools**

Les alcools ont des propriétés solvatantes assez voisines de celles de l'eau et passent à travers les membranes courantes [45] et en particulier celles en acétate de cellulose [38]. Cette propriété est utilisée par exemple pour obtenir des bières à basse teneur en alcool. Par ailleurs, pour une membrane donnée, la sélectivité augmente avec la masse moléculaire [38].

II.1.3.2.2 Sélectivité entre différents ions

Les ions de petite taille, ayant un caractère ionique plus marqué que les gros, sont plus fortement solvatés. Il en est de même pour les ions multivalents par rapport aux ions monovalents comme le montre le tableau II.1, il en résulte que :

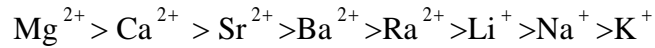
- pour des ions de même valence, le taux de rétention diminue si la masse molaire augmente ;
- pour des ions de valence différente, le taux de rétention croît avec la valence des ions. Ainsi, la plupart des sels contenant des ions bivalents sont beaucoup mieux rejetés (TR=99%) que ceux qui ne contiennent que des ions monovalents (TR=92%) [48].

Par conséquent, quelle que soit la nature de l'ion, le taux de rejets étant élevé, le procédé d'osmose inverse est adapté pour le traitement des eaux saumâtres.

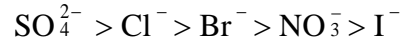
Tableau II.1: Energie d'hydratation de différents ions E_{HYD} en kJ/mol [45].

Cation	E_{HYD}	Anion	E_{HYD}
Cs^+	286	I^-	274
Rb^+	337	Br^-	303
K^+	363	NO_3^-	310
Na^+	454	Cl^-	325
Li^+	636	F^-	449
Ca^{2+}	1615	SO_4^{2-}	1047

Le rejet des ions par une membrane d'osmose inverse obéit à la règle suivante : plus la taille de l'ion hydraté est grande, plus le taux de rejet est élevé, moins importante est la perméabilité [35]. En effet, la réjection des cations par ces membranes suit approximativement l'ordre suivant [49] :



De même, le rejet des anions doit se produire dans l'ordre suivant :



En général, les sels composés par les ions divalents (exemple : sulfate de calcium) sont typiquement peu solubles par rapport à ceux composés par les ions monovalents (exemple : chlorure de sodium). Par conséquent, les ions divalents, qui sont bien retenus par la surface membranaire, ont un grand potentiel de précipitation sur ces dernières [49].

La sélectivité des solutés dépend de deux paramètres [45]:

- Le coefficient de distribution H appelé coefficient de partage du soluté entre la membrane et la solution amont ;
- Le coefficient de diffusion \bar{D}_i du soluté dans la membrane ; celui-ci est d'autant plus faible que la taille des solutés est grande.

En général, le coefficient de partage H est le facteur prépondérant qui détermine la sélectivité de la membrane [45]. La rétention d'un soluté peut être fortement perturbée par la présence des autres. L'évaluation des rétentions individuelles à partir des conditions opératoires est assez irréaliste lorsqu'on est en présence d'un mélange [50].

En conclusion, la sélectivité d'une membrane d'osmose inverse pour un composé donné (ion, molécule, complexe) est d'autant plus importante que ce composé est solvaté, c'est-à-dire que son énergie d'hydratation est élevée [45]. Le transport sélectif du solvant par rapport au soluté ne résulte pas seulement de la nature et de la structure de la membrane mais aussi de la différence de pression transmembranaire [50]. Du fait de la complexité du phénomène d'osmose inverse, la méthode la plus adéquate pour évaluer la rétention avec ce type de traitement est l'expérimentation.

II.1.3.3 Résistance

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

$$R_m = \frac{1}{A} = \frac{S\Delta P_m}{Q_p} \quad (\text{II.8})$$

Cette relation nous permet de calculer de façon pratique la résistance d'une membrane à partir des mesures de flux de perméation et de la pression transmembranaire.

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

$$R_m = \frac{8\delta}{n_p \pi \cdot r_p^4} \quad (\text{II.9})$$

Où δ est l'épaisseur de la couche active de la membrane, n_p est le nombre de pores par unité de surface et r_p est le rayon des pores. Cette équation montre que la résistance de la membrane augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de la membrane et diminue avec sa porosité [36].

II.2 Mode de fonctionnement

Les membranes peuvent être utilisées selon deux modes de fonctionnement principaux. La filtration frontale (dead end) ou la filtration tangentielle (cross flow).

- Filtration Frontale

En mode frontal (Figure II.5), le flux d'alimentation arrive dans la direction perpendiculaire au plan de la membrane.

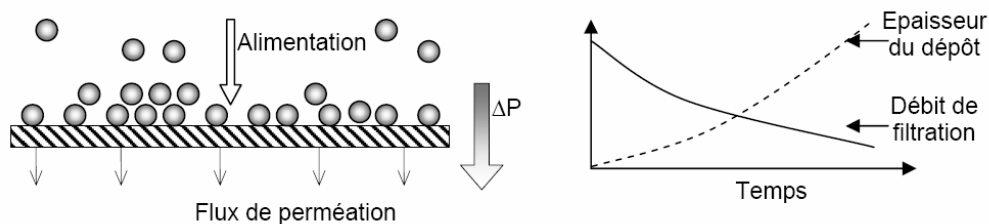


Figure II.5 : Présentation du fonctionnement de la filtration frontale

- Filtration tangentielle

En filtration tangentielle (Figure II.6) le flux d'alimentation s'écoule parallèlement à la membrane entraîné par une pompe. Au fur et à mesure de son passage, le perméat, composé du fluide et des solutés s'écoule perpendiculairement à travers la membrane tandis que le concentré contenant les particules et les solutés de taille supérieure au diamètre des pores est récupéré en sortie.

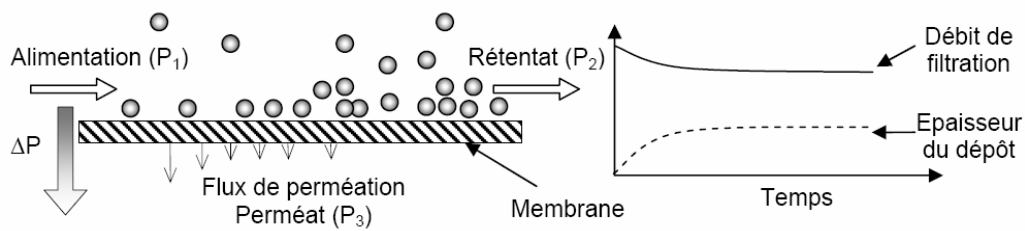


Figure II.6 : Présentation du fonctionnement de la filtration tangentielle

Dans le cas de la filtration tangentielle, la pression transmembranaire est calculée de la façon suivante (Figure II.6) :

$$\Delta P = \left(\frac{P_A + P_R}{2} \right) - P_P = PTM \quad (\text{II.10})$$

Avec ΔP la pression transmembranaire, P_A la pression en entrée de module s'appliquant sur la membrane, P_R la pression en sortie de module (reliée à P_A par la perte de charge dans le module), et P_P la pression dans le compartiment rétentat souvent égale à la pression atmosphérique [37].

II.3 Configuration des membranes

Les membranes en elles-mêmes ne constituent qu'une partie du système : elles sont agencées en unités, appelées modules, dont la mise en œuvre doit répondre à un certain nombre de critères [51] d'ordre mécanique (étanchéité et résistance à la pression), hydrodynamique (minimiser les pertes de charge et les volumes morts) ou encore économique

(compacité élevée, investissement minimal et facilité d'entretien). Les modules ainsi proposés dans le commerce présentent diverses configurations [34,51]:

- les modules à membranes planes
- les modules spiralés
- les modules tubulaires
- les modules de fibres creuses

Le tableau II.2 présente les avantages et inconvénients propres à chacune de ces configurations de membranes.

Tableau II.2 : Configurations des membranes [53]

Configurations	Rapport surface/volume (m ² /m ³)	Coût	Turbulence	Rétrolavage	Utilisations ^a
Planes	100-300	Elevé	Moyenne	Non	ED , UF, OI
Spiralées	800-1200	Bas	Faible	Non	OI , NF, UF
Tubulaires	150-300	Très élevé	Très bonne	Non	MF
Fibres creuses	10000-20000	Très élevé	Très faible	Oui	MF , UF, OI

^a L'utilisation la plus courante est en caractère gras

- Les modules plans sont constitués de feuilles de membranes posées sur des supports poreux et des cadres. Les configurations planes sont surtout limitées à l'électrodialyse et aux utilisations sous basses pressions (microfiltration et ultrafiltration) [53]. La figure II.7 montre le schéma de fonctionnement d'un module plan.

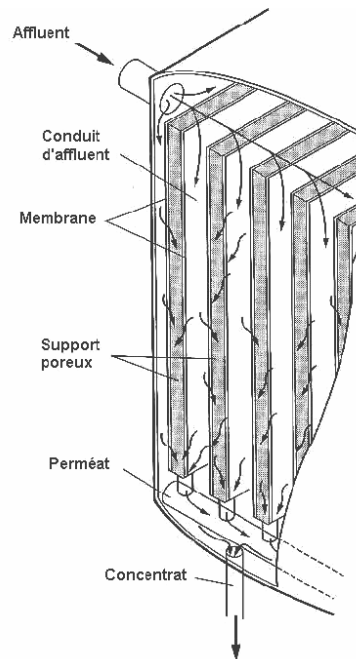


Figure II.7 : Schéma de fonctionnement d'un module plan [41].

- Un module spiralé est constitué d'une membrane plane scellée sur trois côtés. Le côté non scellé est relié à un conduit perforé recueillant le perméat et un élément espaceur flexible est ajouté sur la membrane plane. Ensuite, ces deux éléments sont enroulés en spirale autour du conduit perforé. L'élément espaceur sert de conduit pour l'alimentation et de promoteur de turbulence.

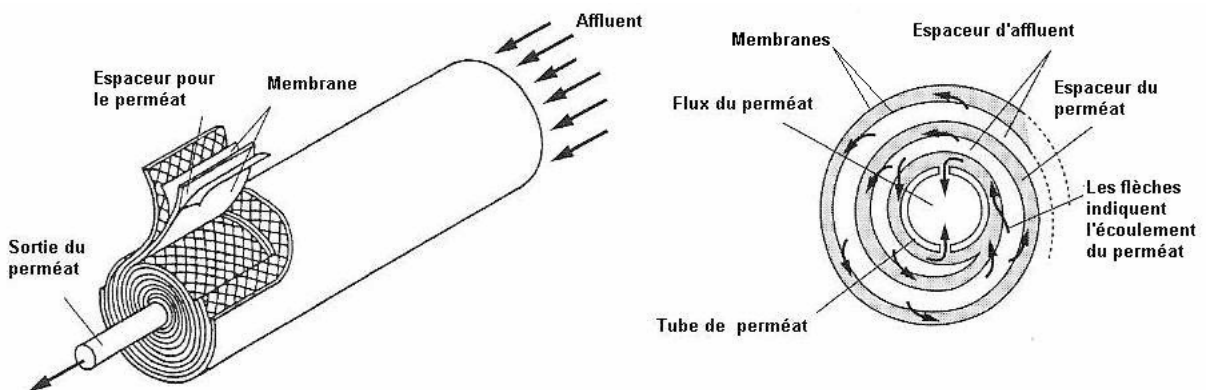


Figure II.8 : Isométrie et vue en coupe d'un module spiralé [41]

- Les modules tubulaires sont constitués de plusieurs membranes cylindriques reliées aux extrémités à un conduit sous pression. L'alimentation se fait à l'intérieur des tubes et le perméat est recueilli à l'extérieur. Le concentrât quant à lui continue de s'écouler à travers l'intérieur du tube. Cette configuration donne facilement accès à la surface des membranes

colmatées. Il est facile de les nettoyer en injectant un produit chimique à l'intérieur et en nettoyant mécaniquement cet espace avec de petites balles de mousse qui y circulent en raclant la paroi [54]. Ces facteurs font en sorte que les modules de membranes tubulaires sont surtout utilisés pour les eaux fortement chargées de solides.

- Les membranes à fibres creuses ont aussi une forme tubulaire, mais leur diamètre est inférieur. Les fibres creuses sont caractérisées généralement par un diamètre inférieur à 2 mm [55]. Étant donné que la résistance mécanique d'un tube augmente lorsque son diamètre diminue, les membranes à fibres creuses sont autoportantes et elles n'ont pas besoin d'être supportées par un tube rigide [56]. Leur faible diamètre permet d'obtenir le rapport le plus élevé de surface de filtration par volume occupé. L'alimentation peut se faire de l'intérieur vers l'extérieur ou de l'extérieur vers l'intérieur. Les membranes sont assemblées en faisceaux et leurs extrémités sont encastrées dans des capsules qui isolent le perméat de l'eau à traiter [54]. Les fibres creuses ont davantage tendance à s'encrasser en raison d'un moins bon contrôle sur les conditions hydrodynamiques. Elles peuvent être périodiquement nettoyées à l'aide de rétrolavages. Ce type de membrane est simple à fabriquer et c'est celui dont le coût est le moins élevé [51].

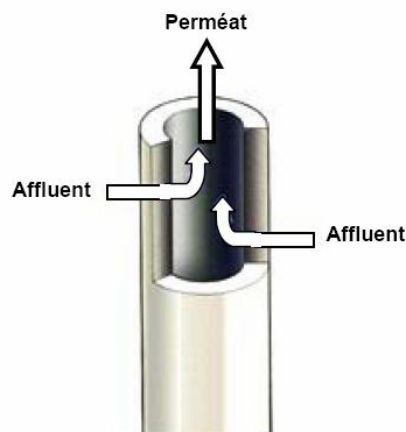


Figure II.9 : Membrane à fibre creuse [57].

II.4 Types de procédés membranaires

On distingue conventionnellement quatre types de procédés membranaires qui sont : la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF) et osmose inverse (OI). Cette classification essentiellement basée sur la taille des pores.

De la microfiltration à l'osmose inverse, la séparation membranaire s'accompagne d'un affinage des opérations de traitement, ce qui se remarque par la diminution de la taille et/ou par la nature des éléments formant le rétentat (figure II.10). Ce diagramme présente les différents niveaux de filtration associés à une échelle croissante des opérations. On y remarque un recouvrement des différents niveaux de traitement (filtration). Ce chevauchement explique la non existence de limite tangible entre deux niveaux consécutifs, ce qui conduit à l'utilisation de lois mathématiques très souvent identiques pour leur description.

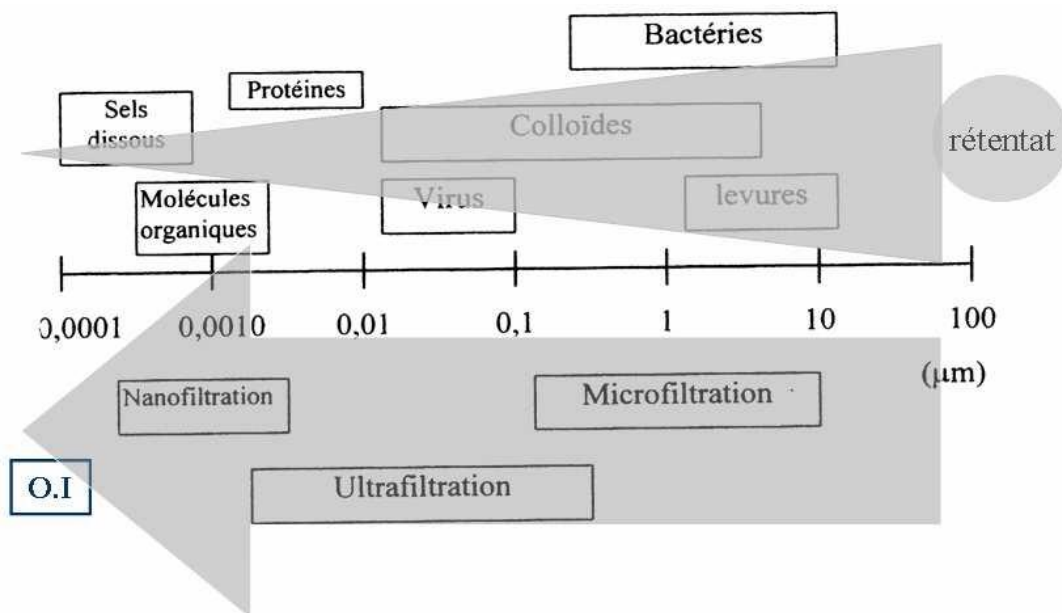


Figure II.10 : Diagramme des niveaux de filtration avec les matières susceptibles d'être retenues [45]

II.5 Polarisation de la concentration et colmatage des membranes

II.5.1 Phénomène de polarisation de concentration

La couche de polarisation est l'obstacle principal au bon rendement d'une membrane d'osmose inverse. Lorsque le régime de circulation est établi, sous l'effet de la filtration, la concentration des espèces (molécules, particules) au voisinage de la membrane va augmenter jusqu'à ce qu'un équilibre s'établisse entre le flux transféré à travers la membrane sous

l'action du gradient de pression et le flux qui diffuse en sens inverse sous l'action du gradient de concentration de la couche limite vers la solution (Figure II.11.a).

Il en résulte donc une accumulation massive de ces espèces retenues auprès de la membrane (Figure II.11.b), engendrant ainsi une concentration de soluté C_m nettement supérieure à la concentration moyenne C_0 du soluté dans le volume de la solution. Il s'en suit la formation d'un film de faible épaisseur constitué par de molécules de soluté entraînés par convection du flux de perméat à la surface membranaire, et piégées par la couche limite établie au droit de la membrane [58,59]. Prises dans un régime d'écoulement laminaire, ces molécules ne peuvent quitter la couche limite que par diffusion (rétrotransport), en l'occurrence très lentement [38,60]. Le facteur de polarisation (ν), mettant en évidence le rapport de la concentration moyenne au voisinage de la membrane (C_m) et la concentration dans le sein de la solution (C_0) est donné par la relation (II.11) [38].

$$\nu = \frac{C_m}{C_0} \quad (\text{II.11})$$

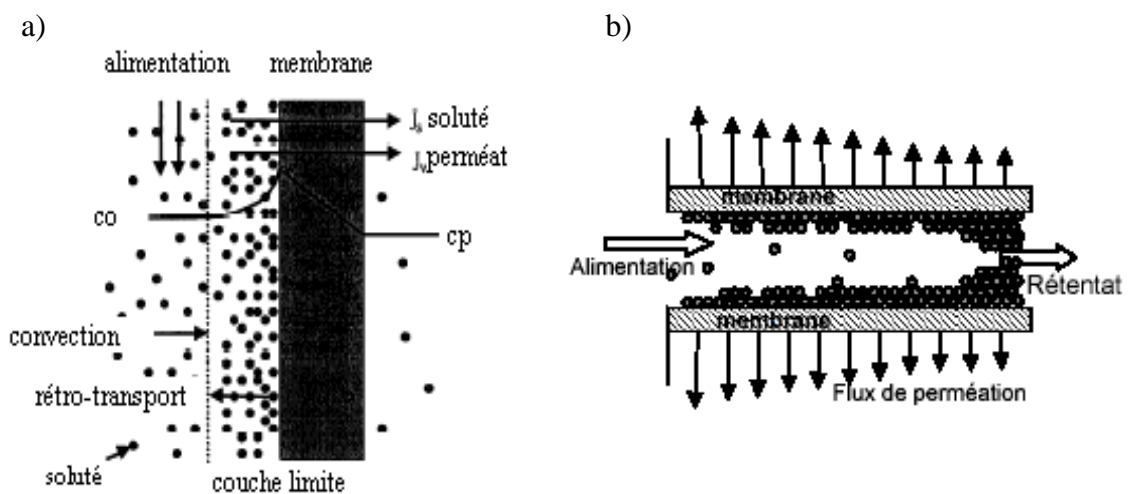


Figure II.11: Représentation schématique de l'évolution du profil de concentration et de l'accumulation de matière le long d'une membrane [61,62].

La polarisation de concentration est un phénomène réversible qui disparaît si le gradient de transfert est annulé [38,63]. Il peut être contrôlé dans un module membranaire au moyen de l'ajustement de vitesse, la création d'un champ électrique, la vibration mécanique ou acoustique, création de vortex de Dean par l'application des torsions sur la membrane [37]. Le

développement de la couche limite et l'amélioration du transfert peuvent aussi être liés à la conception des membranes par la modification de la structure du polymère constituant la membrane, ou le recouvrement des surfaces membranaires [37,60,63,64].

