

ملخص

بلغت كميات الفوسفات في مياه الصرف الحضري و الصناعي في منطقة عنابة مستوى جد حساس حيث يتجاوز غالبا الحد المسموح به. الطلب المتزايد على استخدام الفوسفات جعل منها موردا طبيعيا نادرا لذلك أصبح من الضروري إستخلاص هذه المواد من مياه الصرف. مقابل طرق المعالجة التقليدية تقدم تقنية النانوترشيح بديلا مهما في هذا السياق يندرج عمل هذه الأ طروحة للمساهمة في فهم أفضل لآليات إنتقال الفوسفات عبر غشاء مشحون من فئة نانو ماكس-50. تبحث الدراسة الحالية في القدرة الإنتقائية لمسك أيونات الأرتوفوسفات H_2PO_4^- و HPO_4^{2-} و PO_4^{3-} في محاليل تخليقية من خلال هذا الغشاء. الجزء الأول من هذا البحث هو إستعراض للتراكم المعرفي الحالي للتقنيات الأغشية و نماذج النقل فضلا عن إشكاليات تفرغ مياه الصرف المحملة بالفوسفات بصفة عامة و الصناعية بصفة خاصة في الوسط الطبيعي. يستعرض الجزء الثاني من هذه الدراسة الجهاز التجريبي مع تشخيص نظامي للغشاء المستخدم في تجارب الترشيح و أثار مصفوفة العوامل التجريبية على الإنتقائية. النتائج المستخلصة تبين أن الغشاء مشحون سلبيا اعتبارا من $\text{pH} < 5$ مع نصف قطر مسامي قدره 0.45 nm و قابلية نفوذ هيدروليكية تساوي $24.6 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}$. قيم نسب مسك أيونات الفوسفات تتراوح من 93 % لأيونات H_2PO_4^- و 98 % لأيونات HPO_4^{2-} . نسب مسك أيونات الفوسفات و خاصة أحادية التكافؤ لها علاقة بالعوامل الكيميائية (التراكيز الإبتدائية، القوة الأيونية و الأس الهيدروجيني) والعوامل الفيزيائية (الضغط المطبق علي الغشاء). في الجزء الثالث نطبق نماذج النقل لسبيجلر - كادم التي تعتمد على ترموديناميك التحولات الغير عكوسة . نتائج النمذجة عبارة عن مقارنة للقيم التجريبية. تحليل نتائج النموذج المستعمل يؤدي إلي تقييم معاملات النقل لأيونات الأرتوفوسفات علي غرار معامل الإنعكاس (σ) و قابلية نفوذ المذاب (Ps)

الكلمات المفتاحية: أغشية مشحونة ; النانو ترشيح ; الفوسفات ; آليات الإنتقال ; نموذج سبيجلر-كادم.

Abstract

The levels of phosphates in urban and industrial wastewater in the Annaba region have reached a very alarming level and too often exceed the accepted standard. The increasing demand for the use of phosphates is that it becomes a scarce natural resource. For this the recovery of these species of water is essential. Against conventional methods of treatment, nanofiltration could present an interesting alternative. It is in this context that we conducted our thesis work to contribute to a better understanding of the mechanisms of transport of phosphate through a charged membrane of type Nanomax-50. Indeed the present study examines the potential of selective retention of orthophosphate anions H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} and PO_4^{3-} in synthetic solutions through this membrane. The first part of this research is a review of literature on the current understanding of membrane techniques and models of transport as well as issues of discharges sewage phosphates in general and industrial in particular in the natural environment. The second part of this study presents the experimental device with a systematic characterization of the membrane used in our testing of filtration and the effects of the experimental matrix on the selectivity of the membrane. The results obtained shows that the membrane is negatively charged for $\text{pH} > 5$, its pore radius is around 0.45 nm and its hydraulic permeability is $24.6 \cdot 10^{-12} \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$. The retentions of orthophosphate anions are in the order of 93% for H_2PO_4^- and 98% for HPO_4^{2-} . The rejection of orthophosphate anions, particularly the monovalent species, depend on the chemical parameters (feed concentration, ionic strength, and pH) and physical (transmembrane pressure). The third part applies and confronts Spiegler-Kedem transfer models and derivatives based on the Thermodynamics of irreversible processes. Modelling results are adjusted to the experimental values. The data were analyzed using the model and the transport parameters of orthophosphate anions, i.e., the reflection coefficient (σ) and solute permeability (P_s) have been determined.