II.5.1.1 Modélisation de la polarisation de concentration

De nombreux modèles ont été suggérés pour tenter d'expliquer rationnellement ce phénomène indissociable de la filtration tangentielle. Le modèle de la pression osmotique est parmi de nombreux modèles

a) Modèle de film

Dans un écoulement tangentiel, la couche de polarisation près de la membrane établie rapidement l'état d'équilibre, et le flux transversal de soluté à travers cette couche est constant. Par conséquent, le flux de solvant peut être déterminé par l'équation unidimensionnelle suivante [47] :

$$J_c - D \frac{dC}{dy} = J_{c_p} \quad (\text{II.12})$$

L'intégration de l'équation précédente le long de l'épaisseur de la couche de polarisation avec les conditions aux limites appropriées permet de déterminer l'expression du flux :

$$\text{Conditions aux limites : } \begin{cases} y = 0, C = C_m & (\text{II.13}) \\ y = \delta, C = C_b & (\text{II.14}) \end{cases}$$

$$J = \frac{D}{\delta} \ln \left(\frac{C_m - C_p}{C_b - C_p} \right) \quad (\text{II.15})$$

où : C_m est la concentration du soluté près de la membrane et C_b la concentration du même soluté dans l'alimentation. Cette expression peut être réarrangée pour donner une estimation du rapport de la polarisation (C_m/C_b) :

$$\frac{C_m}{C_b} = (1 - R_0) + R_0 \exp \left(\frac{J}{k} \right) \quad (\text{II.16})$$

R_0 est le taux de rejet observé ($=1 - C_p/C_b$) et $k (=D/\delta)$, le coefficient de transfert de matière.

$$\frac{C_{m,i}-C_{p,i}}{C_{b,i}-C_{p,i}} = \exp \frac{J_v}{k_i} \quad (\text{II.17})$$

b) Modèle de la pression osmotique

Le modèle de la pression osmotique considère que le flux limite de perméat est une conséquence de l'accroissement de la pression osmotique produite par une concentration élevée des solutés rejetés du côté de la surface membranaire. Un des modèles de la pression osmotique est le modèle de Spiegler / modèle de diffusion de soluté. Combinant ce modèle avec le modèle du film c'est à dire modèle de gel nous donne l'équation (II.18) [37].

$$\frac{R_0}{1-R_0} = a_1 [1 - \exp (-J_v a_2)] [\exp (-J_v k)] \quad (\text{II.18})$$

avec :

$$a_1 = \frac{\sigma}{1-\sigma} \quad (\text{II.19})$$

$$a_2 = \frac{1-\sigma}{P_M} \quad (\text{II.20})$$

II.5.2 Phénomène de colmatage

Le colmatage peut être défini comme le dépôt de particules, de colloïdes, de macromolécules, de sels retenus à la surface ou dans la membrane, qui provoque la décroissance continue et progressive du flux en quelques secondes ou en quelques mois. Trois mécanismes de colmatage sont rencontrés : le rétrécissement des pores résultants d'une adsorption en profondeur des espèces comatantes sur les parois des pores (figure II.12a), le blocage total des pores (figure II.12b) et la formation d'un gâteau à la surface de la membrane (figure II.12c) [40,41]

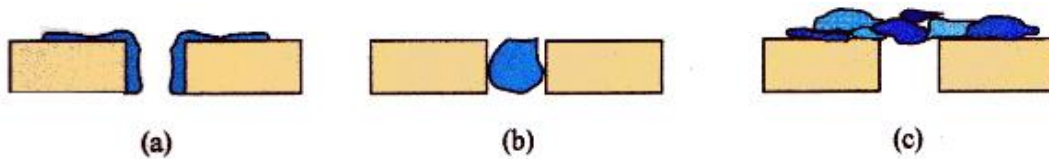


Figure II.12 : Les différentes formes de colmatage

(a) Rétrécissement des pores, (b) Blocage des pores, (c) Formation du gâteau

L'encrassement ou « le colmatage inorganique », le colmatage organique, le colmatage par les matières colloïdales et le bio-colmatage « biofouling » semblent généralement être les quatre principaux types de colmatage se produisant sur une surface membranaire d'osmose inverse [42,43]. En effet, un très large spectre d'espèces peuvent contribuer au colmatage, comme des macromolécules organiques, des substances organiques et inorganiques dissoutes, des particules colloïdales, des particules en suspension et des microorganismes.

En fin, qu'il s'agisse du phénomène de la polarisation de concentration ou de colmatage, les performances des membranes sont systématiquement altérées. La diminution du flux, la sélectivité, et la perméabilité des surfaces actives de séparation sont les principales caractéristiques affectées.

II.6 Conséquences des deux phénomènes

II.6.1 Diminution de flux de perméat

Le phénomène de polarisation de concentration se réfère à un dépôt réversible de solutés sur la surface de la membrane qui réduit le flux de perméat et peut également induire à l'encrassement des membranes [65]. Une augmentation de la concentration près de la membrane va se traduire par une augmentation de la pression osmotique Π de la solution et une diminution de la pression efficace ($\Delta P - \Delta \pi$). Le flux de perméat étant directement proportionnel à la pression efficace va donc diminuer [38].

Il est important de noter que la réduction du flux de perméat est due également à un nombre de paramètres comprenant la composition de l'alimentation, propriétés des membranes, les conditions hydrodynamiques, ainsi que les caractéristiques de rejet de la membrane [63].

II.6.2 Variation de la sélectivité

Grâce à l'effet de polarisation et du colmatage, la concentration des solutés près de la surface membranaire devient plus élevée que la concentration dans la solution. Cela se traduit par une diminution du taux de rejet [66] et par une augmentation de la concentration des sels

dans le perméat [38]. Pour cela, une correction du taux de rejet doit être défini avec la concentration du soluté au voisinage de la surface d'où [67] :

$$TR_{real} = \frac{(C_m - C_p)}{C_m} \quad (II.21)$$

La valeur de C_m peut être calculée à partir du modèle de polarisation de concentration dont l'équation est la suivante :

$$\frac{(C_m - C_p)}{C_m - C_p} = \exp\left(\frac{Jv}{k}\right) \quad (II.22)$$

d'où :

$$TR_{real} = 1 - \frac{1}{\left(\frac{1}{1 - TR_{obs}} - 1\right) \exp\left(\frac{Jv}{k}\right) + 1} \quad (II.23)$$

II.7 Osmose inverse

II.7.1 Principe

L'osmose inverse est un procédé de filtration tangentielle qui permet l'extraction d'un solvant, le plus souvent l'eau, par perméation sélective à travers une membrane dense sous l'action d'un gradient de pression [68]. Elle s'oppose au phénomène naturel d'osmose qui tend à transférer le solvant d'une solution diluée vers une solution concentrée mises en contact par une membrane sélective sous l'action du gradient de concentration (Figure II.13) [69].

Lorsqu'une pression est appliquée sur le compartiment le plus concentré, le flux de solvant diminue jusqu'à s'annuler pour une pression égale à la pression osmotique de la solution. Lorsque la pression appliquée est supérieure à cette pression osmotique, le flux s'inverse : c'est le phénomène d'osmose inverse. La pression efficace correspond donc à la pression de part et d'autre de la membrane (pression transmembranaire, P_{tm}) diminuée de la différence de pression osmotique ($\Delta\Pi$) de part et d'autre de la membrane.

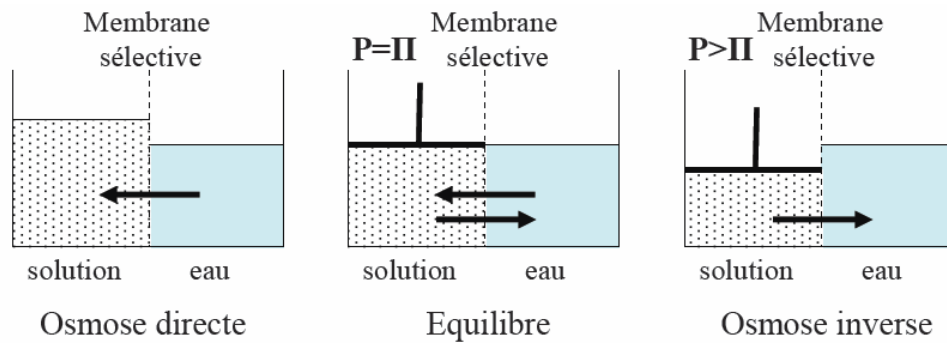


Figure II.13 : Principe des phénomènes d'osmose et d'osmose inverse

La Figure II.14 d'après Kim et Elimelech [70], montre une image plus directe de ce qui se passe pendant le traitement par osmose inverse. L'eau d'alimentation est pompée à la membrane, la plupart des solvants, généralement l'eau, passent à travers la membrane et les solutés sont concentrés sur le côté de la membrane. La saumure est le rejet de l'eau ou des déchets qui contiennent des contaminants qui ne sont pas autorisés à passer à travers la membrane d'osmose inverse.

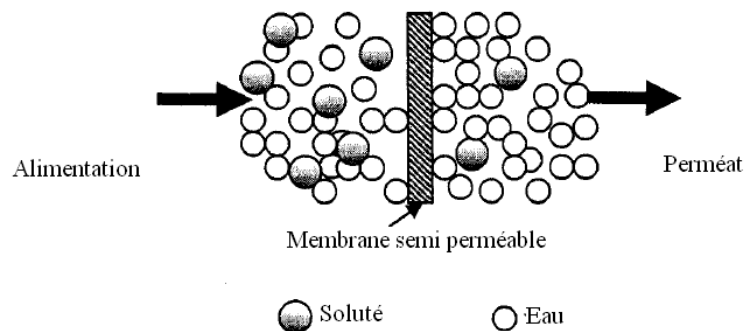


Figure II.14 : Schéma du processus d'osmose inverse [70]

II.7.2 Pression osmotique

La pression osmotique d'une solution saline est la force d'entraînement causant l'écoulement de l'eau pure du récipient le moins concentré au récipient le plus concentré. La pression osmotique dépend de la concentration du soluté, la température et des caractéristiques du soluté [71,72].

Dans la mesure où il y a transfert d'eau de la solution diluée vers la solution concentrée, il faut admettre que le potentiel chimique de l'eau est plus grand dans la solution diluée que

dans la solution concentrée. Le potentiel chimique μ_l de l'eau dans la solution concentrée est donné par la relation (II.28) [38].

$$\mu = \mu_{01} + RT \ln a_1 + (P - 1)V_1 \quad (\text{II.24})$$

A l'équilibre, le potentiel chimique de l'eau dans la solution diluée est le même que dans la solution concentrée :

$$\mu = \mu_{01} \quad (\text{II.25})$$

Soit :

$$RT \ln a_1 + \pi V_1 = 0 \quad (\text{II.26})$$

D'où l'expression de la pression osmotique :

$$\pi = - \left(\frac{RT}{V_1} \right) \ln a_1 \quad (\text{II.27})$$

Dans le cas de solutions diluées, l'activité du solvant a_1 peut être assimilée à sa fraction molaire Z_1 , d'où :

$$\pi \approx - \frac{RT}{V_1} \ln Z_1 = - \frac{RT}{V_1} \ln (1 - Z_2) \quad (\text{II.28})$$

où Z_2 est la fraction molaire du soluté. La solution étant diluée, on peut écrire :

$$\ln(1 - Z_2) \approx - \left(Z_2 + \frac{1}{2} Z_2^2 + \dots \right)$$

Si l'on néglige les puissances égales ou supérieures à 2, on obtient :

$$\pi \approx \frac{RT}{V_1} Z_2 \approx - \frac{RT}{V_1} \frac{N_2}{N_1} \quad (\text{II.29})$$

Le terme $N_1 V_1$ qui représente le volume du solvant peut être assimilé au volume de la solution V . La concentration molaire C du soluté s'exprime par la formule $C = N_2/V$.

On déduit de la relation (II.29) :

$$\pi = CRT \quad (\text{II.30})$$

Cette loi est connue sous le nom de la loi de **Van't Hoff** et peut être comparée à la loi des gaz parfaits. Dans le cas où le soluté est une association de plusieurs ions de nature différente, la pression osmotique est fonction du degré i de dissociation à l'équilibre d'où :

$$\pi = iCRT \quad (\text{II.31})$$

i : Coefficient de dissociation (1 pour un soluté non dissocié, 2 pour un soluté dissocié en 2 ions).

Cette formule fait apparaître que la pression osmotique est d'autant plus élevée que la concentration de la solution est élevée.

Les tableaux II.3 et II.4 présentent respectivement, la pression osmotique de plusieurs solutions pertinentes pour les applications de traitement de l'eau et celle des solutions aqueuses de saccharose.

Tableau II.3 : Valeurs typiques de la pression osmotique de solutions à 25 °C [39]

Soluté	Concentration (mg/l)	Pression osmotique (psi)
NaCl	2000	23
NaCl	35000	397
Eau saumâtre	2000 – 5000	15 – 39
Eau de mer	32000	339

Tableau II.4 : Pression osmotique (en 10^5 Pa ou bar) de solutions aqueuses de Saccharose à 30°C [39]

Molalité (mol/Kg de solvant)	Pression osmotique calculée par la loi de Van't Hoff	Valeurs expérimentales
0,991	20,6	27,6
1,646	30,7	48,1
2,366	39,5	73,4
3,263	48,4	107,3
4,108	54,9	145,9
5,332	62,3	207,0

II. 8 Facteurs influençant les performances d'une membrane composite d'osmose inverse

Les membranes composites, y compris les polyamides, ont de très larges gammes opératoires du pH, de la température et de pression. La variation de ces paramètres peut provoquer des variations significatives dans les performances des membranes. Les figures II.15 à II.18 illustrent les effets de ces facteurs sur les flux du perméat et le taux de rétention du sel [73,74].

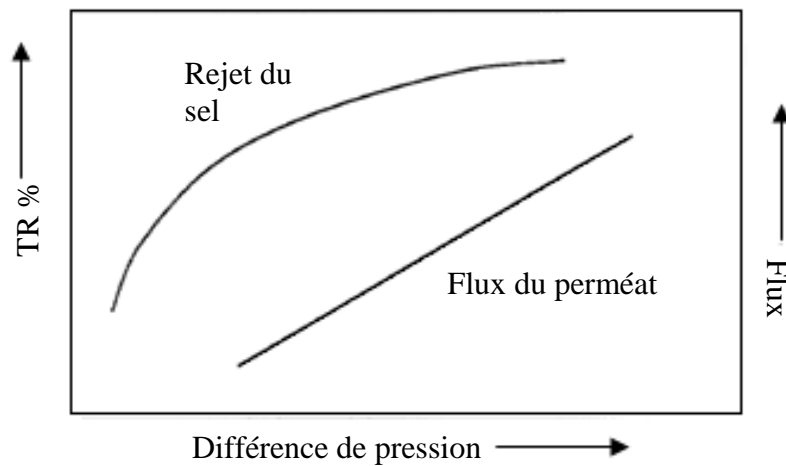


Figure II.15 : Effet de la pression transmembranaire sur le flux du perméat et le taux de rétention d'une membrane composite [74].

Une augmentation de la pression transmembranaire peut accroître le flux et le rejet d'un système membranaire.

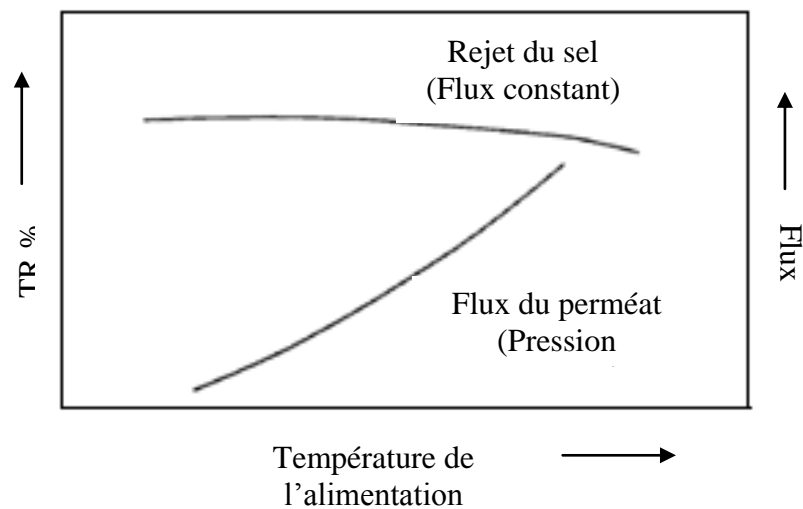


Figure II.16 : Effet de la température de l'alimentation sur le flux du perméat et le taux de rétention d'une membrane composite [74].

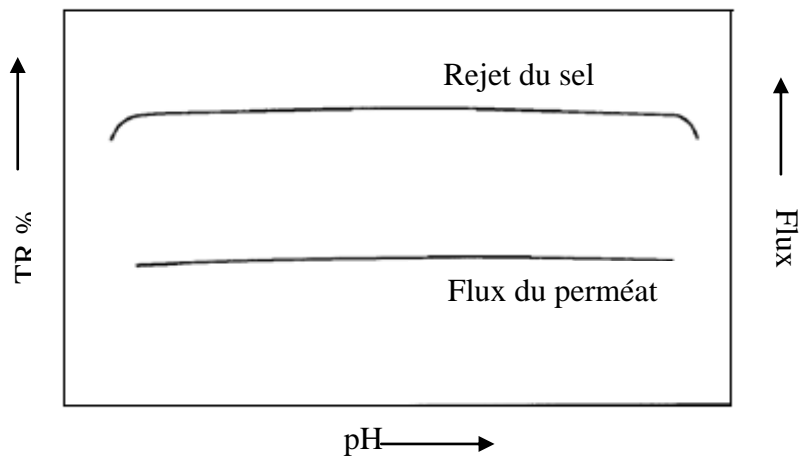


Figure II.17 : Effet du pH de l'alimentation sur le flux du perméat et le taux de rétention d'une membrane composite [74].

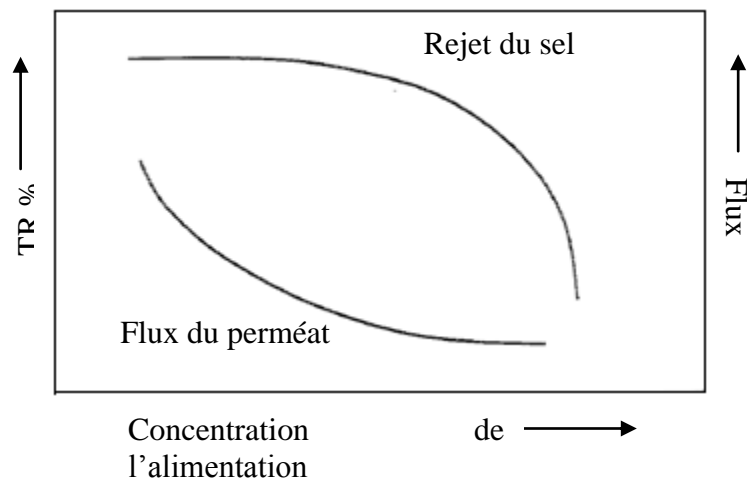


Figure II.18 : Effet de l'augmentation de la concentration en sel sur le flux du perméat et le taux de rétention d'une membrane composite (à pression constante) [74].

L'augmentation de la concentration en sel engendrera la diminution du flux et du rejet d'un système membranaire.

II.9 Mécanisme de transfert à travers les membranes d'osmose inverse

De nombreux modèles et théories ont été développés pour décrire le mécanisme de transport du soluté et du solvant à travers les membranes d'osmose inverse. Quelques travaux sont présents dans la littérature (Dickson, 1988 ; Dickson et Mehdizadeh, 1988) [75-77].

Les modèles sont généralement proposés dans une tentative de décrire les mécanismes de transport dans les processus d'osmose inverse (pour ces modèles qui considèrent certains mécanismes de transport dans le processus d'osmose inverse). Néanmoins, il existe un accord général sur le mécanisme.

II.9.1 Modèle de solubilisation-Diffusion (SD)

Le mécanisme de « solubilisation- diffusion » (SDM) a été introduit en 1967 par Lonsdale et a été largement utilisé pour décrire le transfert de matière à travers les membranes d'osmose inverse. Le modèle suppose que le solvant et le soluté se dissolvent dans la couche homogène, et dense de la membrane, puis diffusent à l'intérieur de celle-ci d'une manière désaccouplée [78,79] sous l'action d'un gradient de concentration et de pression existant de chaque côté de la membrane [38].

➤ Flux de solvant et de soluté

Le modèle de SDM est souvent appliqué aux systèmes aqueux contenant les sels et d'autres corps dissous (Figure II.19). Il donne une expression du flux de solvant et du flux du soluté qui sont de caractère diffusif, et ce dépendant de la différence du potentiel chimique dans le retentât et dans le perméat [79].

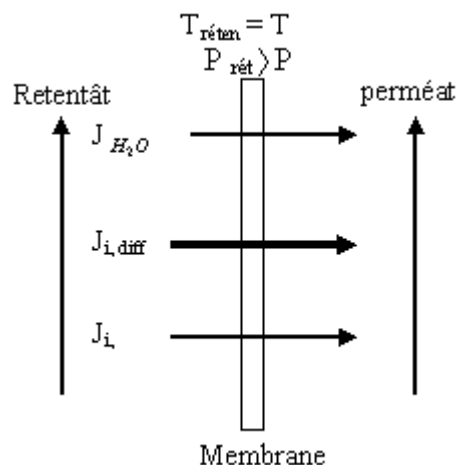


Figure II.19: Modèle de solubilisation- diffusion prolongé par un flux additionnel convectif [79].

Le flux J_i ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) de chaque espèce i est déterminé par une relation de la forme [39]:

$$J_i = -\frac{\bar{D}_i \bar{C}_i}{RT} \text{grad} \mu_i = -\frac{\bar{D}_i \bar{C}_i}{RT} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial C_i} \text{grad} \bar{C}_i + V_i \text{grad} P \right) \quad (\text{II.32})$$

Menten donne pour l'eau des coefficients de diffusion dans l'acétate de cellulose de l'ordre de $1,3$ à $5,7 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2/\text{s}$, alors que pour les sels minéraux ils sont de l'ordre de $2,9$ à $3,9 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$. Le flux d'eau traversant la membrane est donc beaucoup plus important que le flux de soluté [45].