Keywords: Charged membranes, Nanofiltration, Phosphates, Transfer mechanisms, Spiegler-Kedem model.

Résumé

Les teneurs en phosphates dans les eaux résiduaires urbaines et industrielles dans la région d'Annaba ont atteint un niveau très préoccupant et dépassent trop souvent la norme admise. D'un autre côté, la demande croissante de l'utilisation des phosphates fait que celle-ci devient une ressource naturelle rare. Pour cela, la récupération de ces espèces des eaux de rejet s'avère indispensable. Face aux méthodes de traitements conventionnelles, la nanofiltration pourrait présenter une alternative intéressante. C'est dans ce contexte que nous avons mené notre travail de thèse pour contribuer à une meilleure compréhension des mécanismes de transport des phosphates à travers une membrane chargée de type Nanomax-50. En effet, la présente étude examine le potentiel de rétention sélective des anions orthophosphates H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} et PO_4^{3-} dans des solutions synthétiques par cette membrane. La première partie de cette recherche est une revue de littérature sur les connaissances actuelles des techniques membranaires et les modèles de transport ainsi que les problématiques des eaux de rejets chargées en phosphates en général et industriels en particulier en milieu naturel. La deuxième partie de cette étude présente le dispositif expérimental avec une caractérisation systématique de la membrane utilisée dans nos essais de filtration et les effets de la matrice expérimentale sur la sélectivité de la membrane. Les résultats obtenus montrent que la membrane est chargée négativement aux $\text{pH} > 5$, avec un rayon de pore de l'ordre de 0.45 nm et une perméabilité hydraulique de l'ordre de $24.6 \cdot 10^{-12} \text{m.s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$. Les valeurs des taux de rejet des anions orthophosphates sont de l'ordre de 93 % pour H_2PO_4^- et 98% pour HPO_4^{2-} . Les taux de rejet des anions orthophosphates et en particulier les monovalents dépendent des paramètres chimiques (concentration, force ionique, pH) et physiques (pression transmembranaire). La troisième partie applique et confronte les modèles de transfert de Spiegler-Kedem et dérivés basés sur la thermodynamique des processus irréversibles. Les résultats de modélisation ont été ajustés aux valeurs expérimentales et les paramètres de transports des anions orthophosphates, c.-à-d le coefficient de réflexion σ et la perméabilité du soluté P_s , ont donc pu être déterminés.

Mots-clés: Membranes chargées, Nanofiltration, phosphates, mécanismes de transfert, modèle de Spiegler-Kedem.

Liste des Tableaux

Tableau I-1 : Nom, abréviations et formule chimique de différents polymères constitutifs de membranes organiques.....	8
Tableau I-2 : Nom, abréviations et formule chimique de différents solvants utilisés dans les collodions.....	9
Tableau I-3 : Procédés concurrents aux différentes techniques membranaires.....	18
Tableau I-4 : Abattements de l'acide orthophosphorique H_3PO_4 en nanofiltration en fonction de sa concentration par différentes membranes.....	37
Tableau II.1 : Comparatif des avantages et des inconvénients entre les méthodes du phosphore par voie biologique et par voie physico-chimique.....	46
Tableau III-1 : Données du fournisseur sur la membrane Nanomax-50.....	58
Tableau III-2 : Caractéristiques des ions étudiés.....	61
Tableau III-3 : La masse molaire M_w , rayon de stokes r_s et coefficient de diffusion D des anions étudiés.....	62
Tableau III-4 : Epaisseurs des différentes couches constituant la membrane Nanomax-50.....	69
Tableau III-5 : Caractéristiques des sucres (r_s calculés à partir de la relation de Stokes-Einstein.....	73
Tableau III-6 : Evaluation de σ par le modèle de Spiegler et Kedem pour les deux solutés neutres.....	74