Dans le cas d'un seul soluté. Donnons l'indice 1 au solvant (eau par exemple) et l'indice 2 au soluté. L'équation précédente peut être intégrée en supposant que la différence de concentration en eau à travers la membrane est faible :

$$J_1 = -\frac{\bar{D}_1 \bar{C}_1 V_1}{RTe} (\Delta P - \Delta \pi) \quad (\text{II.33})$$

Les principales hypothèses faites pour obtenir l'équation précédente sont que le coefficient de diffusion n'est pas fonction de la concentration et que les propriétés de la membrane sont indépendantes de la pression.

Dans le cas de membranes très sélectives, le terme $V_i \text{grad} P$ de l'équation (II.32) est négligeable devant le terme $(\partial \mu_i / \partial C_i) \text{grad} C_i$ et l'on obtient pour le flux de soluté :

$$J_2 = -\frac{\bar{D}_2}{z} \Delta \bar{C}_2 = -\frac{\bar{D}_2}{z} \Delta C_2 \quad (\text{II.34})$$

Si aucune des propriétés de la membrane ne dépend de la pression ou de la concentration des solutions, le terme $-\bar{D}_i \bar{C}_i V_i / RTz$ peut être considéré comme une constante de la membrane, que nous appellerons A ; de même, le terme $-\bar{D}_2 H / z$ peut être considéré comme une constante relative au transfert de soluté, que nous appellerons B . Ces constantes, A et B , caractérisent les transferts par unité de surface de membrane, et constituent respectivement la perméabilité de la membrane au solvant (en $\text{Kg.s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}.\text{m}^{-2}$) et la

perméabilité de la membrane au soluté (en $m.s^{-1}$). Quand on parle de perméabilité sans autre précision, il s'agit toujours de la perméabilité au solvant A. Les relations précédentes peuvent alors s'écrire :

$$J_1 = A(\Delta P - \Delta\pi) \quad (II.35)$$

$$J_2 = B\Delta C_2 \quad (II.36)$$

Une extension du modèle consiste à considérer un terme additionnel du flux convectif $J_{2,conv}$ du soluté; en tenant compte de l'écoulement convectif de ces corps dans les pores de la membrane, ce flux tend à augmenter le flux global de solutés selon la relation (II.37) [77].

$$J_{2,conv} = (1 - RC_2) \times C_{2,rétentat} \times J_{H_2O} \quad (II.37)$$

Le flux total de soluté est alors exprimé par la relation (II.38):

$$J_{2,conv} = (1 - RC_2) \times C_{2,rétentat} \times J_{H_2O} + B_2\Delta C_2 \quad (II.38)$$

II.9.2 Modèle de type phénoménologique ou « boîte noire »

Ce modèle de Kedem et Katchalsky, qui est très général et s'applique aussi bien à l'osmose inverse qu'à l'ultrafiltration établit des relations phénoménologiques linéaires entre le flux J_i et les gradients de transfert associés F_i , ou non associés F_j , par l'intermédiaire de coefficients phénoménologiques L_{ij} (théorie d'Onsager) [38]. Le flux de transfert est alors exprimé par la relation (II.39).

$$J_i = L_{ii}F_i + \sum_{i \neq j} L_{ij}F_j \quad (II.39)$$

Le flux J_i d'une espèce n'est pas uniquement relié à sa force associée F_i mais résulte de toutes les forces impliquées dans le processus global : on est en présence de transferts couplés. Dans le cas des techniques utilisant des membranes, il y a seulement deux flux (solvant et soluté) et deux gradients de transfert (pression et concentration).

La relation (II.39) peut être simplifiée en supposant que les coefficients croisés sont égaux ;

$L_{ij} = L_{ji}$ pour $i \neq j$ (relation de réciprocity d'Onsager)

Kedem et Katchalsky [38] ont appliqué les relations précédentes aux transferts à travers les membranes, et ont abouti aux relations (II.40) et (II.41).

$$J_1 = L_p(\Delta P - \sigma\Delta\pi) \quad (\text{II.40})$$

$$J_2 = \omega\Delta\pi + (1 - \sigma)\overline{C}_2 J_1 \quad (\text{II.41})$$

Le coefficient de réflexion (σ) prend en compte l'effet de la pression sur le transfert de soluté. Si $\sigma=1$, il n'y a pas d'interaction entre le flux de solvant et le flux de soluté (cas de membranes très sélectives) et le modèle de Kedem- Katchalsky est identique au modèle de solubilisation- diffusion et les relations (II.40) et (II.41) deviennent alors:

$$J_1 = L_p(\Delta P - \Delta\pi) \equiv A(\Delta P - \Delta\pi) \quad (\text{II.42})$$

$$J_2 = \omega\Delta\pi \equiv B\Delta C_2 \quad (\text{II.43})$$

II.9.3 Modèle de la sorption préférentielle du flux capillaire

Dans un procédé d'osmose inverse la sorption préférentielle à l'interface solution membrane est l'un des facteurs qui gouvernent la séparation des solutés. Elle est fonction du matériau constituant la membrane, et des interactions du soluté et du solvant par rapport aux conditions expérimentales. Ces interactions proviennent généralement du caractère ionique, polaire, et/ou apolaire de chacun des trois composants du système (soluté, solvant, et membrane) [48].

Le modèle suppose que la couche active constituant la membrane est hétérogène et présente des microporosités à sa surface, et que le mécanisme de séparation est régi par un phénomène de surface. Dans ce dernier, les transports de solvant et de soluté se font à travers des pores capillaires sous l'effet d'un gradient de pression [80]. Le solvant et le soluté tendent à traverser la membrane par perméation. Dans ce cas, l'eau s'adsorbe dans les pores tandis que les sels sont rejetés. L'adsorption préférentielle de l'eau sur la surface de la membrane est due à la nature physico-chimique de la couche de surface.

Cependant, grâce à la différence du potentiel chimique établi de part et d'autre de la surface membranaire, il y a un éventuel transport du soluté par diffusion à travers les pores et son flux est proportionnel à la différence de concentration à travers la membrane selon la relation (II.44).

$$J_s = \frac{D_{sm}k_s}{\delta} (C_{sm} - C_{ss}) \quad (\text{II.44})$$

Le terme $(D_{sm}K_s/\delta)$ est appelé perméabilité et est exprimé en cm/s. Que l'on considère l'osmose directe ou l'osmose inverse la perméabilité à travers une membrane est la même.

II.10 Conclusion

La technologie membranaire est devenue une véritable technologie de séparation lors de la dernière décennie. Son avantage principal est le fait qu'elle fonctionne sans ajout de produits chimiques, avec une consommation d'énergie relativement faible et une gestion facile de process. Pour cela, les membranes sont de plus en plus utilisées pour des procédés de traitements d'eaux souterraines, de surface, ou même d'eaux usées. Elles sont maintenant compétitives par rapport aux techniques conventionnelles.

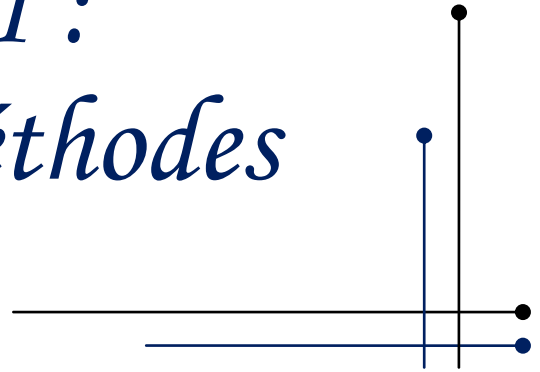
L'osmose inverse présente de nombreux avantages : compacité des installations, automatisation poussée, barrière efficace contre bactéries, virus et micro-organismes divers, réduisant d'autant les dosages en produits de désinfection pour la protection des réseaux de distribution, adaptabilité aux évolutions rapides des caractéristiques de l'eau brute, abattement poussé de la matière organique quand elle est couplée à du charbon actif en poudre. Elle est adaptée aux petites capacités comme aux grandes.

Pour permettre une large application de cette technique, différents assemblages sont utilisés, les trois principaux sont les modules tubulaires, les modules spiralés, et les fibres creuses. Néanmoins, les phénomènes de polarisation de concentration et de colmatage limitent les performances de ces techniques et la durée de vie des membranes ; ce qui a suscité l'amélioration de la configuration des modules de séparation. A cet effet, deux actions sont

développées dans cette thématique. La première, est l'étude d'un procédé de séparation par membranes mettant en œuvre un écoulement de type tourbillonnaire annulaire généré. La deuxième, concerne la recherche de la meilleure configuration de manière à augmenter les contraintes pariétales de cisaillement et ainsi réduire le dépôt de particules.

Il s'ajoute à cela, l'élaboration continue de nouveaux matériaux membranaires présentant de bonnes caractéristiques de séparation, ainsi qu'une meilleure résistance au colmatage et aux produits chimiques de nettoyage.

Chapitre III :
Matériels et Méthodes



L'étude expérimentale a été menée dans le but de mettre en évidence la rétention des nitrates par le processus d'osmose inverse, l'effet de la valence du cation associé aux nitrates, ainsi que l'influence de différents paramètres opératoires, à savoir : la pression transmembranaire, la concentration, la température et le débit.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la description de l'équipement utilisé, notamment le pilote d'osmose inverse, le type de membrane ainsi que le module d'osmose inverse. Le protocole expérimental est décrit dans la deuxième partie

III.1 Description du pilote

Les expériences ont été réalisées à l'aide d'un pilote d'osmose inverse que nous avons conçu et réalisé au niveau de notre laboratoire (figures III.1 et III.2). Celui-ci se compose principalement d'un réservoir d'alimentation d'une capacité de 40 litres (1), d'un circuit de refroidissement (2), d'une pompe de circulation (3) et du module d'osmose inverse (8).

La circulation de la solution à traiter est assurée à l'aide d'une pompe centrifuge multi-étagée de type Grundfos χ . Le débit maximal que peut assurer la pompe est égal à 200 L/h pour des pressions de fonctionnement variant entre 0 et 8 bars. Le débit de circulation est mesuré à l'aide d'un rotamètre. Au cours de nos essais, nous avons fait varier le débit entre 30 L/h et 170 L/h.

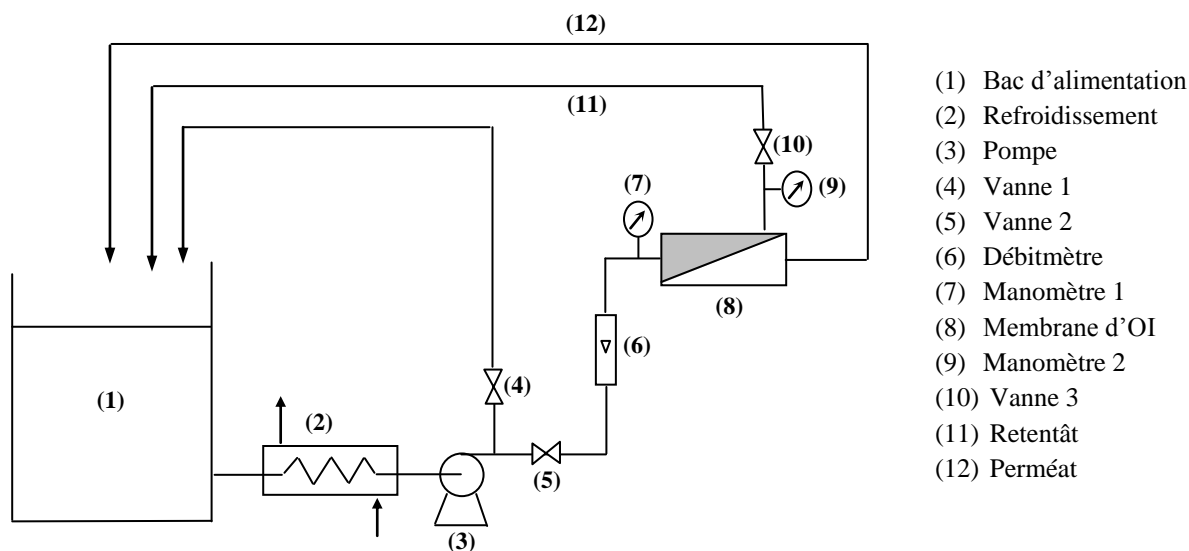


Figure III.1 : Schéma du pilote d'osmose inverse



Figure III.2 : Pilote d'osmose inverse

Le circuit de refroidissement est constitué d'une conduite à double enveloppe, la solution à traiter circule dans un serpentin en verre immergé dans un liquide de refroidissement (eau à 5°C). La température a été maintenue constante à ± 2 °C. Tous les essais ont été réalisés à deux températures : 25 et 30°C.

Bien que le verre ne soit pas un bon conducteur thermique, notre choix s'est orienté vers ce type de matériau, par rapport à un circuit en cuivre, pour éviter tout risque de contamination de la solution à traiter.

Du fait de la fragilité du serpentin, le système de refroidissement est placé avant la pompe centrifuge, ceci permet d'opérer avec des pressions dans le serpentin de l'ordre de 1 bar.

Un by-pass, dont l'ouverture et la fermeture se font à l'aide de la vanne 4, permet d'homogénéiser la solution avant que celle-ci ne vienne au contact de la membrane. Deux capteurs de pression, montés à l'entrée (7) et à la sortie du module d'osmose inverse (8) indiquent les valeurs des pressions relatives P1 à l'entrée du module et P2 à la sortie de celui-ci. La pression moyenne côté rétentat étant $(P1 + P2)/2$. Cette pression a varié au cours des essais de 1,1 bar à 5 bars. Le pilote est conçu de telle manière que le perméat peut être soit recyclé dans le bac d'alimentation, soit récupéré au fur et à mesure. Lors de nos essais, la

concentration de la solution à traiter a été maintenue constante en recyclant en continu le perméat.

Le débit du perméat est obtenu par empotage chronométré.

III.2 Description de la membrane

Etant donné la faible teneur en ions nitrates dans les solutions à traiter, la membrane d'osmose inverse TW30-1812-75, chargée négativement, spécialement adaptée pour le traitement des eaux saumâtres, a été utilisée dans le cadre de cette étude. Elle est de type « Polyamide thin film composite » conçue et fabriquée par la compagnie Filmtec/Dow Chemical. Cette membrane est constituée de trois couches de polymères différents (figure III.3) : une très fine couche active à la surface en *polyamide* ($0.2\mu\text{m}$), une dense couche de *polyester* qui lui sert de support ($120\mu\text{m}$) et une couche de *polysulfone* ($40\mu\text{m}$) qui lui confère une résistance mécanique. Les autres caractéristiques de la membrane sont présentées dans le tableau III.1.

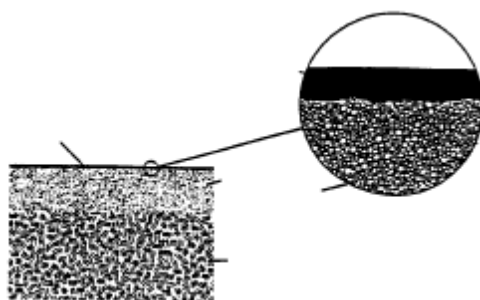


Figure III.3 : Membrane d'osmose inverse

Tableau III.1 : Caractéristiques de la membrane

Caractéristique	TW30-1812-75
Type	Osmose inverse
Fournisseur	Dow/Filmtec
Polymère	Composite (polyamide/polysulfone)
Pression maximale d'opération	300 psig (21 bar)
Température maximale d'opération	113°F (45°C)
Gamme de pH d'opération	2 – 11

III.3 Description du module d'osmose inverse

Le module FILMTEC TW 30-1812-75 utilisé pour cette étude est un module de forme cylindrique. Ses dimensions externes sont représentées sur la figure III.4.

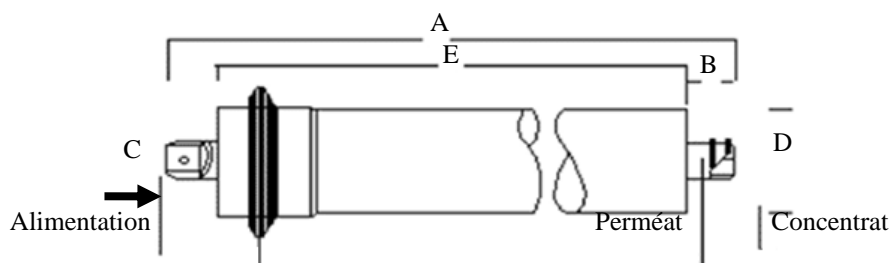


Figure III.4 : Module d'osmose inverse

A: 11,74" (29,8 cm) B: 0,87" (22 cm) C: 0,68" (17 cm) D: 1,75" (44,5 cm) E: 10,0" (25,4 cm)

La surface active nominale de membrane enroulée dans le module est de 0,96 m². Ce module peut être alimenté par un débit maximal de 8.34 L/min. Pour minimiser l'obstruction des canaux d'écoulement, un SDI maximal de 5 est prescrit par le fournisseur.

III.4 Mode opératoire

III.4.1 Préparation des solutions

La préparation des solutions utilisées au cours de notre étude, consiste à faire dissoudre un sel dans une eau distillée, présentant une conductivité d'environ 4μS/cm. Les sels utilisés sont le nitrate de potassium (KNO₃) et le nitrate de cuivre (Cu(NO₃)₂·3H₂O). Les concentrations de ces derniers varient entre 20 et 200 mg.L⁻¹ en nitrates.

III.4.2 Procédures

Avant tout essai, le bac d'alimentation est rempli de 10L de la solution à traiter. La pompe est mise en marche sans appliquer de pression sur la membrane. Les vannes 4, 5 et 10 complètement ouvertes, permettent l'évacuation de l'air emprisonné dans la conduite qui empêche le passage de la solution à traiter.

Une fois l'air évacué, la solution est mise en circulation. Selon le cas d'étude, on fait varier un paramètre et on maintient les autres constants.

Avant de déterminer la performance de la membrane, la perméabilité a été évaluée à l'aide d'une eau distillée en fonction de la pression transmembranaire à deux températures différentes : 25 et 30°C.

Les expériences ont été réalisées avec 10 litres de solution à traiter à différentes concentrations en nitrates, soient 20, 60, 100, 140 et 200 mg.L⁻¹ pour KNO₃ et 60, 100 et 200 mg.L⁻¹ pour Cu(NO₃)₂.3H₂O. Les échantillons du perméat ont été prélevés après 30, 60, 90, 120 et 150 mn de filtration. Ainsi, l'effet de la concentration sur l'élimination des nitrates a été étudié.

Les essais relatifs à l'influence de la pression ont été effectués sur une plage de pression allant de 1,6 à 4,05 bar. La température de la solution de l'alimentation est maintenue à 25 ± 2°C.

Il a été jugé nécessaire pour nous de déterminer expérimentalement la pression osmotique de chacune de nos solutions, nous avons donc relevé le débit du perméat de chacune des solutions de nitrate en fonction de la pression transmembranaire.

Les essais relatifs à l'influence du débit ont été réalisés sur une plage de débit allant de 32,2 et 161 L/h.

Afin d'étudier l'influence de la température sur la rétention des nitrates, les essais ont été effectués pour deux températures différentes : 25 et 30°C. La pression transmembranaire est fixée à 2,55 bars.

III.4.3 Analyse

✓ *Concentration des Nitrates*

La concentration des nitrates a été déterminée grâce à un dosage colorimétrique par la méthode au salicylate de sodium ; les nitrates donnent du paranitro-salicylate de sodium,

coloré en jaune et susceptible d'un dosage colorimétrique (Voir Annexe). Les courbes d'étalonnage des deux sels sont données en annexe.

✓ *Conductivité*

La conductivité est l'aptitude d'une eau à permettre le passage du courant électrique, elle est déterminée à l'aide d'un conductimètre de type HANNA EC214, utilisant une électrode en verre préalablement étalonné.

III.5 Exploitation des résultats

Les paramètres pris en compte sont :

- Le flux de perméation, déduit des mesures expérimentales du volume (ΔV) recueilli dans un intervalle de temps fixé (Δt), donné par l'équation :

$$J_P = \frac{\Delta V}{\Delta t \times S} \quad (\text{III.1})$$

Dans laquelle S représente la surface de la membrane.

- Le taux de rétention observé, calculé à partir de la relation suivante :

$$TR = 1 - \frac{C_P}{C_0} \quad (\text{III.2})$$

Dans laquelle C_p et C_0 désignent respectivement la concentration dans le perméat et la concentration initiale.

Chapitre IV :
Résultats et Interprétations



Ce chapitre a pour objectif l'établissement des règles quant à la séparation des nitrates avec le procédé d'osmose inverse ainsi que la compréhension du mécanisme de leur transfert à travers la membrane.

L'étude s'articulera autour de deux questions :

- Comment mettre en œuvre le procédé d'osmose inverse pour le traitement de solutions contenant des nitrates (pression, concentration, ... etc) ?
- Quel est le mécanisme de transfert des ions nitrate à travers la membrane d'osmose inverse ?

Dans ce cadre, des essais ont été réalisés en faisant varier les paramètres opératoires que sont la pression, la concentration, le débit de recirculation et la température.

Une étude comparative des différents résultats obtenus avec les solutions de KNO_3 et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, a été menée, dans le but de mettre en évidence l'effet de la valence du cation associé aux nitrates sur leur élimination.

Enfin, le modèle de transfert de masse hydrodynamique a été utilisé et validé avec les données expérimentales obtenues lors de la mise en œuvre du procédé.

IV.1 Perméabilité de la membrane

IV.1.1 Loi de Darcy

Toute étude sur les techniques membranaires doit débiter par une définition d'un état de référence de la membrane. Cette définition consiste en la vérification de la loi de Darcy pour le solvant pur. Dans ce cadre, des essais de filtration du solvant pur (eau distillée) ont été réalisés à différents débits de circulation et différentes pressions transmembranaires pour une température constante ($T=25^\circ\text{C}$), les résultats sont représentés sur la figure IV.1.