Tableau IV-1: Valeurs des taux de rétention des solutions des sels d'orthophosphate NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4 à une pression de 6 bar pour plusieurs concentrations.....	86
Tableau IV-2: Valeurs des taux de rétention des solutions de NaH_2PO_4 et NaCl lorsque NaCl est ajouté à une solution de NaH_2PO_4 100 mg $(\text{PO}_4^{3-})\cdot\text{L}^{-1}$ à une pression de 6 bar.....	98
Tableau IV-3: Valeurs des taux de rétention des solutions de NaH_2PO_4 et NaCl lorsque NaCl est ajouté à une solution de Na_2HPO_4 100 mg $(\text{PO}_4^{3-})\cdot\text{L}^{-1}$ à une pression de 6 bar.....	98
Tableau V-1: Evaluation du coefficient de réflexion σ et la perméabilité spécifique P_s par le modèle de Spiegler et Kedem pour les deux solutés neutres.....	112
Tableau V-2 : Evaluation du coefficient de réflexion σ et la perméabilité spécifique P_s par le modèle de Spiegler et Kedem pour les sels: Na_2SO_4 , NaCl , CaCl_2	115
Tableau V-3 : Evaluation du coefficient de réflexion σ et la perméabilité spécifique P_s par le modèle de Spiegler et Kedem pour les sels: NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 ($C_0=20$ ppm).....	118
Tableau V-4 : Evaluation du coefficient de réflexion σ et la perméabilité spécifique P_s par le modèle de Spiegler et Kedem pour les sels: NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 ($C_0=100$ ppm).....	119
Tableau V-5 : Evaluation du coefficient de réflexion σ et la perméabilité spécifique P_s par le modèle de Spiegler et Kedem pour les sels: NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 ($C_0=1000$ ppm).....	121
Tableau V-6 : Evaluation du coefficient de réflexion σ et la perméabilité spécifique P_s par le modèle de Spiegler et Kedem pour les sels: NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4	125

Tableau V-7 : Evaluation du coefficient de réflexion σ et la perméabilité spécifique Ps par le modèle de Spiegler et Kedem pour les sels NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 en présence de NaCl130

Liste des Figures

Figure I-1 : Procédé de séparation membranaire tangentiel.....	5
Figure I-2 : Schéma d'une membrane organique plane et asymétrique.....	6
Figure I-3 : Flux de perméat de l'eau en fonction de la pression transmembranaire.....	12
Figure I-4 : Domaines d'applications des différentes techniques à membranes.....	18
Figure I-5 : Schéma de la filtration frontale.....	19
Figure I-6 : Schéma de la filtration tangentielle.....	20
Figure I-7 : Schéma du module plan Ray-Flow X 100 (Orelis).....	21
Figure I-8 : Schéma du module spiral.....	22
Figure I-9 : Module tubulaire.....	22
Figure I-10 : Module fibres creuses.....	23
Figure I-11 : Représentation des phénomènes de transport dans le rétentat et au travers de la membrane. C_m , C_p et C_o représentent respectivement la concentration en soluté au niveau de la membrane, au sein de la solution d'alimentation et dans le perméat.....	25
Figure I-12 : Mécanisme de transfert à travers une membrane de nanofiltration chargée négativement en milieu aqueux.....	28
Figure I-13 : Représentation schématique du phénomène de polarisation de concentration.....	31

Figure II-1: Diagramme de prédominance des différentes formes de l'acide orthophosphorique en fonction du pH en solutions aqueuses.....	40
Figure II-2: Carte de localisation des points de rejets et des stations de prélèvements.....	49
Figure II-3: Concentration en orthophosphates(en mg l ⁻¹) des Eaux résiduaires industrielle de Fertial-Annaba à différentes stations de prélèvement de février 2007 à janvier 2008.....	54
Figure III-1: Photographie du pilote de nanofiltration Millipore Proscale.....	56
Figure III.2: Schéma synoptique du pilote de nanofiltration.....	57
Figure III-3 : Photographie de la membrane Nanomax-50.....	58
Figure III-4: Structure du support mécanique de la membrane Nanomax-50.....	59
Figure III-5 : Structure de la couche active de la membrane Nanomax-50.....	59
Figure III-6 : Photographie de la chaîne de chromatographie ionique (DIONEX).....	65
Figure III-7 : Evolution du flux de l'eau en fonction de la pression.....	68
Figure III-8 : Photographies de la coupe transversale de la membrane Nanomax-50 à deux agrandissements.1 cm = 45 µm et 1 cm = 13 µm.....	70
Figure III-9 : Photographie de la vue superficielle de la couche active de la membrane Nanomax-50.....	71
Figure III-10 : Evolution du taux de rétention du glucose et du saccharose en fonction du flux volumique. Les lignes représentent l'ajustement du modèle de Spiegler et Kedem aux valeurs expérimentales.....	73

Figure III-11 : Récapitulatif des différentes étapes suivies dans la détermination de la taille de pore d'une membrane selon la méthode proposée par Shaep et al.(1998).....	74
Figure III-12 : Evolution du taux de rétention des sels Na_2SO_4 , NaCl et CaCl_2 en fonction du flux volumique à pH (5.5-6.5).....	77
Figure IV-1 : Effet de trois débits de recirculation (200, 300 et 400 L.h^{-1}) sur le taux de rétention d'une solution de Na_2HPO_4 (100 $\text{mg}(\text{PO}_4^{3-}).\text{L}^{-1}$).....	80
Figure IV-2 : Effet de trois débits de recirculation (200, 300 et 400 L.h^{-1}) sur le taux de rétention d'une solution de NaH_2PO_4 (100 $\text{mg}(\text{PO}_4^{3-}).\text{L}^{-1}$).....	81
Figure. IV-3 : Effet de trois débits de recirculation (200, 300 et 400 L.h^{-1}) sur le flux du perméat d'une solution de NaH_2PO_4 (100 $\text{mg}(\text{PO}_4^{3-}).\text{L}^{-1}$).....	82
Figure. IV-4 : Effet de trois débits de recirculation (200, 300 et 400 L.h^{-1}) sur le flux du perméat d'une solution de Na_2HPO_4 (100 $\text{mg}(\text{PO}_4^{3-}).\text{L}^{-1}$).....	82
Figure. IV-5 : Taux de rétention des anions phosphates H_2PO_4^- à différentes concentrations. Effet de la pression.....	84
Figure. IV-6 : Taux de rétention des anions phosphates HPO_4^{2-} à différentes concentrations. Effet de la pression.....	84
Figure.V-7 : Représentation schématique de quelques forces expliquant l'influence de la pression sur la rétention d'un sel de phosphate par la membrane Nanomax-50.....	85
Figure.IV-8 : Effet de la concentration sur la rétention des orthophosphates.....	85
Figure.IV-9 : Variation du taux de rétention des ions H_2PO_4^- en fonction de la pression pour trois concentrations différentes en PO_4^{3-}	87

Figure.IV-10: Variation du taux de rétention des ions HPO_4^{2-} en fonction de la pression pour trois concentrations différentes en PO_4^{3-}	87
Figure. IV-11: Représentation schématique du phénomène d'écrantage qui explique l'influence de la concentration sur la rétention d'un sel de phosphate par la membrane Nanomax-50.....	88
Figure.IV-12: Taux de rétention des anions orthophosphates H_2PO_4^- . Effet de la force ionique.....	89
Figure.IV-13: Taux de rétention des anions orthophosphates HPO_4^{2-} . Effet de la force ionique.....	90
Figure.IV-14: Taux de rétention des anions orthophosphates H_2PO_4^- en fonction de flux. Effet de la force ionique.....	90
Figure. IV-15 : Taux de rétention des anions orthophosphates HPO_4^{2-} en fonction de flux. Effet de la force ionique.....	91
Figure. IV-16: Evolution du taux de rétention des phosphates sur le diagramme de prédominance des espèces. Effet de pH.....	92
Figure. IV-17: Taux de rétention des différentes espèces de phosphates en fonction de pH.....	93
Figure. IV-18: Effet de la pression sur les taux de rétention de Cl^- et H_2PO_4^- à une concentration en masse de Cl^- inférieure à celle de PO_4^{3-} pour un pH = 5.5.....	96
Figure IV-19: Effet de la pression sur les taux de rétention de Cl^- et H_2PO_4^- à une concentration en masse de Cl^- égale à celle de PO_4^{3-} pour un pH = 5.5.....	97