Dans la gamme de pressions étudiées, il existe une relation linéaire entre le flux de solvant et la pression appliquée à travers la membrane, ce qui vérifie l'applicabilité de la loi de Darcy (équation IV.1)

$$J_p = \frac{L_p}{\mu_p} \cdot \Delta P \quad (\text{IV.1})$$

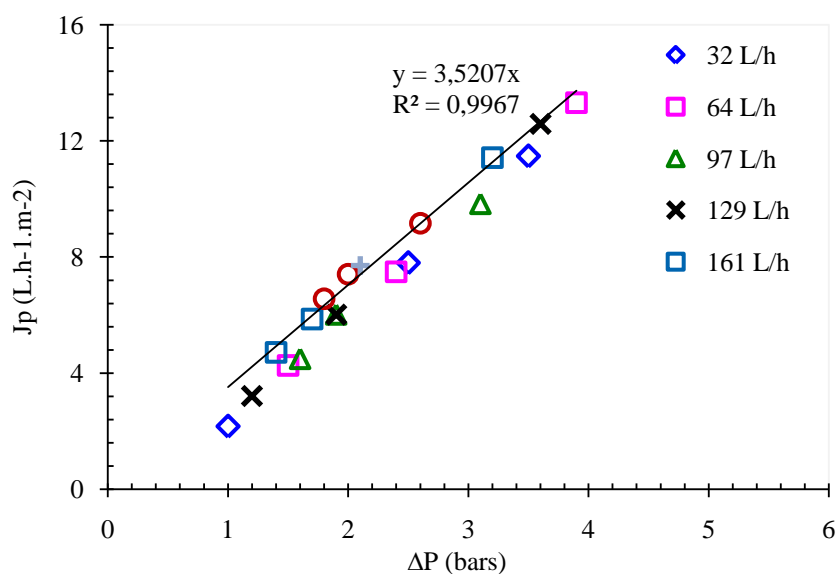


Figure IV.1 : Variation du flux pour le solvant pur en fonction de la pression transmembranaire à différents débits de circulation à 25°C

Lors de l'étude du colmatage de membranes d'osmose inverse utilisées pour la préparation des eaux de dialyse rénale, E. Roth et al. [81] ont obtenus des résultats analogues sur une plage de pression allant de 1 à 2 bars.

D'après les travaux de J. Bohdziewicz [82], dans la même gamme de pression, cette linéarité est indépendante de la nature de la membrane.

D'autres auteurs ont montré que cette loi est respectée pour toutes les gammes de pressions en osmose inverse (tableau IV.1).

Tableau IV.1 : Gamme de pressions étudiées

Auteurs	Gamme de pressions
Y.H. Kim et al. [83],	4 bars - 10 bars
X. Chai [84],	30 bars - 50 bars
C. Sagne [69],	5 bars - 30bars
M. Moresi et al. [85]	1 bars - 60 bars

Des résultats analogues ont été obtenus lors de travaux en nanofiltration. Parmi ceux-ci on peut citer les travaux de A. Santafé.Moros [86], H. Saitúa et al. [87], X.-L.Wang et al. [88] ainsi que C., Labbez et al. [89].

IV.1.2 Influence de la température

Pour étudier l'influence de la température sur le flux du solvant pur, des essais ont été réalisés à deux températures différentes (25°C et 30°C). Les résultats, représentés sur la figure V.2, montrent que l'allure des deux courbes est linéaire avec une pente plus importante pour T=30°C.

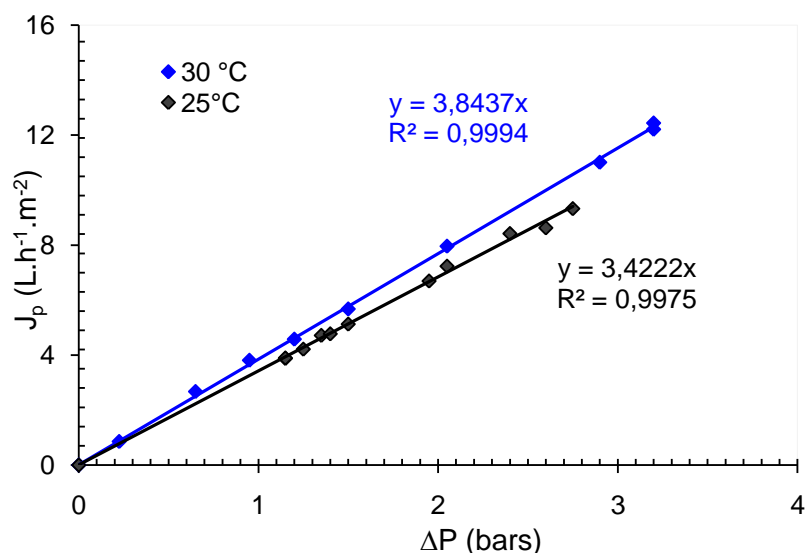


Figure IV.2 : Variation du flux pour le solvant pur en fonction de la pression transmembranaire à une température de 25 et 30°C

D'après la relation IV.1, le flux de perméat est inversement proportionnel à la viscosité, l'augmentation de cette dernière avec la température entraîne, par conséquent, une diminution du flux.

Goosen [37] a constaté une augmentation du flux du perméat supérieure à 60% lorsque la température augmente de 20 à 40°C. Il attribue cela à la sensibilité du polymère constituant la membrane vis à vis du changement de la température de l'alimentation.

Nous avons représenté, sur la figure IV.3, la variation du produit du flux avec la viscosité du solvant ($J \cdot \mu$) en fonction de la pression appliquée. Le recouvrement des deux

courbes montre que dans la gamme de températures étudiées, la variation de la température n'affecte pas la membrane.

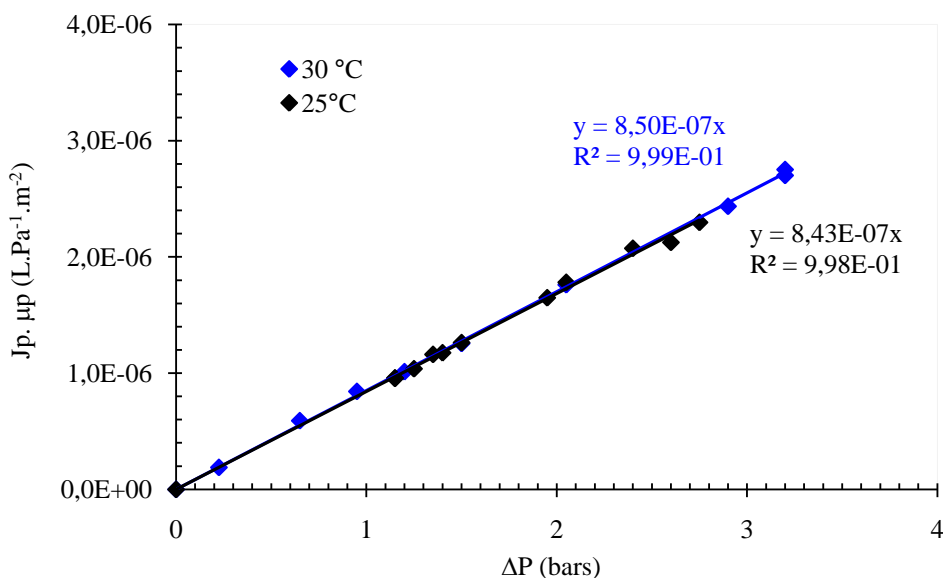


Figure IV.3 : Variation du produit du flux et la viscosité pour le solvant pur en fonction de la pression transmembranaire à $T=25$ et $T=30^\circ\text{C}$.

IV.2 Pression osmotique

La pression osmotique est spécifique à chaque soluté [90]. Vu son important rôle sur le transfert à travers les membranes d'osmose inverse [91], il nous a été nécessaire de la déterminer pour le sel KNO_3 , utilisé au cours de notre étude, à différentes concentrations.

La pression osmotique a pu être déterminée, en extrapolant à flux nul les droites donnant la variation de la densité du flux de perméat en fonction de la pression (figure IV.4). Les différentes valeurs sont regroupées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Les pressions osmotiques expérimentales et celles calculées par la loi de Van't Hoff (équation II.31), pour différentes solutions de nitrates

Solutions	[NO ₃ ⁻] en mg/L	Pression osmotique théorique en bar	Pression osmotique expérimentale en bar
KNO ₃	20	0,02	0,03
	60	0,05	0,06
	100	0,08	0,09
	140	0,11	0,13
	200	0,16	0,16

D'après la figure IV.4, Il est clair que la variation du flux en fonction de la pression transmembranaire ne suit pas la loi de Darcy ; ce qui indique que la filtration des solutions nitrate par osmose inverse est affectée par un gradient de pression osmotique.

Nous remarquons aussi que les densités de flux de perméat sont toujours plus faibles avec les solutions étudiées qu'avec de l'eau pure, Ceci pourrait s'expliquer par le fait que les ions étant de plus en plus rejetés près de la surface membranaire, le gradient de concentration est important ; en accord avec les résultats d'autres chercheurs [92], il en découle une différence de pression osmotique importante ayant une conséquence directe sur la diminution de la pression efficace.

D'après R. Huang [93], la présence d'électrolyte en solution rend la surface membranaire plus compacte, dû à la contraction des pores, menant à la décroissance de la perméabilité à travers la membrane, ce qui n'est pas tout à fait en accord avec nos résultats, ceci peut être dû aux faibles concentrations des solutions utilisées aux cours de notre étude.

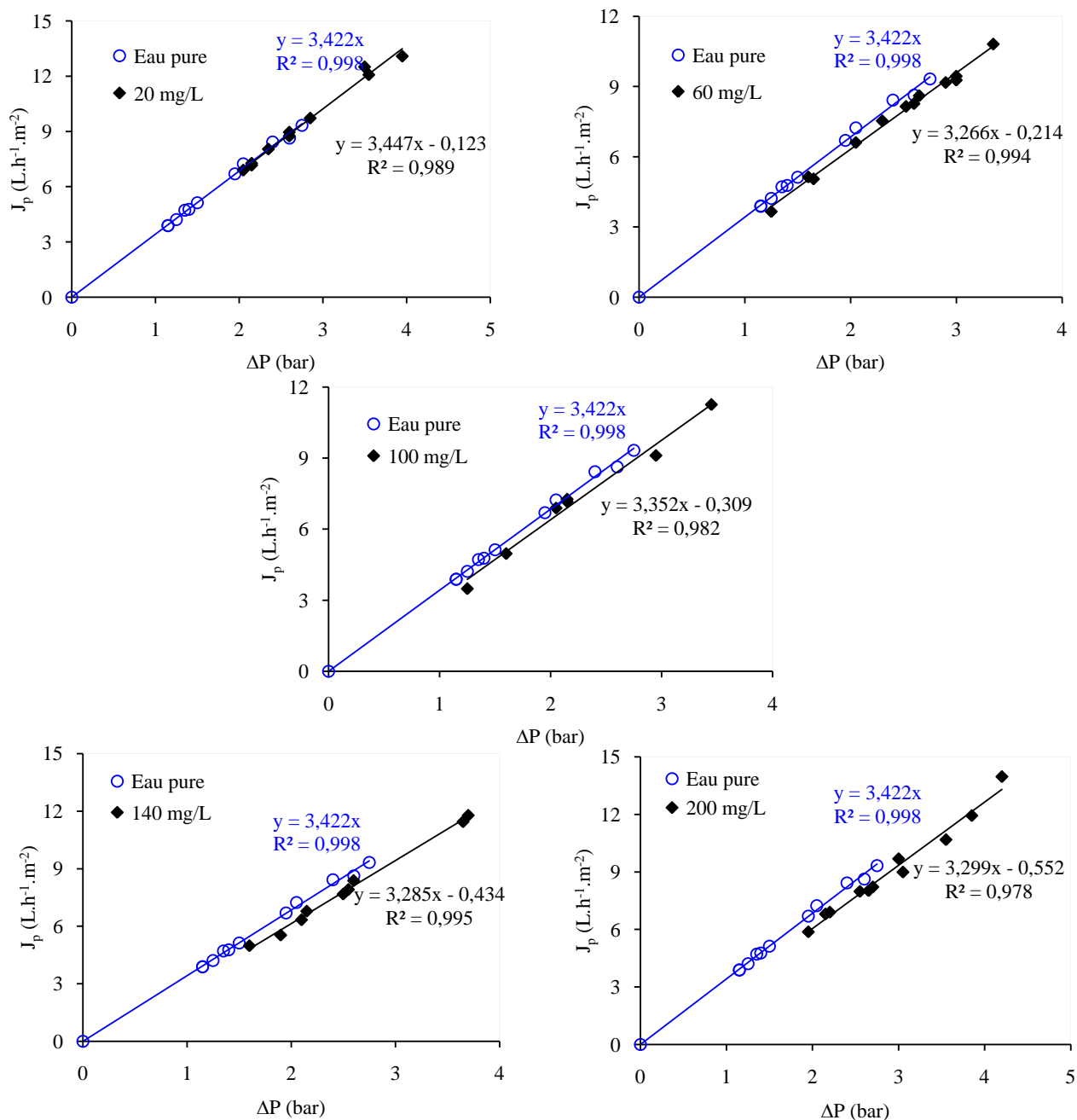


Figure IV.4 : Variation du flux de perméat en fonction de la pression transmembranaire pour 20, 60, 10, 140 et 200 mg/L KNO_3 à une température de 25°C

La figure IV.5 représente la variation des pressions osmotiques déterminées expérimentalement et celles obtenues par la loi de Van't Hoff en fonction de la concentration en nitrates. Comme attendu, la pression osmotique de la solution étudiée, varie linéairement avec la concentration. Ce résultat a été confirmé par les travaux de Stefano et al. [94] et les travaux de Moresi [85].

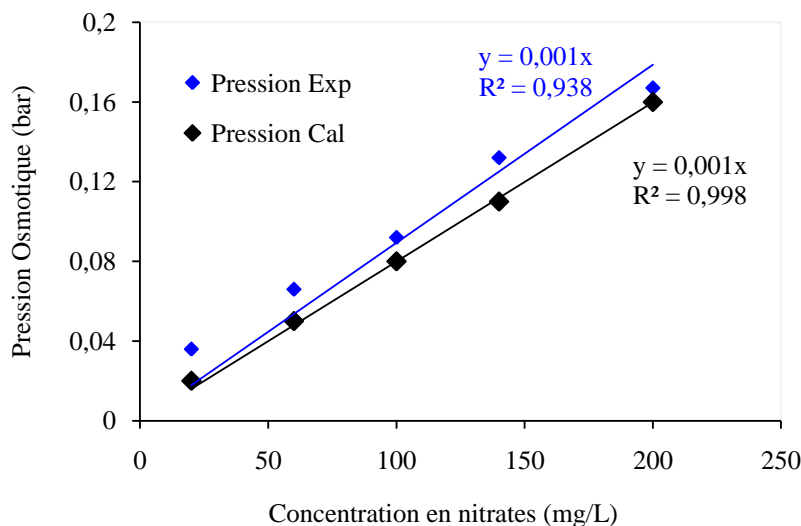


Figure IV.5 : Variation de la pression osmotique expérimentale et celle calculée par la loi de Van't Hoff en fonction de la concentration des nitrates pour KNO_3 .

Nous remarquons que les pressions déterminées expérimentalement pour la solution de KNO_3 , sont plus élevées que celles obtenues théoriquement. Ce résultat est en accord avec les travaux de Pontié [95,96], où il a constaté que la pression critique d'une membrane d'osmose inverse ESPA3 est de 35 bars et celle calculée par la loi de Van't Hoff est de 27,5 bar. Cette différence peut s'expliquer par le phénomène de polarisation de concentration car lors de la filtration des solutions salines, la concentration des nitrates s'en trouve diminuée dans le côté perméat mais qui augmente côté concentrat causant l'augmentation de la pression osmotique.

IV.3 Influence des paramètres opératoires sur la rétention des nitrates

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

IV.3.1 Pression

Pour mettre en évidence l'influence de la pression sur la rétention du sel de nitrates, deux solutions ont été traitées : KNO_3 et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, sur une gamme de concentration allant de 20 à 200 mg/L en nitrates. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures : IV.6 et IV.7.

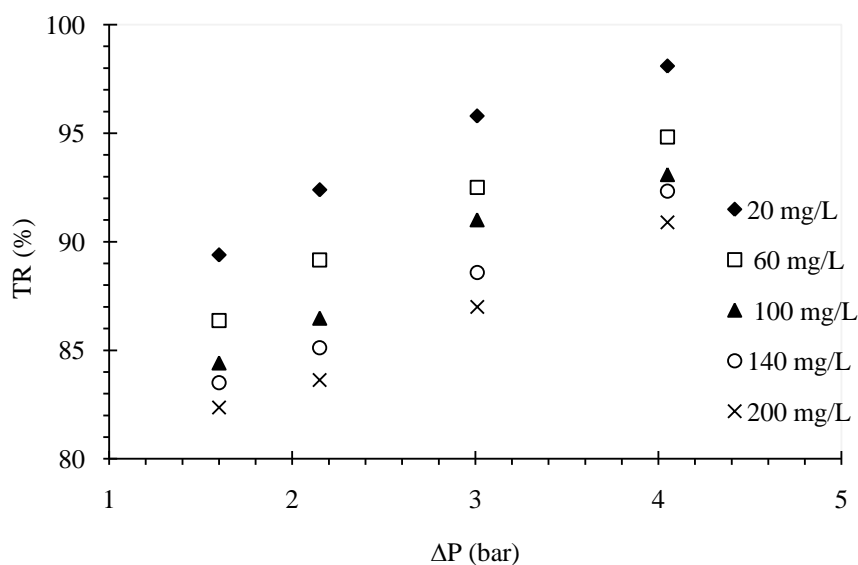


Figure IV.6 : Influence de la pression sur la rétention KNO_3 , pour des concentrations de 20, 60, 100, 140 et 200 mg/L, $T = 25^\circ\text{C}$, $Q_{\text{alim}} = 161 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$

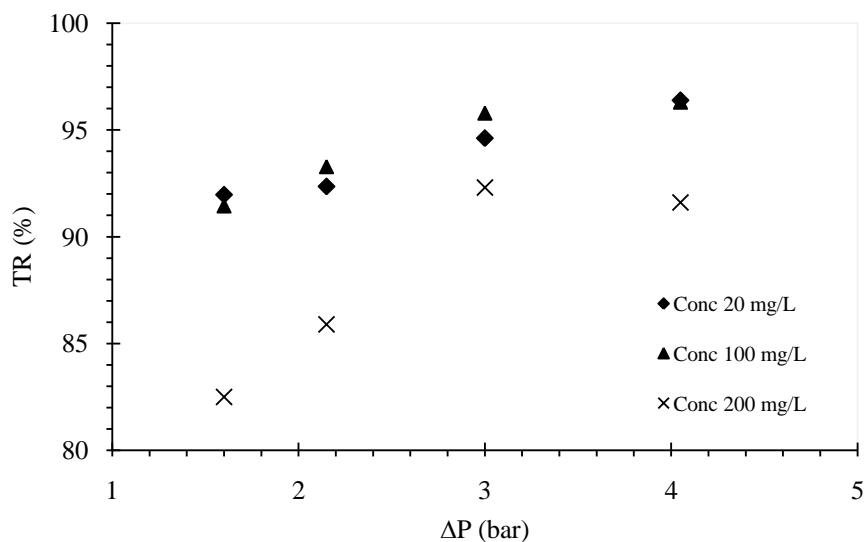


Figure IV.7 : Influence de la pression sur la rétention $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$, pour des concentrations de 20, 100, et 200 mg/L, $T = 25^\circ\text{C}$, $Q_{\text{alim}} = 161 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$

A la lumière des résultats auxquels nous avons aboutis, nous avons remarqué que le taux de rétention des nitrates augmente avec l'augmentation de la pression transmembranaire ; car le flux d'eau croît linéairement avec la pression d'opération alors que la perméation des ions est seulement fonction de la concentration d'alimentation et est indépendante de la pression [97,98].

Sridhar et al. [99] expliquent l'augmentation du taux de rétention de la manière suivante : lorsque la pression transmembranaire augmente, le flux de solvant augmente proportionnellement tandis que le flux de solutés augmente moins rapidement. La concentration en soluté dans le perméat s'en trouve diminuée et par conséquent le taux de rétention augmenté.

X. Chai [84] explique l'augmentation du taux de rétention des ions avec l'élévation de la pression appliquée d'une part par le modèle de solubilisation-diffusion : tant que le flux d'eau croît avec la pression, la rétention du soluté croît aussi avec la pression appliquée et le flux de soluté est essentiellement indépendant de la pression. De l'autre part, l'eau plastifie et gonfle les membranes polymériques. La membrane aura plus de volume libre pour accueillir les ions.

Des résultats identiques ont été relevés dans différents travaux de chercheurs ; nous retiendrons ceux de Pontié [95].; C.Sagne et al. [69].; S. Sridhar [99]; R.A. Diltz et al. [100] ainsi que J.-H. Ahn et al [101].

L'augmentation du taux de rétention des ions avec l'élévation de la pression appliquée à la membrane a été confirmé aussi par Pontalier [102] qui a traité une solution de sulfate de magnésium et une solution de chlorure de sodium en utilisant une membrane fabriquée par Millipore. Cette membrane ayant un seuil de coupure 100 daltons est constituée de couche active de polyamide sur support de polysulfone. Ce chercheur a appliqué des pressions relativement faibles entre 0.5 et 3.5 bar.

Thaul [103], qui a utilisé une membrane composite constituée d'une peau en arylène portant des groupements actifs aromatiques polycarboxylamides et de deux supports en polysulfone, a noté une augmentation de rétention des ions calcium d'une solution de chlorure de calcium 0,9 moles/L avec la pression appliquée à condition que la dernière ne dépasse pas 10 bars. Elle a remarqué une diminution de rétention si la pression dépasse 10 bars.

Pour Lin et al. [104], la DCO du perméat passe de 6,7 mg.L⁻¹ à 2,1 bars à 3,1 mg.L⁻¹ à 6,3 bars. Le taux de rétention augmente de 96,9% à 98,6%.

Pour H. Dach [98], le rejet de NaCl pour les membranes d'osmose inverse à basse pression est presque indépendant de la pression d'exploitation; et tend vers une valeur asymptotique. Alors que pour la NF, il augmente graduellement avec la pression appliquée. Ceci peut être expliqué en considérant le transport du sel à travers la membrane est due à la diffusion et la convection, qui sont respectivement dus aux gradients de concentration et de pression à travers la membrane.

Lors d'une faible pression transmembranaire, la diffusion contribue de manière significative sur le transport du sel entraînant une baisse de rétention. Avec l'augmentation de la pression appliquée, le transport du sel par diffusion devient relativement moins important, de sorte que la rétention de sel est plus élevée [105,106].

Ce résultat est tout à fait en accord avec ceux mentionnés dans la littérature dans le cas de la nanofiltration des solutions binaires de nitrate. Généralement la rétention augmente continuellement avec la pression ou se stabilise et reste constante au-delà d'une certaine valeur [107,108].

IV.3.2 Température

La température est un facteur important qui affecte les performances des membranes d'osmose inverse lors de la filtration [109-111]. L'explication de l'effet de la température sur la performance d'un processus d'osmose inverse a été abordée dans de nombreuses littératures [112-115].

Les figures IV.8 et IV.9 représentent l'évolution du taux de rétention des nitrates en fonction de la concentration de l'alimentation en nitrates, allant de 20 à 200 mg/L, à des températures de 25 et 30°C, pour les solutions KNO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Une meilleure rétention de nitrates est observée à 30°C.

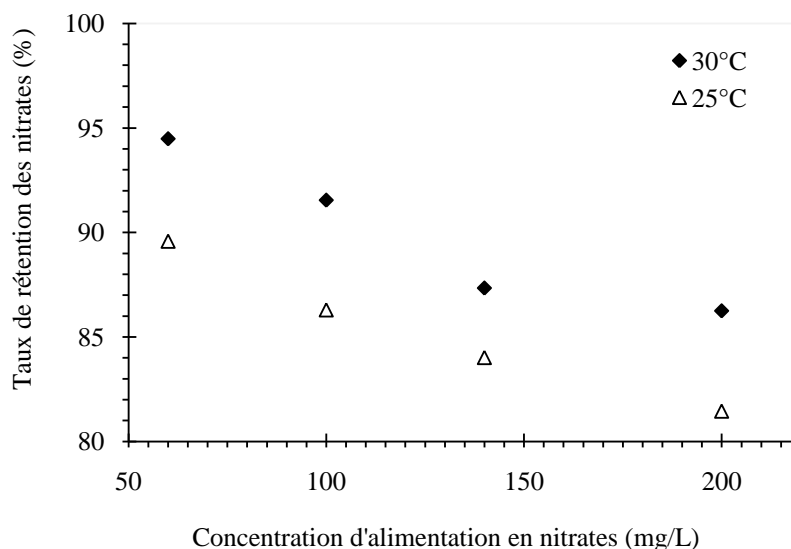


Figure IV.8 : Influence de la température sur la rétention KNO_3 , à différentes concentrations de nitrates, $T = 25^\circ\text{C}$, $\Delta P = 2,55$ bar, $Q_{\text{alim}} = 161$ L/h

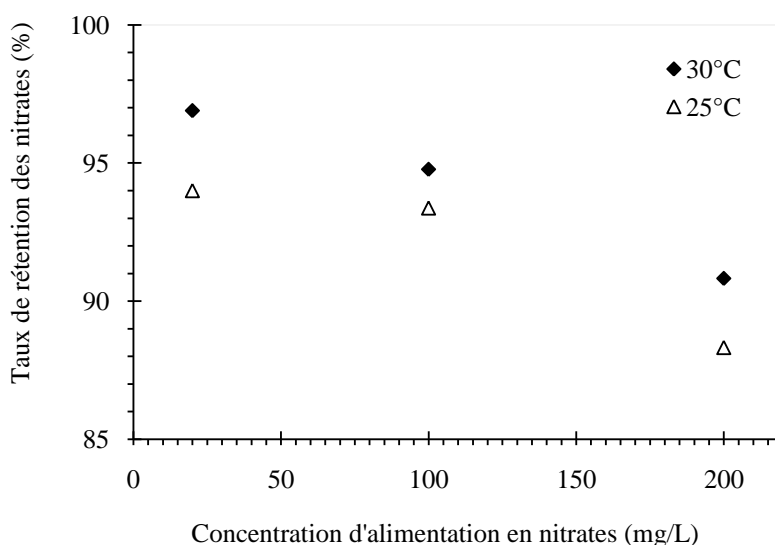


Figure IV.9 : Influence de la température sur la rétention $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$, à différentes concentrations en nitrates, $T = 25^\circ\text{C}$, $\Delta P = 2,55$ bar, $Q_{\text{alim}} = 161$ L/h

Selon Bannoud [116], la diminution de la viscosité causée par l'augmentation de la température de la solution d'alimentation a un effet positif sur le taux de rétention des ions puisque le débit de solvant à travers la membrane devient plus important et croît d'environ 3% par degré. Par conséquent, le soluté transféré se partage dans un volume d'eau plus important. Ce qui est en accord avec les travaux d'autres chercheurs [117-119S].

Les Résultats de X. Chai [84] obtenus, lors de son étude sur le traitement d'une eau usée issue de la galvanoplastie contenant du cuivre par le procédé d'osmose inverse à l'échelle pilote, montre que la température n'influçait pas grandement la concentration du perméat.

L'étude de l'effet de la température sur l'élimination de l'arsenic par une membrane de nanofiltration menée par H. Saitúa [87], vient confirmer le résultat obtenu par X. Chai.

Des résultats contradictoires ont été obtenus par les chercheurs S.S. Madaeni [120], J.M.Arsuaga [109] et R. Ferrarini [118].

IV.3.3 Débit d'alimentation

L'influence du débit d'alimentation sur l'élimination des nitrates, pour les sels KNO_3 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, sur une gamme de concentration de 20-200 mg/L en nitrates, est représentée sur les figures IV.10 et IV.11.

D'après ces figures, nous avons constaté qu'une augmentation du débit d'alimentation conduit à une augmentation du taux de rétention.

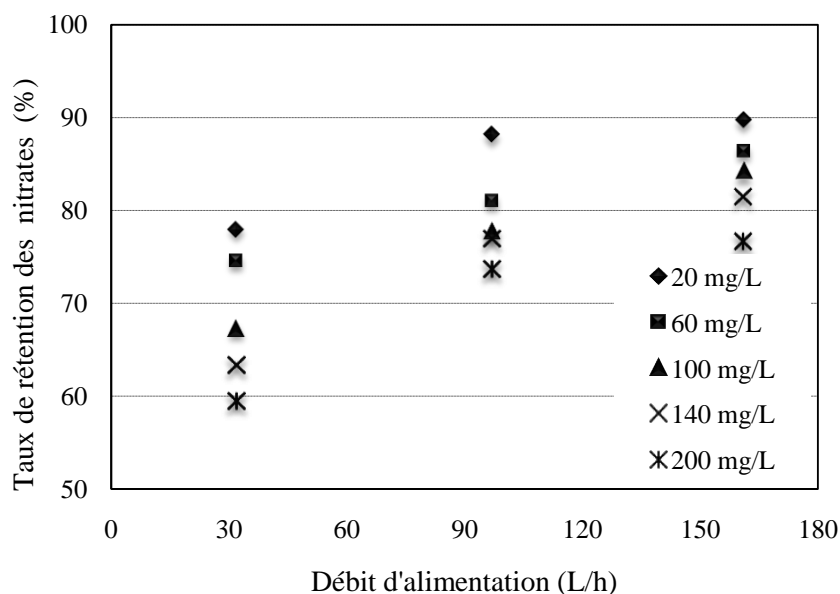


Figure IV.10 : Influence du débit d'alimentation sur la rétention de KNO_3 , pour des concentrations de 20, 60, 100, 140 et 200 mg/L, $T = 25^\circ\text{C}$, $\Delta P = 2,55$ bar

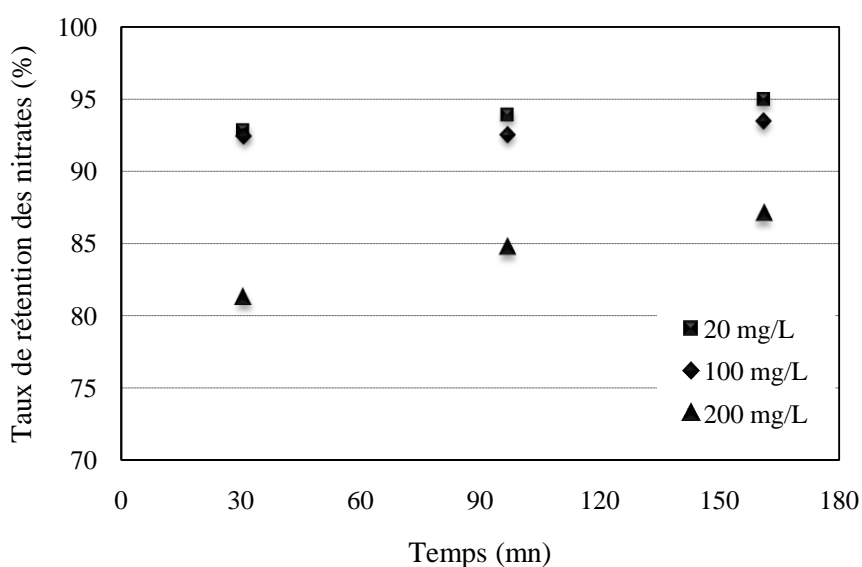


Figure IV.11 : Influence du débit d'alimentation sur la rétention de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, pour des concentrations de 20, 100 et 200 mg/L, $T = 25^\circ\text{C}$, $\Delta P = 2,55$ bar

La variation du débit d'alimentation influe sur les caractéristiques du mélange à la surface, et donc réduit la polarisation de concentration à la surface de la membrane. En conséquence, la pression osmotique de l'eau d'alimentation diminue et la force d'entraînement du solvant augmente. Par conséquent, avec une augmentation du débit, de la séparation du soluté augmente [121,122].

Des résultats similaires ont été relevés dans les travaux des chercheurs L. Paugam [92] et S. Ghizellaoui [123], ayant travaillé sur des membranes de nanofiltration. Selon Paugam, plus la vitesse d'écoulement tangentiel est faible, plus les interactions membrane-soluté sont facilitées. C'est pourquoi, à faible vitesse, la quantité de soluté à pénétrer dans le pore est élevée. Selon son cas de figure, lorsque les forces d'entraînement dans le pore deviennent plus fortes que les forces de surface, la rétention diminue rapidement. En revanche, à vitesse d'écoulement tangentiel élevée, l'entraînement du soluté vers le rétentat est plus important et la quantité de soluté pénétrant dans le pore de la membrane est réduite. Plus cette quantité dans le pore est faible, moins la pression (force d'entraînement) est influente car les forces de surface sont, dans ce cas, plus efficaces.

IV.3.4 Concentration en soluté

L'étude de l'influence de la concentration de la solution d'alimentation sur le taux de rétention des nitrates, a été réalisée sur des solutions de KNO_3 et $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, sur une gamme de concentration allant de 20 à 200 mg/L. Les résultats obtenus, sont représentés sur les figures IV.12 et IV.13. Comme observé sur ces figures, l'augmentation de la concentration conduit à une réduction du taux de rétention.

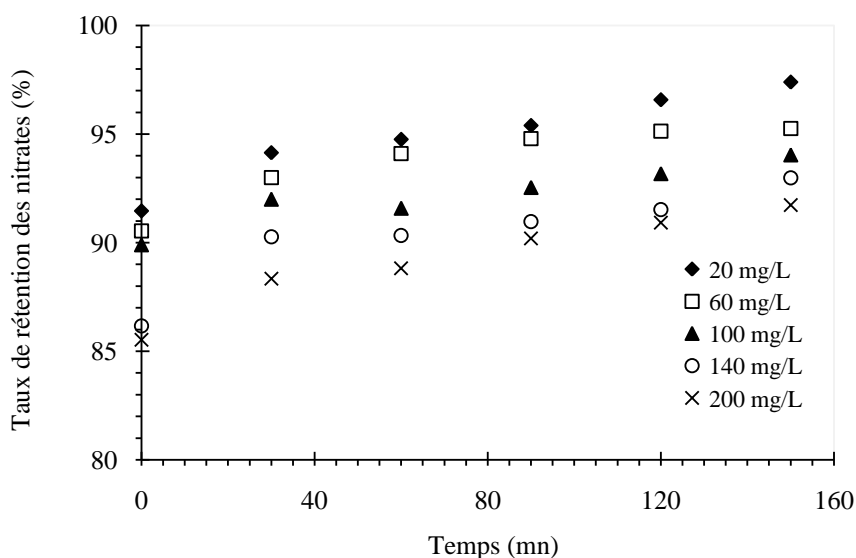


Figure IV.12 : Influence de la concentration sur la rétention de KNO_3

$T = 25^\circ C$, $\Delta P = 2,55$ bar, $Q_{lim} = 161$ L/h

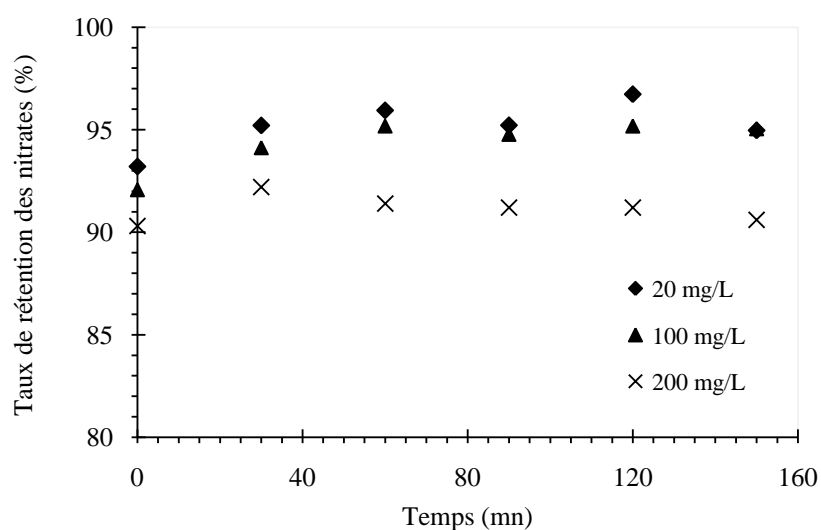


Figure IV.13 : Influence de la concentration sur la rétention de $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$

$T = 25^\circ C$, $\Delta P = 2,55$ bar, $Q_{lim} = 161$ L/h

Ce comportement est bien connu [124-126], il caractérise les membranes chargées [127,128]. Il est généralement interprété [124,129,130] par le phénomène d'écrantage : l'augmentation de la concentration en contre-ions qui entraîne la formation croissante d'un écran neutralisant les charges négatives de la membrane. Les forces de répulsion entre les

sites négatifs de la membrane et les co-ions (NO_3^-) sont, de ce fait diminuées. A faible concentration, l'effet d'écran est très faible, la répulsion des anions est importante et elle conduit à des rétentions élevées. Lorsque la concentration est plus importante, l'effet d'écran s'amplifie et le potentiel de la membrane s'affaiblit. En conséquence, la répulsion entre la membrane et les co-ions (NO_3^-) diminue, ces derniers traversent plus facilement la membrane et la rétention s'en trouve amoindrie.

Selon A. Abouzaid [131], le taux de rétention en électrolyte diminue lorsque la concentration du sel augmente, car l'énergie d'hydratation diminue. En effet, les charges fixes de la couche active sont inhibées partiellement par les contre-ions de l'électrolyte situés à leur voisinage. Cet écrantage est d'autant plus marqué que ces contre-ions sont nombreux. Par suite, l'intensité des interactions électrostatiques entre les ions et les sites actifs membranaires, et donc leur rétention diminue lorsque la concentration du sel dissout augmente [132,133]. Ce qui signifie que l'effet de la charge de la membrane est complètement éliminé lorsque la concentration en sel est suffisamment élevée [134].

Madaeni [120] explique que le recyclage du perméat augmente la concentration des ions près de l'interface membrane-solution, ce qui conduit à l'augmentation de la pression osmotique [60,135,136], provoquant une diminution de la pression efficace. Sans augmentation de pression transmembranaire pour le contrer, le flux diminue [137]. Le taux de rétention peut aussi diminuer lorsque la concentration en soluté augmente [99]. En effet, la diminution de la pression efficace et donc de la densité de flux de perméat engendre une augmentation de la concentration dans le perméat.

Plusieurs travaux ont été effectués sur des membranes d'osmose inverse [99,136,138] et des membranes de nanofiltration [86,88,127] viennent confirmer ce résultat.

Par ailleurs, la chercheuse Benfares N. [139S] a constaté que le taux de rejet de l'ion de zinc augmente avec la concentration et a attribué cela à la formation des complexes dans la solution.

IV.4 Influence de la nature du cation sur la rétention des nitrates

Afin de mettre en évidence l'influence de la nature du cation sur l'élimination des nitrates, nous avons étudié l'influence des différents paramètres opératoires sur l'élimination des nitrates avec une solution de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, puis représenté les différents résultats obtenus avec le cation monovalent et divalent pour pouvoir comparer, pour des concentrations de solution en nitrates de : 20, 100 et 200 mg/L.

L'influence de la nature du cation sur la rétention est représentée sur les figures IV.14, IV.15, IV.16 et IV.17. Les résultats montrent que quelque soit la valence du cation associé aux nitrates, la rétention de ces derniers croient avec la pression, le débit d'alimentation, la température et décroît avec la concentration. Les différentes interprétations sont précédemment citées dans la section IV.3.