Figure. IV-20: Effet de la pression sur les taux de rétention de Cl^- et H_2PO_4^- à une concentration en masse de Cl^- supérieure à celle de PO_4^{3-} pour un $\text{pH} = 5.5$	97
Figure. IV-21: Effet de la pression et de la concentration sur le taux de rétention des solutions de NaCl pour le système $[\text{NaCl}, \text{NaH}_2\text{PO}_4]$ à $\text{pH} = 5.5$	98
Figure. IV-22: Effet de la pression sur les taux de rétention de Cl^- et HPO_4^{2-} à une concentration en masse de Cl^- inférieure à celle de PO_4^{3-} pour un $\text{pH} = 8.5$	99
Figure. IV-23: Effet de la pression sur les taux de rétention de Cl^- et HPO_4^{2-} à une concentration en masse de Cl^- égale à celle de PO_4^{3-} pour un $\text{pH} = 8.5$	99
Figure. IV-24: Effet de la pression sur les taux de rétention de Cl^- et HPO_4^{2-} à une concentration en masse de Cl^- supérieure à celle de PO_4^{3-} pour un $\text{pH} = 8.5$	100
Figure. IV-25: Effet de la pression et de la concentration sur le taux de rétention des solutions de NaCl pour le système $[\text{NaCl}, \text{Na}_2\text{HPO}_4]$ à $\text{pH} = 8.5$	100
Figure IV-26: Diagramme de prédominance des différentes formes de l'acide Orthophosphorique en fonction du pH en solution aqueuses.....	102
Figure. IV-27: Taux de rétention des différentes espèces d'orthophosphates et chlorures dans une solution mixte en fonction de pH	104
Figure. IV-28: Evolution du flux de perméat en fonction du pH d'une solution modèle mixte d'orthophosphates et de chlorures.....	105
Figure V-1 bis: Evolution du taux de rétention du glucose et du saccharose en fonction du flux volumique. Les lignes représentent l'ajustement du modèle de Spiegler et Kedem aux valeurs expérimentales.....	112

Figure V-2 : Simulation de la rétention des sels (Na_2SO_4 , NaCl , CaCl_2) par le modèle de Spiegler et Kedem.....	114
Figure V-3 : Evolution du taux de rétention des sels Na_2SO_4 , NaCl et CaCl_2 en fonction du flux volumique à pH (5.5-6.5). Les lignes représentent l'ajustement du modèle de Spiegler et Kedem aux valeurs expérimentales.....	115
Figure V-4 : Simulation de la rétention des sels (NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4) par le modèle de Spiegler et Kedem ($C_0=20$ ppm).....	117
Figure V-5 : Taux de rétention des sels NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4 par la membrane Nanomax-50 ($C_0=20$ ppm). Les lignes représentent l'ajustement du modèle de Spiegler et Kedem aux valeurs expérimentales.....	117
Figure V-6 : Simulation de la rétention des sels (NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4) par le modèle de Spiegler et Kedem ($C_0=100$ ppm).....	118
Figure V-7 : Taux de rétention des sels NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4 par la membrane Nanomax-50 ($C_0=100$ ppm). Les lignes représentent l'ajustement du modèle de Spiegler et Kedem aux valeurs expérimentales.....	119
Figure V-8 : Simulation de la rétention des sels (NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4) par le modèle de Spiegler et Kedem ($C_0=1000$ ppm).....	120
Figure V-9 : Taux de rétention des sels NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4 par la membrane Nanomax-50 ($C_0=1000$ ppm). Les lignes représentent l'ajustement du modèle de Spiegler et Kedem aux valeurs expérimentales.....	121
Figure V-10 : Simulation de la rétention du sel NaH_2PO_4 par le modèle de Spiegler et Kedem. Effet de la concentration.....	123
Figure V-11 : Effet de la concentration sur le taux de rétention du sel NaH_2PO_4 par la membrane Nanomax-50. Les lignes représentent l'ajustement du modèle de Spiegler et Kedem aux valeurs expérimentales.....	123