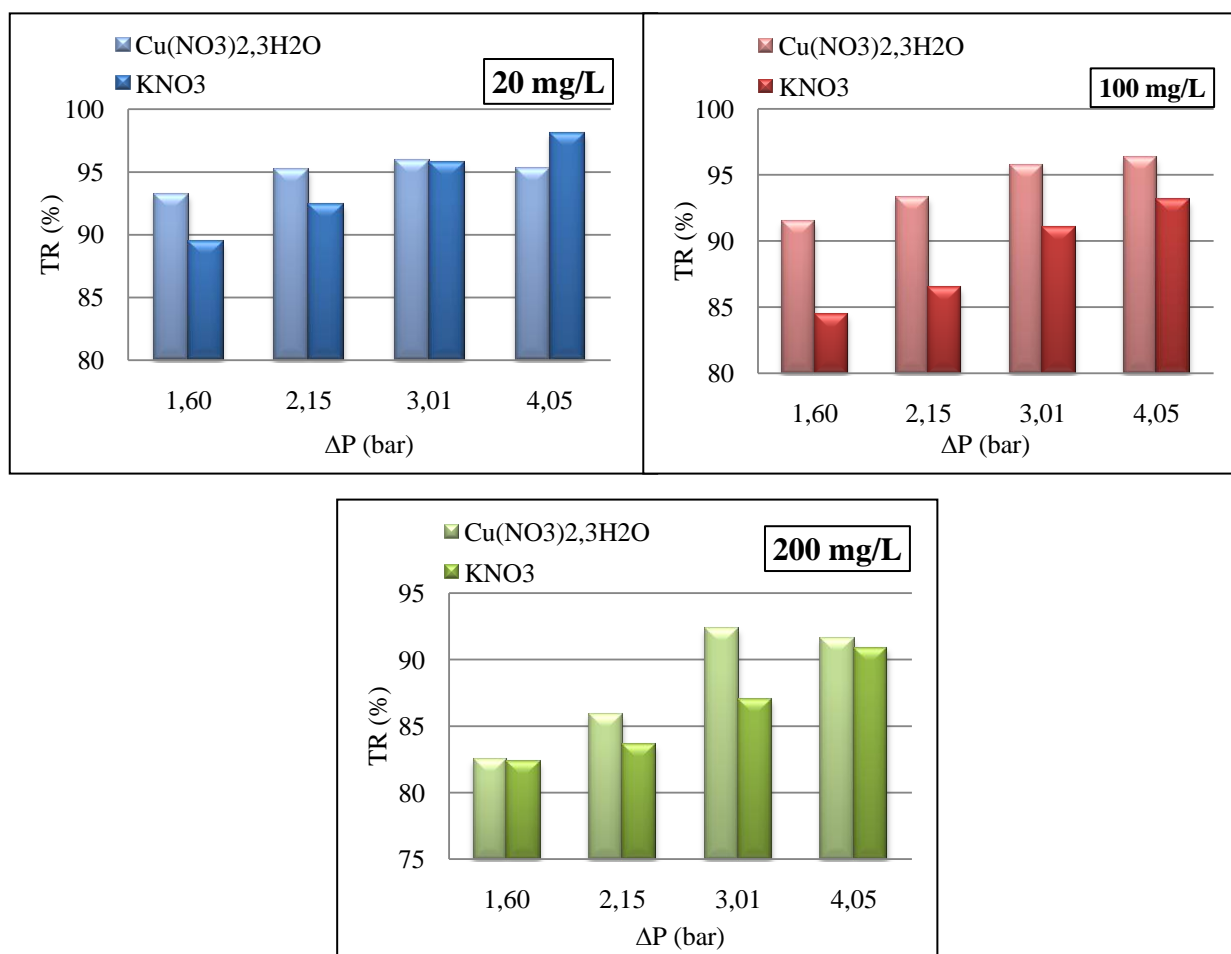


Figure IV.14 : Influence de la pression sur la rétention KNO_3 et de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, pour des concentrations de 20, 100 et 200 mg/L, $T = 25^\circ\text{C}$, $Q_{\text{alim}} = 161 \text{ L.h}^{-1}$

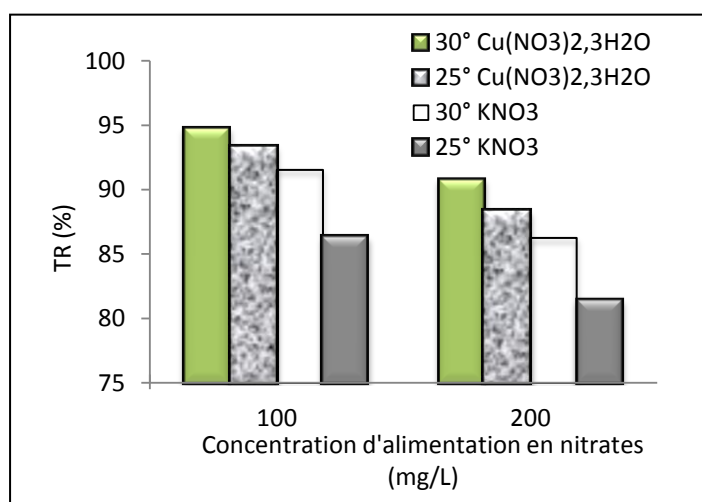


Figure IV.15 : Influence de la température sur la rétention KNO₃ et de Cu(NO₃)₂, 3H₂O, pour des concentrations de 20, 100 et 200 mg/L, ΔP=2,55 bar, Q_{alim}= 161 L/h à 25 et 30 °C

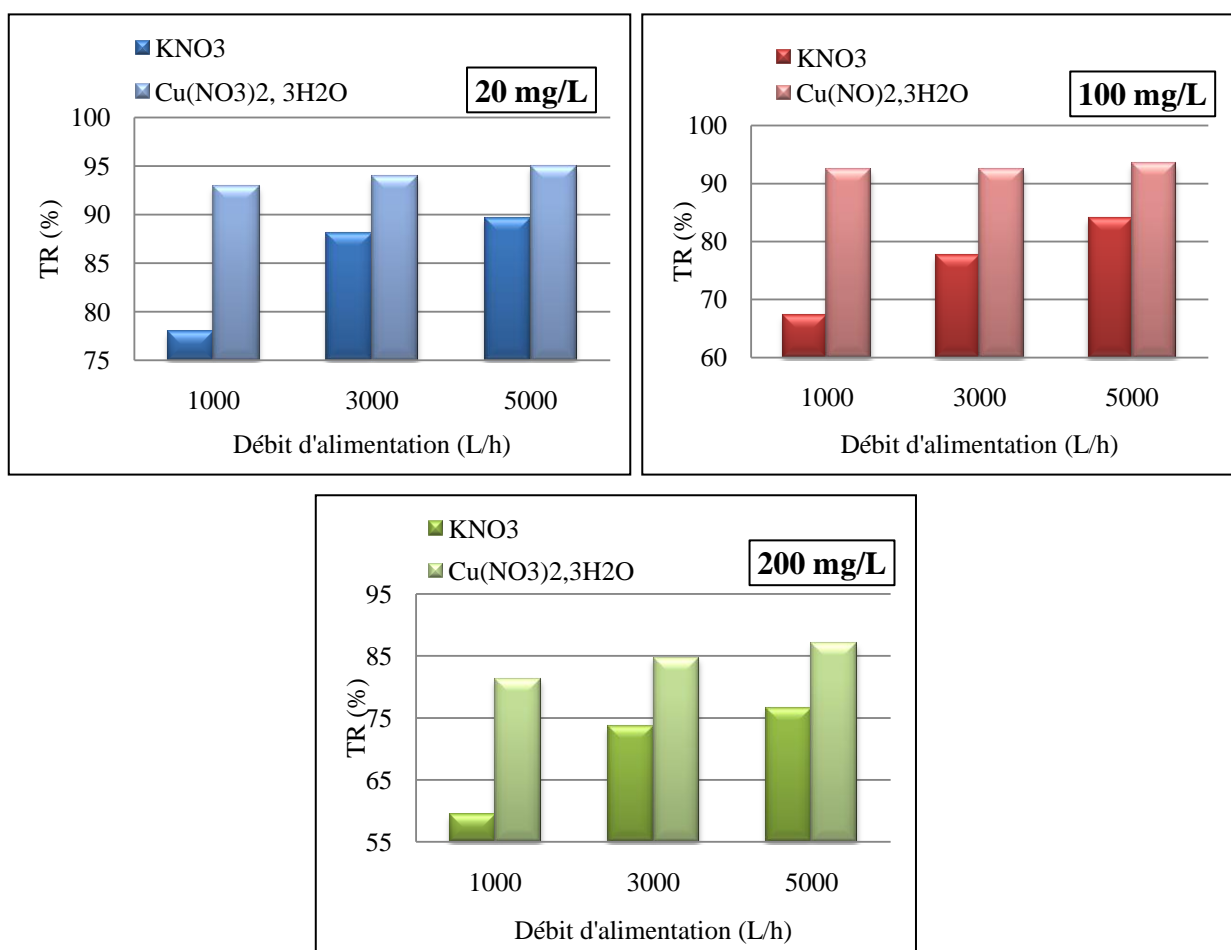


Figure IV.16 : Influence du débit d'alimentation sur la rétention de KNO₃ et de Cu(NO₃)₂, 3H₂O, pour des concentrations de 20, 100 et 200 mg/L, T = 25°C, ΔP=2,55 ba

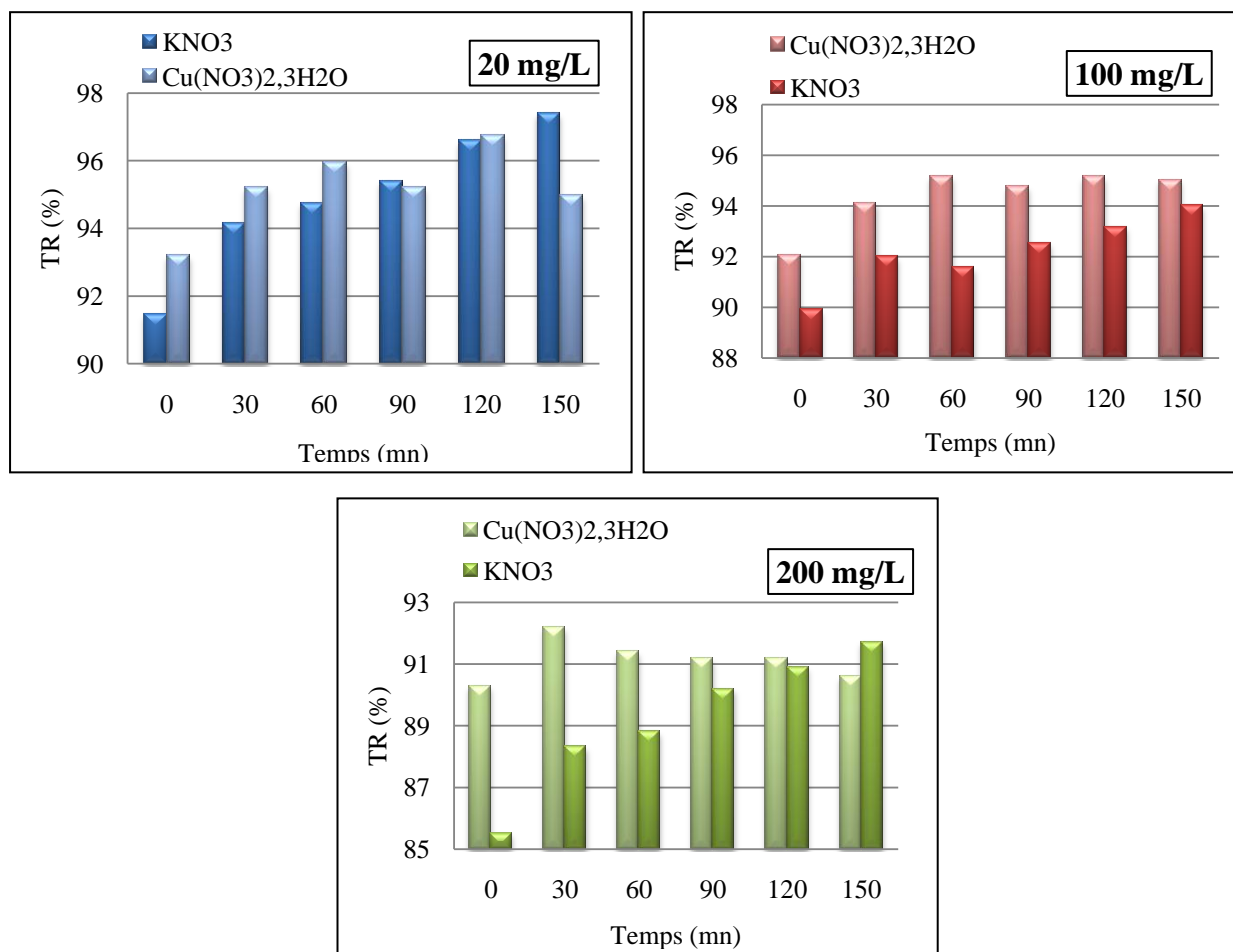


Figure IV.17 : Influence de la concentration sur la rétention des nitrates associés aux cations K^+ et Cu^{2+} , pour des concentrations de 10, 100 et 200 mg/L, $T = 25^{\circ}C$, $\Delta P = 2,55$ bar, $Q_{lim} = 160$ L/h

D'après ces résultats ; nous remarquons aussi que la rétention des nitrates associés au cation divalent est toujours meilleure que celle des nitrates associé au cation monovalent. Afin de pouvoir interpréter les résultats obtenus, il nous a été nécessaire d'acquérir des informations sur les paramètres physico-chimiques de chaque ion présent en solution. Les différentes caractéristiques des ions étudiés, les valeurs des coefficients de diffusion, de la mobilité ionique, de l'énergie d'hydratation et du rayon ionique, sont regroupées dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Les caractéristiques des ions étudiés [140].

Ions	R_i (\AA)	R_{hyd} (nm)	E_{hyd} ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Mobilité ionique ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}$) 10^9	D_i ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$) 10^9
Cu^{2+}	0,80	3,20	2105	5,40	0,714
K^+	1,33	2,30	363	7,35	1,957
NO_3^-	1,79	4,39	328	7,14	1,902

En s'inspirant des différentes valeurs représentées dans le tableau IV.3, l'on peut conclure que le taux de rétention des nitrates est d'autant plus important que :

- ✓ la taille du cation hydraté ainsi que son énergie d'hydratation soient plus importantes
- ✓ la mobilité ionique et le coefficient de diffusion du cation soient moins importants

Paugam [127,141], vient confirmer notre première conclusion avec ses travaux où il a constaté que la rétention des sels de nitrates sont mieux retenus lorsque l'énergie d'hydratation des cations soit élevée. Plus cet ion est hydraté, plus il sera rejeté par la membrane.

Selon des travaux menés par Bannoud [116], il a constaté une supériorité du taux d'élimination de calcium et magnésium par rapport à celui concernant le sodium qui l'a expliqué par la sélectivité de la membrane de nanofiltration vis à vis de la rétention des ions polyvalents. Et que la légère supériorité d'élimination des ions magnésium par rapport aux ions calcium marqué dans le domaine de faible pression appliquée est due à la différence de rayon ionique, en effet, le rayon ionique de magnésium est plus petit de celui de calcium, ainsi l'énergie de solvatation de magnésium est plus grande de celle de calcium.

En effet ; les ions Cu^{2+} sont plus hydratés que les ions K^+ , donc ils sont mieux retenus par la membrane. Cette différence est plus accentuée par le faible coefficient de diffusion du cuivre.

La deuxième conclusion a été bien confirmée par les travaux de T. Chaabane [142] et N. Amaraoui [143], où ils ont constaté que plus la mobilité ionique est forte plus les anions sont transportés par la différence de potentiel électrocinétique créée au travers de la membrane. De plus, que la mobilité est inversement proportionnelle au rayon d'hydratation.

IV.5 Modélisation du transfert de matière

IV.5.1 Description du modèle

Dans ce travail, une version simplifiée du modèle de SKK a été utilisée pour avoir un aperçu du transfert de masse dans les membranes d'osmose inverse. Cette approche a été largement utilisée pour prédire les paramètres de transport de solutés seuls et du solvant à travers les membranes d'osmose inverse et de nanofiltration [144-146].

L'approche Speigler-Kedem a été généralement appliquée quand il n'y avait pas d'interactions électrostatiques entre la membrane et le soluté. C'est le cas lorsque la membrane n'est pas chargée, comme les membranes d'OI ou lorsque le soluté est neutre (composés organiques).

Cependant, beaucoup d'auteurs [146-148] ont utilisé ce modèle pour la rétention d'électrolytes avec une membrane NF chargée.

Le transport d'ions à travers une membrane peut être décrit par la thermodynamique des systèmes irréversibles [76], qui décrit les densités de flux de perméat J_v et de soluté J_s par des relations phénoménologiques linéaires, prenant en compte leur couplage [146]. Le modèle de Kedem Katchalsky prend en compte le couplage des flux et les forces mises en jeu.

Pour un système à seulement deux compartiments, un solvant et un soluté, ce couplage s'exprime par les équations suivantes [149]:

$$J_v = L_p[\Delta P - \sigma \Delta \Pi] \quad (\text{IV.2})$$

$$J_s = P_s \cdot (C_0 - C_p) + (1 - \sigma) J_v C_m \quad (\text{IV.3})$$

Avec J_v et J_s respectivement les flux de solvant et soluté, ΔP et $\Delta \Pi$ respectivement les différences de pression transmembranaire et osmotique de part et d'autre de la membrane (en bar), C_0 , C_p et C_m respectivement les concentrations d'alimentation, du perméat et dans la membrane, L_p est la perméabilité hydraulique, σ le coefficient de réflexion de la membrane, P_s la perméabilité au soluté ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$), C_{int} est la concentration du soluté dans la membrane, et $\Delta C_s = C_m - C_p$ avec C_m et C_p les concentrations respectives du soluté à la surface membranaire et dans le perméat.

On définit, le produit ($\sigma\Delta\Pi$) comme la pression de démarrage (ou appelée encore pression critique notée P_c (en bar).

Ainsi qu'observé dans l'équation intégrée du modèle SKK Eq.(IV.3), le flux de soluté apparaît comme la somme d'un terme de diffusion et d'un terme de convection :

$$J_s = J_{diff} + J_v C_{conv} = C_p J_v \quad (IV.4)$$

où J_{diff} est le flux de soluté transporté par diffusion et C_{conv} la concentration de soluté dans le perméat due à la convection.

Il est alors possible d'écrire la concentration du perméat de la manière suivante [2] :

$$C_p = \frac{J_{diff}}{J_v} + C_{conv} \quad (IV.5)$$

Ainsi en portant la concentration d'un soluté dans le perméat, C_p en fonction de l'inverse du flux de perméation, J_v on obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine permet de connaître la concentration dans le perméat due à la convection et la pente permet de déterminer le flux dû à la diffusion. Cette représentation permet de distinguer et de quantifier expérimentalement les deux types de flux [150]. L'expression (IV.4) n'est valable que dans les conditions d'une faible polarisation de concentration (grande vitesse de circulation, faible taux de conversion) et pour des membranes non chargées. Cette méthode ne s'applique que lorsqu'on se place dans un domaine limité de conditions opératoire (J_{diff} reste constant), elle est plus simplifiée.

IV.5.2 Validité du modèle

L'originalité de cette approche est de construire à partir du graphe représentant le taux de rejet en fonction de la ΔP (Figures IV.6 et IV.7) une nouvelle représentation graphique ; C_p en fonction de $\left(\frac{1}{J_v}\right)$ (Figure IV.18, IV.19 et IV.20) qui révèlent une évolution linéaire en conformité avec l'équation du modèle de Spiegler- Kedem- Katchalsky :

$$C_p = \frac{J_{diff}}{J_v} + C_{conv} \quad (IV.5)$$

En effet, les tracés permettent de distinguer les phénomènes de diffusion et/ou de convection mis en jeu et de déterminer expérimentalement les valeurs du flux diffusif J_{diff} et de la concentration de soluté C_{conv}

Pour $\left(\frac{1}{J_v}\right) \rightarrow 0$, nous avons obtenu C_{conv} , la partie convective du transport de masse du soluté. De la pente J_{diff} , nous avons obtenu la part diffusive du transfert de masse. Les valeurs de C_{conv} et J_{diff} obtenues pour les deux sels : KNO_3 et $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ pour des concentrations de 20, 60, 100 et 140 mg/L en nitrates (à différents débits : 64 et 160 L/h) et 100 et 200 mg/L en nitrates, respectivement, sont reportées sur les tableaux IV.4 et IV.5.

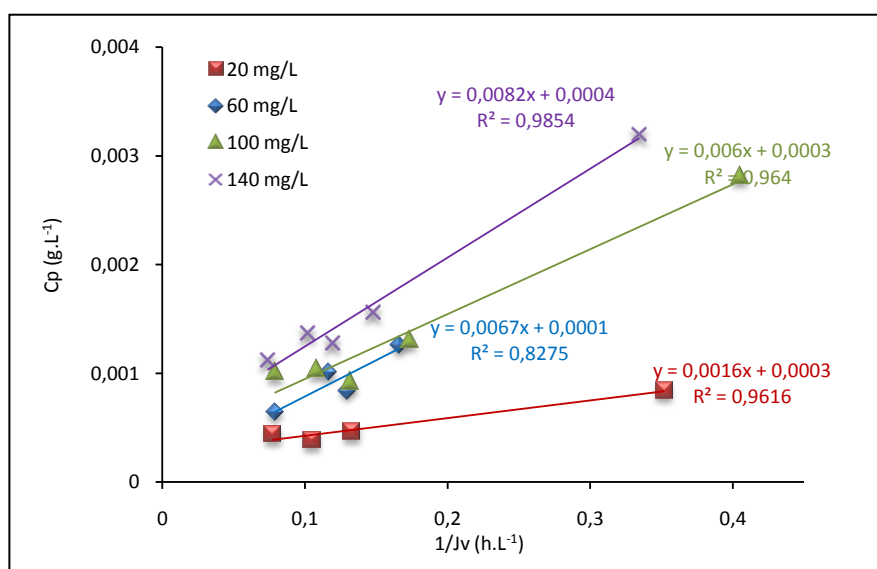


Figure IV.18 : Evolution de la concentration des nitrates dans le perméat en fonction de l'inverse du flux du perméat, pour le sel KNO_3 , à 20, 60, 100 et 140 mg/L de nitrates, $Q_{alim} = 64$ L/h

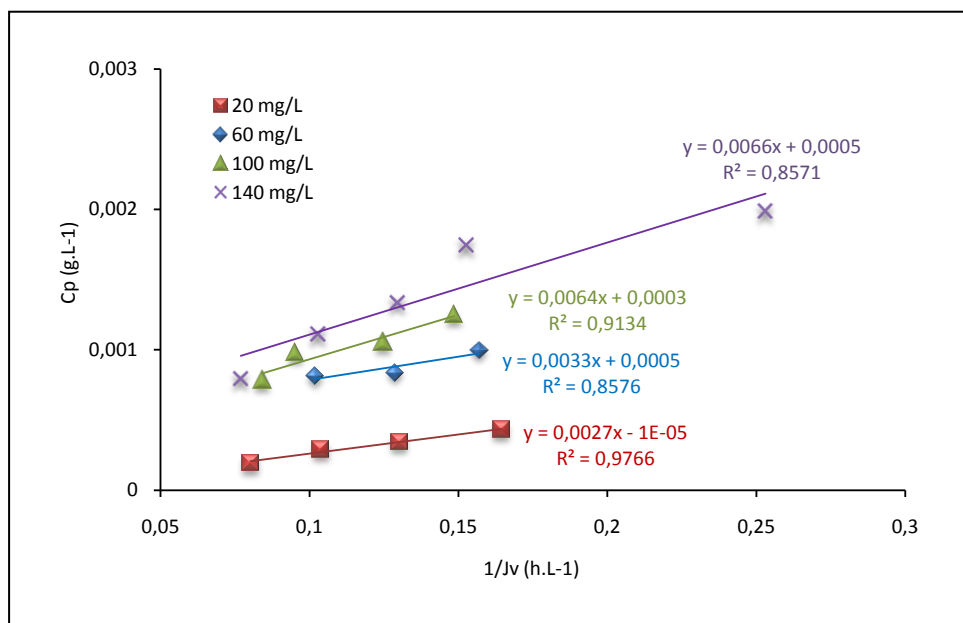


Figure IV.19 : Evolution de la concentration des nitrates dans le perméat en fonction de l'inverse du flux du perméat, pour le sel KNO_3 , à 20, 60, 100 et 140 mg/L de nitrates, $Q_{\text{alim}} = 161 \text{ L/h}$

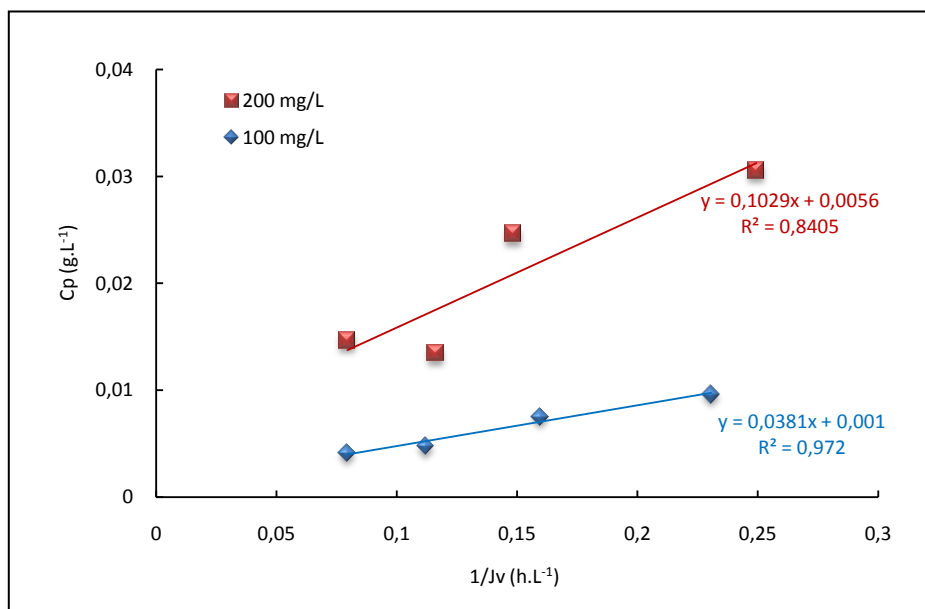


Figure IV.20 : Evolution de la concentration des nitrates dans le perméat en fonction de l'inverse du flux du perméat, pour le sel $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2, 3\text{H}_2\text{O}$, à 100 et 200 mg/L de nitrates, $Q_{\text{alim}} = 161 \text{ L/h}$.

Tableau IV.4 : Les valeurs de C_{conv} et J_{diff} pour le sel KNO_3 obtenues à partir du modèle de SKK

Concentration (g /L)	$Q_{alim} = 64$ L/h		$Q_{alim} = 160$ L/h	
	J_{diff} ($g.m^{-2}.h^{-1}$)	C_{conv} ($g.L^{-1}$)	J_{diff} ($g.m^{-2}.h^{-1}$)	C_{conv} ($g.L^{-1}$)
0,020	0,0003	0,0016	0,0027	0,00001
0,060	0,0067	0,0001	0,0033	0,0005
0,100	0,006	0,0003	0,0064	0,0003
0,140	0,0082	0,0004	0,0066	0,0005

Tableau IV.5 : Les valeurs de C_{conv} et J_{diff} pour le sel $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ pour un débit d'alimentation de 162 L/h obtenues à partir du modèle de SKK

Concentration (g /L)	J_{diff} ($g.m^{-2}.h^{-1}$)	C_{conv} ($g.L^{-1}$)
0,100	0,0381	0,0010
0,200	0,1029	0,0056

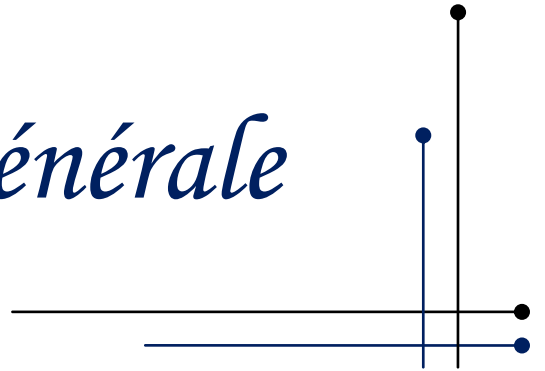
D'après les résultats regroupés dans les tableaux ci-dessus, nous constatons que quelque soit le sel utilisé, le terme diffusif est beaucoup plus important que le terme convectif, d'où l'on peut conclure que la membrane d'osmose inverse est plus diffusive que convective. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus par Pontié [151], où il a constaté que le seul mécanisme diffusionnel qui caractérise la membrane d'osmose inverse BW 30.

Conclusion

Ce chapitre a permis d'étudier plusieurs aspects du procédé d'osmose inverse. Tout d'abord, l'influence des paramètres opératoires (pression, concentration, température ; débit d'alimentation et la nature du cation associé aux ions nitrates) sur les performances du procédé a été évaluée.

Par la suite, l'application d'une version simplifiée du modèle de SKK, nous a permis de comprendre le mécanisme de transfert des ions nitrates à travers la membrane d'osmose inverse.

Conclusion Générale



L'intérêt de l'utilisation de l'osmose inverse pour la réduction de la concentration des ions nitrate a été démontrée. La performance du processus dépend des caractéristiques des membranes d'osmose inverse.

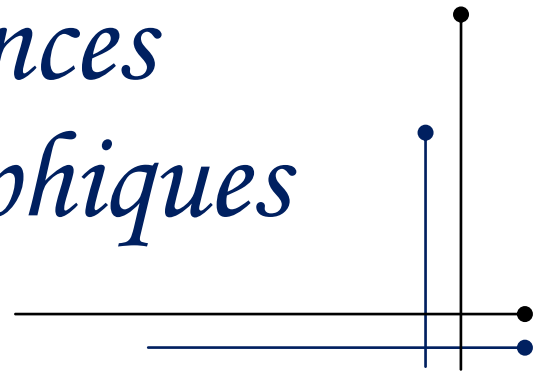
Pour étudier l'élimination des ions nitrates par une membrane composite polyamide d'osmose inverse, les effets de certaines conditions d'exploitation, comme la température, la pression transmembranaire, le débit et la concentration ont été étudiés. L'effet de ces conditions de fonctionnement a été étudié selon un mode de filtration tangentiel avec une recirculation totale du permeat.

Les résultats montrent que les concentrations élevées et la température causent la baisse de la rétention des nitrates. Aussi, les résultats montrent que l'augmentation de la pression transmembranaire augmente l'élimination.

Cette étude prouve que l'élimination des nitrates présents dans l'eau, par osmose inverse est réalisable et efficace.

Afin de mieux comprendre le mécanisme de transfert de masse des membranes d'osmose inverse, une version simplifiée du modèle de Spiegler-Kedem- Katchalsky a été utilisée. Pour les deux sels utilisés, les résultats montrent que le modèle a bien été vérifié et nous a permis de conclure que le transfert de matière à travers la membrane suit un mécanisme diffusionnel.

*Références
Bibliographiques*



● — Références bibliographiques — ●

- [1] **I.R. WALTER, G.J. VAN DER MEER**, Mathematical modelling of NF and RO, in <http://www.gezondheidstechniek.tudelft.nl/meer.htm>.accesses in 2006
- [2] **C.D. ROCCA, V. BELGIORNO, S. MERIC**, Overview of in-situ applicable nitrate removal processes, *Desalination* 204 (2007) 46–62
- [3] **C. SU, R.W. PULS**, Nitrate reduction by zerovalent iron: effects of formate, oxalate, citrate, chloride, sulfate, borate, and phosphate, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 2715–2720
- [4] **H. SONTHEIMER and U. ROHMANN**, Grundwasserbelastung mit nitrat-Ursachen, Bedeutung, Lösungswege. *GWF – Wass. Abwass.* 125, 599-608
- [5] **T. J. SORG**, Nitrate removal from drinking water. Paper presented at EPA seminar in nitrates in groundwater, Kansas City, Mo, 3-4 October, 1979
- [6] **L.W. CANTER**, *Nitrates in Groundwater*. CRC Press, Boca Raton, 1997
- [7] **K.S. HAUGEN, M.J. SEMMENS and P.J. NOVAK**, A novel *in-situ* technology for the treatment of nitrate contaminated groundwater, *Water Res.*, 36 (2002) 3497–3506
- [8] **G. Qin, C.C.K. LIU, N.H. RICHMAN, J.E.T. MONCUR**, Aquaculture wastewater treatment and reuse by wind-driven reverse osmosis membrane technology: a pilot study on Coconut Island, Hawaii, *Aquacult. Eng.* 32 (2005) 365–378
- [9] **K.C. LEE, B.E. RITTMANN**, Applying a novel autohydrogenotrophic hollowfiber membrane biofilm reactor for denitrification of drinking water, *Water Res.* 36 (2002) 2040–2052
- [10] **F.T. AWADALLA, C. STRIEZ, K. LAMB**, Removal of ammonium and nitrate ions from mine effluents by membrane technology, *Separat. Sci. Technol.* 29 (1994) 483–495
- [11] **C. RATANATAMSKUL, T. URASE, K. YAMAMOTO**, Prediction of behavior in rejection of pollutants in ultra low pressure nanofiltration, *Water Sci. Technol.* 38 (1998) 453
- [12] **SANTE CANADA**, *Le nitrate et le nitrite. Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada*, (1992).

- [13] **NATIONAL RESEARCH COUNCIL**, *Nitrates and nitrite in drinking water*, National Academy of Science, (1995), p63.
- [14] **P. LEVALLOIS, D. PHANEUF**, la contamination de l'eau potable par les nitrates : analyse des risques à la santé, *Revue canadienne de santé publique*, 85(3) (1994), 192-196
- [15] **D. C. BOUCHARD, M. K. WILLIAMS, R. Y. SURAMPALLI**, Nitrate contamination of groundwater: sources and potential health effects. *J. AWWA*. **9** (1992) 85-90
- [16] **R.N. DAWSON, K.L. MURPHY**, factors affecting biological denitrification of waste water, 6th international Pollution Research Conference, 18-23 Juin (1972).
- [17] **GOVERNEMENT du QUEBEC**, Règlement sur la qualité de l'eau potable, L.R.Q., c. Q-2, r.18.1.1, (2001)
- [18] **SANTE CANADA**, Résumé des recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada (résumé préparé par le comité fédéral-provincial-territorial de l'hygiène du milieu et du travail), (2002).
- [19] **United States Environnement Protection Agency**, National primary drinking water regulations ; Final rule, In Federal Register Part II (40 CFR Parts 141, 142 and 143, January 1991), p. 3526-2597
- [20] **Organisation mondiale de la Santé**, Nitrates et nitrites, In Directives de qualité pour l'eau de boisson ; Volume 2 – Critères d'hygiène et documentation à l'appui Organisation mondiale de la Santé, Genève, (2000), pp. 324-336
- [21] **H. YAZID**, Dénitrification des eaux souterraines sur support, Thèse de Magister en Génie des Procédés, U.S.T.H.B.
- [22] **M.-A. TISSEAU**, Nitrates. IWSA, the blue pages, the IWSA information source on drinking water issues, IWSA, 1998
- [23] **E. J. BOUWER, P. B. CROWE**, Biological processes in drinking water treatment. *J. AWWA*. **9** (1988) 80-92
- [24] **L. D. BENEFIELD, C. W. RANDALL** In: Biological process design for wastewater treatment. Prentice-Hall Inc. NJ, (1980), pp 250
- [25] **W. G. ZUMFT**, Cell biology and molecular basis of denitrification. *Microb. And Mol. Biol. Rev.* 61 (1997) 533-616

- [26] **A. KAPOOR, T. VIRARAGHAVAN**, Nitrate removal from drinking water-Review. *J. Environ. Eng.* 123 (1997) 371-380
- [27] **H. GROSS, K. TREUTER**, Biological denitrification process with hydrogen-oxidizing bacteria for drinking water treatment. *Aqua.* 5 (1986) 288-290
- [28] **D. DRIES, J. LIESSENS, W. VERSTRATE, P. STEVENS, P. de VOS, J. de LEY**, Nitrate removal of drinking water by means of hydrogenotrophic denitrifiers in a polyurethane carrier reactor. *Water Supply.* 6 (1988) 181-192
- [29] **C. TROUVE, P. M. CHAZAL**, Autotrophic denitrification by *Thiobacillus denitrificans* with thiosulphate as sole energy source. Pilot scale experiments at low temperature. *Environmental Technology.* 20 (1999) 387-395
- [30] **R. AUDINOS, P. ISOARD**, *Glossaire des termes techniques des procédés à membrane*, Société française de filtration, 1986, 142 p.
- [31] **J. MALLEVIALLE, P.E. ODENDAAL, M.R. WIESNER**, *The emergence of membranes in water and waste water treatment*, In: *Water Treatment Membrane Process*, Chapitre 1, McGraw-Hill, 1996 10 p
- [32] **P. APTEL., C.A. BUCKLEY**, *Categories of membrane operations*, In: *Water Treatment Membrane Process*, Chapitre 2, McGraw-Hill, 1996, 24 p.
- [33] **R. CHEECHUM CHENG**, Effect of small halocarbons on reverse osmosis membrane performance, Thèse de doctorat, Génie civil, University of California, Los Angeles, 1990.
- [34] **A. P. TAMAS**, Étude comparée du colmatage en nanofiltration et en ultrafiltration d'eau de surface, Mémoire, Faculté des études supérieures de l'Université Laval QUÉBEC, OCTOBRE 2004
- [35] **MASAHIKO HIROSE, HIROKI ITO, YOSHIYASU KAMIYAMA**, Effect of skin layer structures on the flux behaviour of RO membranes, *Journal of membrane science*, 121 (1996) 209-215.
- [36] **E. KOLLER**, "séparation par membranes" Génie chimique, l'usine nouvelle, Edition Dunod Paris 2001.
- [37] **MATTHEUS F. A. GOOSEN, SHYAM S. SABLANI, SALHA S. AL-MASKARI, RASHID H. AL-BELUSHI, MARK WILF**, Effect of feed temperature on permeate flux and mass transfer coefficient in spiral- wound reverse osmosis systems, *Desalination*, 144 (2002) 367-372.

- [38] **A. MAUREL**, Techniques séparatives à membranes, Techniques de l'ingénieur, J2, J2790 (Tome 1) pp , 1993.
- [39] **P. AIMAR**, Filtration membranaire (OI, NF, UF): Mise en œuvre et performances, in Techniques de l'Ingénieur, p.p. 1-15.
- [40] **G. TCHOBANOGLIOUS, F. L. BURTON, H. D. STENSEL** « Wastewater engineering : Treatment and reuse ». Mc Graw-Hill, 4^{ème} édition, 2003.
- [41] **T. V. KNYAZKOVA, A.A. MAYNAROVICH** "Recognition of membrane fouling: testing of theoretical approaches with data on NF of salt solutions containing a low molecular weight surfactant as a foulant" Desalination 126 (1999) 161 – 169.
- [42] **J.S. VROUWENVELDER , J.W. N. M. KAPPELHOF, S. G. J. HEIJMAN, J. C. SCHIPPERS, D.VAN DER KOOIJ**, Tools for fouling diagnosis of NF and RO membranes and assessment of the fouling potential of feed water, Desalination, 157 (2003) 361-365.
- [43] **P. AIMAR, P. APTEL**, Membrane preparation, fouling emerging processes, fouling and process design, Récents progrès en génie des procédés, European Society of Membrane Science and Technology, (J. A. Howell, membrane application, Centre University of Bath).
- [44] **CLIFTON E. MELOAN**, Techniques in Analytical Chemistry "Chemical separations principles" Techniques and experiments "Osmosis and reverse osmosis", Kansas State University Manhattan, Kansas, A wiley interscience publication, INC 1999.
- [45] **G. DAUFIN, F. RENE, P. AIMAR**, Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire, Collection Sciences et techniques agroalimentaires, Edition Lavoisier 1998.
- [46] **A. RUSHTON, A. S. WARD, R. G. HOLDICH**, Solid- Liquid filtration and separation technology, Second completely revised edition,2000.
- [47] **E. M. V. HOEK, A. S. KIM, M. ELIMELECH**, Influence of cross flow membrane geometry and shear rate on colloidal fouling in reverse osmosis and nanofiltration separations, Environmental engineering science, Volume19, 2002 357-372.
- [48] **M. KHAYET, J.I. MENGUAL**, Effect of salt type on mass transfer in reverse osmosis thin film composite membranes, Desalination, 168 (2004) 383-390.

- [49] **C. GABELICH, T.I YUN, J.F. GREEN (MWD), I.H. SUFFET, W.R. CHEN (UCLA)**, Evaluation of precipitative fouling for Colorado River water desalination using reverse osmosis, Desalination and water Purification Research and Development Program, Décembre 2002, University of California, Los Angeles.
- [50] **J. P. BRUN**, Procédés de séparation par membranes, Transport Techniques membranaires, applications, URF de sciences et technologies, Paris VII, 1989.
- [51] **L.L. ZEMAN, A.L. ZYDNEY**, Microfiltration and Ultrafiltration - Principles and applications, *Marcel Dekker Inc.* (1996)
- [52] **R. RAUTENBACH, R. ALBRECHT**, Membrane Processes, *John Wiley & Sons* (1989).
- [53] **JUDD, S.J.B.** 2003. *Membranes for industrial wastewater recovery and re-use.* Oxford, UK : Elsevier.
- [54] **C. BOUCHARD, P. KOUADIO, D. ELLIS, M. RAHNI**, 2000. "Membrane processes and their applications in drinking water production". *Vecteur Environnement*. 33(4): 28-38. (In French)
- [55] **H. BUISSON, P. COTE, M. PRADERIE, H. PAILLARD**, 1998. "Use of immersed membranes for upgrading wastewater treatment plants". *Water Science and Technology*: 37(9): 89-95.
- [56] **T. STEPHENSON, S. JUDD, B. JEFFERSON, K. BRINDLE**. 2000. *Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment* . London, UK : IWA Publishing
- [57] **ZENON**. 2004. Membrane Bioreactor Process Overview. www.zenon.com/MBR. [En ligne]. (Page consultée le 17 janvier 2005)
- [58] **N. M. AL- BASTAKI, A. ABBAS**, Improving the permeate flux by unsteady operation of a RO desalination unit, *Desalination*, 123 (1999) 173-176.
- [59] **SHYAM S. SABLANI, MATTHEUS F. A. GOOSEN, RASHID AL BELUSHI, VASSILOS GERARDOS**, Influence of spacer thickness on permeate flux in spiral-wound seawater osmosis systems, *Desalination*, 146 (2002) 225-230
- [60] **K. JAMAL, M.A. KHAN, M.KAMIL**, Mathematical modeling of reverse osmosis systems, *Desalination*, 160, (2004) 29-42
- [61] **B. ESPINASSE**, Approche théorique et expérimentale de la filtration tangentielle de colloïdes : Flux critique et colmatage, Thèse de doctorat de l'université PAUL SABATIER, TOULOUSE III Spécialité : Génie des procédés, 2003

- [62] **S. S. SABLANI, M. F. A. GOOSENA, R AL-BELUSHI, M WILF**, Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review, *Desalination* 141 (2001) 269-289
- [63] **T. MOHAMMADI, M. KAZEMIMOGHADAM, M. SAADABADI**, Modeling of membrane fouling and flux decline in reverse osmosis during separation of oil in water emulsions, *Desalination*, 157 (2003) 369-375.
- [64] **S. LEE, R.M. LUEPTOW**, Experimental verification of a model for rotating reverse osmosis, *Desalination*, 146 (2002) 353-359.
- [65] **J. SCHWINGE, D.E. WILEY, D.F. FLETCHER**, A CFD study of unsteady flow in narrow spacer- filled channels for spiral- wound membrane modules, *Desalination*, 146 (2002) 195-201.
- [66] **P. AIMAR**, Mécanismes de transfert de matière en ultrafiltration, Thèse de doctorat d'état, Université Paul Sabatier Toulouse, 1987.
- [67] **IZUMI KUMAKIRI, TOSHINORI TSURU, SHIN- ICHI NAKAO, SHOUII KIMURA**, Reverse osmosis performance at high pressure with high water recovery, *Journal of chemical engineering of japan*, Vol 33, N° 3 (2000) 414-419.
- [68] **C. J. D. Fell** (1995). *Reverse Osmosis* in: *Membrane Separations Technology. Principles and applications*. Noble R. D., Stern S. A. New York, Elsevier: 113-142.
- [69] **C. SAGNE**, Etude des mécanismes de transfert de molécules organiques en osmose inverse : Application au recyclage des condensats issus de la concentration des vinasses de distillerie, Thèse Doctorat, Université de Montpellier II, 2008.
- [70] **S.A. KIM AND M. ELIMELECH**, (1998) « Concentration Polarization in Pressure-Driven Crossflow Membrane Filtration ». <http://www.yale.edu/env/elimelech/Conc-Polarization/sld001.htm>
- [71] **Z. AMJAD** (Ed.), 1993. *Reverse osmosis : Membrane Technology, Water Chemistry, and Industrial Applications*. Van Nostrand Reinhold, New York, New York
- [72] **F.L. FU and B.A. DEMPSEY**, (1998). "Modeling the Effect of Particule Siza ans Charge on the structure of the Filter Cake in Ultrafiltration". *Journal of Membarne Science*. 149, 221-240.
- [73] **R.W. BAKER**, (2004) *Membrane Technology and Applications*. 2nd Edition. J. Wiley & Sons, Toronto, ON

- [74] **DOW FILMTEC CORPORATION.** 1998. Factors Affecting RO Membrane Performance. Dow Filmtec Information Pamphlet
- [75] **J.M. DICKSON**, « Fundamental Aspects of Reverse Osmosis », in « Reverse Osmosis Technology: Application for High-Purity-Water Production », B.S. Parekh, Ed., Marcel Dekker, Inc., New York, NY (1988)
- [76] **J.M. DICKSON** et **H. MEHDIZADEH**, “Overview of Reverse Osmosis for Chemical Engineers. Part I: Fundamentals of Membrane Mass Transfer”, J. Eng. Islamic Rep. Iran, 1(4), 163-179 (1988).
- [77] **J. M. GOZALVEZ**, J. Lora, J. A. Mendoza, M. Sancho, Modelling of low- pressure reverse osmosis system with concentrate recirculation to obtain high recovery levels, Desalination, 144 (2002) 341-345.
- [78] **LUDMILA G. PEEVA** , **EMMA GIBBINS** , **SATINDER S. LUTHRA** , **LLOYD S. WHITE** , **ROUMIANA P. STATEVA** , **ANDREW G. LIVINGSTON**, Effect of concentration polarisation and osmotic pressure on flux in organic solvent nanofiltration, Journal of Membrane Science 236 (2004) 121–136.
- [79] **O. BRETTSCHEIDER**, **H. THIELERT**, **J. MAYER**, **G. WOZNY**, Optimisation of the ammonia- hydrogen sulphide circulation scrubbing process (AS- Process) using reverse osmosis membranes, Chisa 2000.
- [80] **SILVANA M. S. GHIU**, **ROBERT P. GARNAHAN**, **MARILYN BARGER**, Permeability of electrolytes through a flat RO membrane in a direct osmosis study, Desalination, 144 (2002) 387-392.
- [81] **E. ROTH** et al., Etude du colmatage de membranes d’osmose inverse utilisées pour la préparation des eaux de dialyse rénale, Rev. Sci. Eau 3 (1998) 109-427.
- [82] **J. BOHDZIEWICZ**, The application of reverse osmosis and nanofiltration to the removal of nitrates from groundwater, Desalination 121 (1999) 139-147.
- [83] **Y. –H. KIM** et al., Treatments of stainless steel wastewater containing a high concentration of nitrate using reverse osmosis and nanomembranes, Desalination 202 (2007) 286-292.
- [84] **X. CHAI**, Pilot scale membrane separation of electroplating waste water by reverse osmosis, Journal of Membrane Science 123 (1997) 235-242.
- [85] **M. MORESI** et al., Modeling of ammonium fumarate recovery from model solutions by nanofiltration and reverse osmosis, Journal of Membrane Science 209 (2002) 405–420.