Figure V-12 : Simulation de la rétention du sel Na_2HPO_4 par le modèle de Spiegler et Kedem. Effet de la concentration.....	124
Figure V-13 : Effet de la concentration sur le taux de rétention du sel Na_2HPO_4 par la membrane Nanomax-50. Les lignes représentent l'ajustement du modèle de Spiegler et Kedem aux valeurs expérimentales.....	124
Figure V-14 : Simulation de la rétention du sel NaH_2PO_4 par le modèle de Spiegler et Kedem. Effet de la force ionique.....	126
Figure V-15 : Effet de la force ionique sur le taux de rétention du sel NaH_2PO_4 par la membrane Nanomax-50. Les lignes représentent l'ajustement du modèle de Spiegler et Kedem aux valeurs expérimentales.....	127
Figure V-16 : Simulation de la rétention du sel Na_2HPO_4 par le modèle de Spiegler et Kedem.Effet de la force ionique.....	128
Figure V-17 : Effet de la force ionique sur le taux de rétention du sel Na_2HPO_4 par la membrane Nanomax-50. Les lignes représentent l'ajustement du modèle de Spiegler et Kedem aux valeurs expérimentales.....	129

Liste des abréviations

C_m	concentration en soluté à la surface de la membrane	(mol.L^{-1})
C_p	concentration en soluté dans le perméat	(mol.L^{-1})
C_o	concentration en soluté dans la solution d'alimentation	(mol.L^{-1})
$C_{\text{rét}}$	concentration en soluté dans le rétentat	(mol.L^{-1})
C_s	concentration en soluté dans la membrane	(mol.L^{-1})
F_i	forces associées à l'espèce i	(—)
F_j	forces non associées à l'espèce i	(—)
J_i	flux molaire de l'ion i	$(\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1})$
J_s	flux molaire du soluté	$(\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1})$
J_v	flux volumique du solvant	$(\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1})$
J_w	flux volumique du solvant pur	$(\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{s}^{-1})$
I	force ionique	(mol.L^{-1})
L_p	perméabilité hydraulique de la membrane	$(\text{m.s}^{-1}.\text{Pa}^{-1})$
L_{ij}	coefficient phénoménologique entre le flux du soluté de type i et la force exercée par j	$(\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1})$
ΔP	différence de pression	(Pa)
p	pression	(Pa)
\bar{P}	Perméabilité locale du soluté	$(\text{m}^2.\text{s}^{-1})$
P_s	perméabilité du soluté ($P = \frac{\bar{P}}{\Delta x}$)	(m.s^{-1})
pI	point isoélectrique	(—)
r_s	rayon de Stokes du soluté	(m)
r_p	rayon de pores de la membrane	(m)
R	constante des gaz parfaits (8,314)	$(\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$
R_f	Résistance hydraulique de colmatage	(m^{-1})
R_h	Résistance hydraulique de la membrane	(m^{-1})
R_m	Résistance hydraulique de la membrane	(m^{-1})
R_{rev}	Résistance hydraulique du colmatage réversible	(m^{-1})
R_{irrev}	Résistance hydraulique de colmatage irréversible	(m^{-1})
R^2	coefficient de corrélation	(—)

T	température absolue	(K)
t	temps	(s)
Δt	intervalle de temps	(s)
TR	taux de rejet observé	(—)
ΔV	volume de solution prélevée	(m ³)
x	variable de distance	(m)
Δx	épaisseur de la membrane	(m)
CI	carbone inorganique	(—)
COT	carbone organique total	(—)
COD	carbone organique dissous	(—)
DCO	demande chimique en oxygène	(—)
MWCO	seuil de coupure de la membrane	(g mol ⁻¹)
PES	polyéthersulfone	(—)
PVP	polyvinylpyrrolidone	(—)
PTM	pression transmembranaire	(Pa)
UF	ultrafiltration	(—)
MF	microfiltration	(—)
NF	nanofiltration	(—)
OI	osmose inverse	(—)
MEB-EDX	Microscope électronique à balayage - Energy Dispersive Xray	(—)
$\Delta \pi$	Différence de pression osmotique	(Pa)
μ	viscosité dynamique	(Pa.s)
σ	Coefficient de réflexion	(—)