- [86] **A. SANTAFE-MOROS**, Performance of commercial Nanofiltration membranes in the removal of nitrate ions, *Desalination* 185 (2005) 281-288.
- [87] **H. SAITÚA et al.**, Effect of operating conditions in removal of arsenic from water by nanofiltration membrane, *Desalination* 172 (2005) 173-180.
- [88] **X.-L. WANG et al.**, Experimental investigation on separation performance of nanofiltration membranes for inorganic electrolyte solutions, *Desalination* 145 (2002) 115-122.
- [89] **C. LABBEZ at al.**, Retention of mineral salts by a polyamide nanofiltration membrane, *Separation and purification Technology* 30 (2003) 47-55.
- [90] **M. BONNELLY**, Etude pilote d'affinage par la nanofiltration pour la production d'eau potable, Mémoire maître ès sciences (M. Sc.), Université Laval, 2005.
- [91] **C. MENJEAUD, M. PONTIE AND M. RUMEAU**, (1993), Mécanismes de transfert en osmose inverse, *Entropie*, 179, 13-29.
- [92] **L. PAUGAM, S. TAHA, J. CABON, N. GONDREXON, G. DORANGE**, Nanofiltration de solutions nitrates d'ammonium. Etude des paramètres influents, *Rev. Sci. Eau* 14/4 (2001) 511-523.
- [93] **R. HUANG, G. CHEN, M. SUN AND C. GAO**, (2008), Preparation and characterization of quaternized chitosan/poly(acrylonitrile) composite Nanofiltration membrane from anhydride mixture cross-linking, *Separation and Purification technology*, 58, 393-399.
- [94] **STEFANO LO PRESTI, MAURO MORESI**, Recovery of sodium gluconate from model solutions by reverse osmosis, *Journal of Food engineering*, 44(2000)109-117.
- [95] **M. PONTIE, H. DACH, J. LEPARC, M. HAFSI, A. LHASSANI**, Novel approach combining physico-chemical characterizations and mass transfer modelling of nanofiltration and low pressure reverse osmosis membranes for brackish water desalination intensification, *Desalination* 221(2008)174-191.
- [96] **M. PONTIE, A. LHASSANI, C.K. DIAWARA, A. ELANA, C. INNOCENT, D. AUREAU, M. RUMEAU, J.P. CROUE, H. BUISSON, P. HEMERY**, Seawater Nanofiltration for the elaboration of usable salty waters, *Desalination* 167 (2004) 347-355
- [97] **A.L. AHMAD, B.S. OOI, A.W. MOHAMMAD, J.P. CHOUDHOURY**, (2004), Development of a highly hydrophilic nanofiltration membrane for desalination and water treatment, *Desalination*, 168, 215-221.

- [98] **H. DACH**, Comparaison des opérations de nanofiltration et d'osmose inverse pour le dessalement sélectif des eaux saumâtres : de l'échelle du laboratoire au pilote industriel, Thèse Doctorat, Université d'Angers, 2008.
- [99] **S. SRIDHAR, A. KALE, A.A. KHAN** (2002). Reverse osmosis of edible vegetable oil industry effluent. *Journal of Membrane Science* 205 : 83-90
- [100] **R.A. DILTZ et al.**, Reverse osmosis processing of organic model 82 compounds and fermentation broths, *Bioresource technology* 98(2007) 686-695
- [101] **J.-H. AHN et al**, Reverse osmosis membrane treatment of acidic etchant wastewater: effect of neutralization and polyelectrolyte coating on nitrate removal. *Journal of Membrane Science* 330 (2008) 296-302
- [102] **P. PONTALIER**, Mechanisms for the selective rejection of solutes in nanofiltration membranes, *Separation and Purification Technology*, 12 (1997)
- [103] **N. THUAL**, Elimination des ions calcium par nanofiltration, Rapport de D.E.A présenté à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, 1995.
- [104] **S.H. LIN, C.R. YANG**. (2004). Chemical and physical pretreatment of chemical mechanical polishing wastewater from semiconductor fabrication. *Journal of Hazardous Materials B108* : 103-109.
- [105] **J. SCHAEPE, C. VANDECASTEELE, A.W. MOHAMMAD AND W.R. BOWEN**, (1999) Analysis of salt retention of nanofiltration membranes using the Donnan-Steric partitioning Pore Model, *Separation Science and Technology*., 34 , 3009.
- [106] **T. VAN GESTEL, C. VANDECASTEELE, A. BUEKENHOUDT, C. DOTREMONT, J. LUYTEN, R. LEYSEN, B. VAN DER BRUGGEN, AND G. MAES**, (2002), Salt retention in nanofiltration with multilayer ceramic TiO₂ membranes, *Journal of Membrane Science*, 209, 379-389
- [107] **XU Y. LEBRUN R.E.**, 1999. Investigation of the solute by charged nanofiltration membrane: effect of pH, ionic strength and solute type. *J. Membr. Sci.*, 158, 93-104.
- [108] **R. RAUTENBACH, A. GRÖSCHL**, 1990. Separation potential of nanofiltration membranes. *Desalination*, 77, 73-84.
- [109] **JESUS M. ARSUAGA et al.**, Temperature, pH and concentration effects on retention of organic pollutants across thin film composite nanofiltration membranes, *Desalination* 221 (2008) 253-258

- [110] **M. NILSSON** et al., Salt and temperature dependent permeability changes of a NF membrane, *Desalination* 199 (2006) 39-40
- [111] **NOEON PARK , BOKSOON KWONA, MINJEONG SUN, HYOWON AHN , CHUNGHWAN KIM, CHANGHO KWOAK , DONGJU LEE , SEONHA CHAE , HOON HYUNG , JAEWEON CHO**, Application of various membranes to remove NOM typically occurring in Korea with respect to DBP, AOC and transport parameters, *Desalination* 178 (2005) 161-169
- [112] **M. WILF**, The guidebook to membrane desalination technology, Balaban Desalination Publications, L'Aquila, 2007.
- [113] **A. SAGIV AND R. SEMIAT**, Analysis of parameters affecting boron permeation through reverse osmosis membranes, *J. Membr. Sci.*, 243 (2004) 79–87.
- [114] **H. HYUNG AND J.-H. KIM**, A mechanistic study on boron rejection by sea water reverse osmosis membranes, *J. Membr. Sci.*, 286 (2006) 269–278
- [115] **PHAN VU XUAN HUNG, SEUNG-HEE CHO, SEUNG-HYEON MOON**, Prediction of boron transport through seawater reverse osmosis membranes using solution–diffusion model, *Desalination* 247 (2009) 33–44
- [116] **A.H. BANNOUD**, Elimination de la dureté et des sulfates contenus dans les eaux par nanofiltration, *Desalination* 137 (2001) 133–139
- [117] **J. SHAEP, B. VAN DER BRUGGEN, S. UYTTERHOEVEN, R. CROUX, C. VANDECASTEELE, D. WILMS, E.V. VAN HOUTTE & F. VANLERBERGHE**, (1998). Removal of hardness from groundwater by nanofiltration. *Desalination*, 119, 295-302
- [118] **R. FERRARINI, A. VERSARI, S. GALASSI**, A preliminary comparaison between nanofiltration and reverse osmosis membranes for grape juice treatment, *Journal of Food Engineering* 50 (2001) 113-116
- [119] **T. BILSTAD** (1995). *Nitrogen separation from domestic wastewater by reverse osmosis*. *Journal of Membrane Science* 102: 93-102.
- [120] **S.S. MADAENI, S. KOOCHEKI**, Application of taguchi method in the optimization of wastewater treatment using spiral-wound reverse osmosis element, *Chemical Engineering Journal* 119 (2006) 37-44
- [121] **M. ARORA, R.C. MAHESHWARI, S.K. JAIN, A. GUPTA**, Use of membrane technology for potable water production, *Desalination* 170 (2004) 105-112

- [122] **E.R. CORNELISSEN, P. SIJBERS, H. VAN DEN BERKMORTEL, J. KONING, A. DE WIT, F. DE NIL, J.F. VAN IMPE** (2001). Reuse of leachate waste-water using MEMBIOR technology and reverse osmosis. *Membrane Technology* 2001 (136): 6-9.
- [123] **S. GHIZELLAOUI et al.**, Softening of Hamma drinking water by nanofiltration and by lime in the presence of heavy metals, *Desalination* 171 (2004) 133-138
- [124] **P. BATICLE, C. KIEFER, N. LAKHCHAF, A. LARBOT, O. LECLERC**, Salt filtration on gamma alumina nanofiltration membranes fired at two different temperatures, *J. Membrane Sci.* 135 (1997) 1
- [125] **W.R. BOWEN, A. W. MOHAMMAD, N. HILAL** Characterization of nanofiltration membranes for predictive purposes- use of salts, uncharged solutes and atomic force microscopy, *J. Membrane Sci.* 126 (1997) 91
- [126] **M. NYSTRÖM, L. KAIPA, S. LUQUE**, Fouling and retention of nanofiltration membranes, *J. Membrane Sci.* 98 (1995) 249
- [127] **L. PAUGAM, S. TAHA, J. CABON, G. DORANGE, P. JAOUEN, F. QUEMENEUR** , Mechanism of nitrate ions transfer in nanofiltration depending on pressure, pH, concentration and medium composition, *Journal of Membrane of Membrane Science* 231 (2004) 37-16.
- [128] **J.M.M. PEETERS, J.P. BOOM, M.H.V. MULDER AND H. STRATHMANN**, (1998), Retention measurements of nanofiltration membranes with electrolyte solutions, *Journal of Membrane Science*, 145, 199-209.
- [129] **D. SZANIAWSKA, H.G. SPENCER**, 1996. Solute-solute separation of binary-solute solutions using fired in place membranes. *Desalination*, 105, 21-24
- [130] **R. JEANTET, J.L. MAUBOIS**, 1995. Sélectivité de membranes de nanofiltration : effet du pH, de la nature et de la concentration des solutions. *Lait*, 75, 595-610
- [131] **A. ABOUZAIID, A. MOUZDAHIR, M. RUMEAU**, Etude de la rétention des sels monovalents et bivalents par nanofiltration, *C.R. Chimie* 6 (2003) 431-436
- [132] **J. SHAEP, B. VAN DER BRUGGEN, C. VANDECASTEELE, D. WILMS**, *Sep. Purif. Technol.* 22-23 (2001) 519
- [133] **A. MAUREL**, *Osmose inverse, Principe, technologie et application*, SEP/SEATN 94-111, 4^e édition, 1984
- [134] **J. SHAEP and C. VANDECASTEELE**, (2001), Evaluating the charge of nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 188,129-136.

- [135] **J.-H. AHN, K.G. SONG, H.Y. CHA AND I.T. YEOM**, Removal of ions in nickel electroplating rinse water using low-pressure nanofiltration, *desalination*, 122 (1999) 77-84
- [136] **M.D. AFONSO AND M.N. DEPINHOHO**, Transport of $MgSO_4$, $MgCl_2$ and Na_2SO_4 across an amphoteric nanofiltration, *J. Membr. Sci.*, 179 (2000) 137-154
- [137] **C. ALLEGRE, P. MOULIN, M. MAISSEU, F. CHARBIT** (2004). *Savings and re-use of salts and water present in dye house effluents*. *Desalination* 162: 13-22.
- [138] **R. MOLINARI, P. ARGURIO, L. ROMEO**, Studies on interactions between membranes (RO and NF) and pollutants (SiO_2 , NO_3^- , Mn^{++} and humic acid) in water, *Desalination* 138 (2001) 271-281
- [139] **N. BENFARES, S. TAHA, G. DORANGE**, Influence des conditions expérimentales sur l'élimination des ions zinciques par nanofiltration, *Récents Progrès en génie des procédés*, Numéro 92-2005
- [140] **T. CHAABANE**, Physico-chimie des interférences d'ions (bivalents) sur l'étude de transfert de matière dans le cas des traitements d'effluents industriels par nanofiltration, Thèse Doctorat
- [141] **L. PAUGAM, S. TAHA, J. CABON, G. DORANGE**, Elimination of nitrate ions in drinking waters by nanofiltration, *Desalination* 152 (2002) 271-274
- [142] **T. CHAABANE**, Modélisation du phénomène de transfert des ions (Ca^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}) à travers une membrane de nanofiltration, Thèse Magister, U.S.T.H.B., 2000
- [143] **N. AMERAOUI**, Contribution à l'étude du phénomène de polarisation de la concentration en nanofiltration –Aspect expérimental et numérique-, Thèse Magister, USTHB, 2005
- [144] **S. JAIN, S.K. GUPTA**, (2004), Analysis of modified surface force pore flow model with concentration polarization and comparison with Spiegler-Kedem model in reverse osmosis systems, *Journal of Membrane Science*, 232, 45-62.
- [145] **I. SUTZKOVER, D. HASSON, R. SEMIAT** (2000). Simple technique for measuring the concentration polarization level in a reverse osmosis system. *Desalination* 131: 117–127.
- [146] **C.K. DIAWARA, M. SIDY LÔ, M. RUMEAU, M., PONTIE AND O. SARR**, (2003), A phenomenological mass transfer approach in nanofiltration of halide ions for a selective defluorination of brackish drinking water, *Journal of Membrane Science*, 219, 103-112.

- [147] **J. GILRON, N. GARA AND O. KEDEM** (2001). Experimental analysis of negative salt rejection in nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.*, 185, 223-236.
- [148] **A. HAFIANE, D. LEMORDANT AND M. DHAHBI**, (2000), Removal of hexavalent chromium by nanofiltration, *Desalination*, 130, 305-312
- [149] **K.S. SPIEGLER, O. KEDEM**, (1966), Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis): criteria for efficient membrane, *Desalination*, 1, 311-326.
- [150] **A. Lhassani, M. Rumeau and D. Benjelloun**, (2000), Essai d'interprétation des mécanismes de transfert des sels en nanofiltration, *Tribune de l'eau*, N° 603–605, 100-107.
- [151] **M. PONTIE**, *La nanofiltration pour un dessalement sélectif*, 2008.

Annexes



1. DOSAGE DES NITRATES (METHODE AU SALICYLATE DE SODIUM)

Les dosages colorimétriques sont perturbés par la présence de matières en suspension dans l'eau. Il est donc préférable de filtrer les échantillons d'eau avant les mesures, si possible sur entonnoir de Büchner avec un filtre en microfibrilles de verre.

Matériels

- Colorimètre
- Le cas échéant, fiole de filtration de Büchner branchée sur une trompe à vide

Liste des produits

- Nitrate de potassium (KNO_3)
- Salicylate de sodium
- Chloroforme
- Hydroxyde de sodium en pastilles (NaOH)
- Acide sulfurique
- Tartrate double de sodium et de potassium (sel de Seignette)
- Eau distillée
- Acide chlorhydrique à 5%

Préparations des dosages

Pour éviter toute contamination, il est recommandé de rincer la verrerie et les pipettes à l'acide chlorhydrique à 5 % puis à l'eau distillée.

Solution stock de nitrate de potassium (50 mg.L^{-1} d'ions nitrates)

Dissoudre 0,0815 g de nitrate de potassium anhydre dans 990 mL d'eau distillée, ajouter 1 mL de chloroforme (conservateur) et compléter à 1 litre avec de l'eau distillée.

Solution d'hydroxyde de sodium et de tartrate double de sodium et de potassium

Dissoudre progressivement 40 g de soude et 6 g de tartrate double de sodium et de potassium dans 100 mL d'eau distillée.

Attention : la dissolution de l'hydroxyde de sodium dans l'eau dégage beaucoup de chaleur. D'autre part, la quantité dissoute en fait une solution extrêmement corrosive.

Solution de salicylate de sodium à 0,5 % (à préparer extemporanément)

Dissoudre 0,5 g de salicylate de sodium dans 100 mL d'eau distillée

Etablissement de la droite étalon

Dans une série de flacons de 60 mL, introduire successivement :

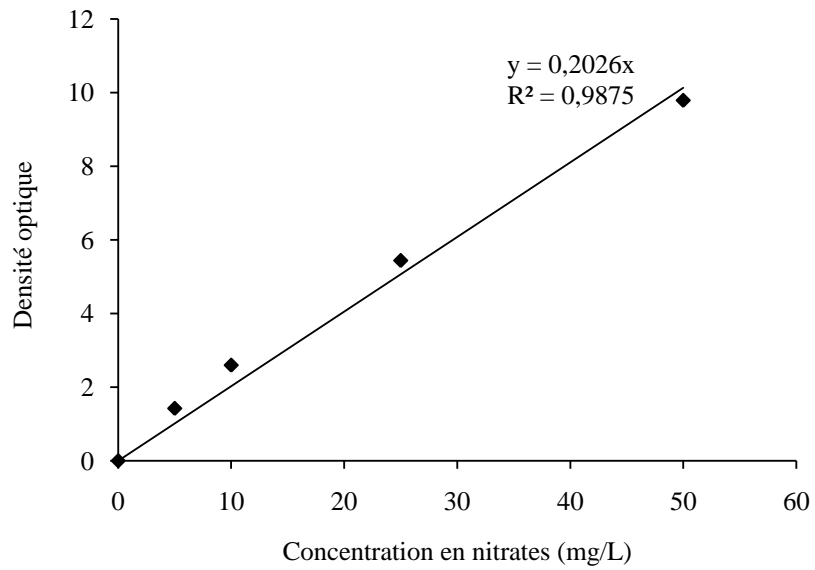
Numéro des flacons	T	I	II	III	IV	V
Solution stock de nitrate de potassium à 50 mg/L d'ions nitrates (mL)	0	2	4	6	8	10
Eau distillée (mL)	10	8	6	4	2	0
Solution de salicylate de sodium (mL)	1	1	1	1	1	1
Concentration en ions nitrates en mg/L	0	10	20	30	40	50

Evaporer chaque flacon à sec au bain-marie ou dans une étuve portée à 75-80 °C (ne pas surchauffer, ni chauffer trop longtemps). - Laisser refroidir. - Reprendre le résidu par 2 mL d'acide sulfurique concentré en ayant soin de l'humecter complètement. Attendre 10 minutes. - Ajouter 15 mL d'eau distillée puis 15 ml de la solution d'hydroxyde de sodium et de tartrate double de sodium et de potassium qui développe la couleur jaune. - Mesurer l'absorbance de chaque échantillon au colorimètre (longueur d'onde : 415 nm) et construire le graphique représentant l'absorbance en fonction de la concentration en nitrates ($A = f$ [nitrates])

Dosage dans l'échantillon

Introduire 10 mL d'eau à analyser dans un récipient de 60 mL (pour des teneurs en nitrate supérieures à 50 mg.L⁻¹, opérer une dilution). - Alcaliniser faiblement avec la solution d'hydroxyde de sodium. - Ajouter 1 mL de solution de salicylate de sodium puis poursuivre le dosage comme pour la procédure d'étalonnage à partir du point 2. - Effectuer la lecture au colorimètre (longueur d'onde : 415 nm). - Déterminer graphiquement la concentration en nitrates dans l'échantillon à partir de la droite d'étalonnage.

2. COURBE D'ETALONNAGE DES NITRATES (KNO₃)



3. COURBE D'ETALONNAGE DES NITRATES (Cu(NO₃)₂·3H₂O)