TABLES DES MATIERES

ملخص.....	i
ABSTRACT.....	ii
RESUME.....	iii
LISTE DES TABLEAUX.....	iv
LISTE DES FIGURES.....	vii
LISTE DES ABREVIATIONS.....	xiv
INTRODUCTION GENERALE ET PROBLEMATIQUE DE RECHERCHE	1
CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.	
I.1 INTRODUCTION	4
<i>I.2 Généralités sur les membranes</i>	4
<i>I.2.1 Définition de la membrane</i>	4
<i>I.2.2 Classification des membranes</i>	5
<i>I.2.2.1 Les membranes minérales</i>	5
<i>I.2.2.2 Les membranes organiques</i>	6
<i>I.2.3 Caractéristiques des membranes</i>	9
<i>I.2.3.1 Grandeurs caractéristiques de filtration</i>	9
<i>a) Pression transmembranaire : PTM</i>	9
<i>b) Flux et perméabilité</i>	10
<i>c) Flux de perméat J_v et grandeurs associées</i>	10
<i>d) Perméabilité hydraulique de la membrane : L_p</i>	10
<i>e) Résistance membranaire et colmatage</i>	12
<i>f) Résistance hydraulique de la membrane : R_m</i>	13
<i>g) Rétention (Rét) - Transmission (Tr) du soluté</i>	13
<i>h) Seuil de coupure (MWCO)</i>	14

<i>I.2.4 Domaines de filtration des procédés membranaires à gradient de pression.....</i>	14
<i>I.2.4.1 Microfiltration (MF).....</i>	15
<i>I.2.4.2 Ultrafiltration (UF).....</i>	15
<i>I.2.4.3 Nanofiltration (NF).....</i>	16
<i>I.2.4.4 Osmose inverse (OI).....</i>	17
<i>I.2.5 Mise en oeuvre des membranes.....</i>	19
<i>I.2.5.1 Écoulement frontal.....</i>	19
<i>I.2.5.2 Écoulement tangentiel.....</i>	19
<i>I.2.6 Configuration des modules et mise en forme des membranes.....</i>	20
<i>I.2.6.1 Module plan.....</i>	20
<i>I.2.6.2 Module spiral.....</i>	21
<i>I.2.6.3 Modules tubulaires.....</i>	22
<i>I.2.6.4 Modules fibres creuses.....</i>	23
<i>I.2.7 Les mécanismes de transfert de matière en nanofiltration.....</i>	24
<i>I.2.7.1 Transport de matière et sélectivité.....</i>	24
a) <i>Mécanismes de transport.....</i>	24
b) <i>Transfert du solvant et des solutés.....</i>	25
<i>Transfert du solvant.....</i>	25
<i>Transfert du soluté.....</i>	26
<i>I.2.7.2 Mécanismes de sélectivité.....</i>	26
a) <i>L'effet d'exclusion stérique.....</i>	26
b) <i>L'effet de charge.....</i>	27
c) <i>L'effet mixte.....</i>	29
<i>I.2.8 Phénomènes limitant le transport de matière.....</i>	30
<i>I.2.8.1 Facteurs limitant le flux de perméat en nanofiltration.....</i>	30
a) <i>Phénomène de polarisation de concentration.....</i>	30
b) <i>Phénomène de colmatage.....</i>	32
<i>I.3 Influence de la matrice expérimentale sur la sélectivité des membranes de nanofiltration...</i>	33
<i>I.4 La modélisation phénoménologique et le transport dans les membranes de nanofiltration</i>	34
<i>I.4.1 Historique de la modélisation phénoménologique.....</i>	35
<i>I.5 Nanofiltration des orthophosphates et point isoélectrique.....</i>	36
I.6 CONCLUSION.....	37

CHAPITRE II : ETAT DES LIEUX ET PREVENTION DE LA CONTAMINATION PAR LES PHOSPHATES DES EAUX NATURELLES DE LA REGION D'ANNABA.

II.1 INTRODUCTION.....	39
<i>II.2 Origine et effets de l'impact environnemental d'un apport</i>	
<i>Excessif des phosphates dans le milieu naturel.....</i>	39
<i>II.3 Traitements d'élimination des phosphates.....</i>	41
<i>II.3.1 La déphosphatation physico-chimique.....</i>	42
<i>II.3.1.1 Procédés classiques : Précipitation/décantation et/ou</i>	42
<i>coagulation-floculation/filtration</i>	
<i>II.3.1.2 L'adsorption.....</i>	43
<i>II.3.2 La déphosphatation biologique.....</i>	44
<i>II.4 Travaux antérieurs récents sur l'évaluation de la quantité de phosphates</i>	
<i>rejetés sans traitement dans les eaux littorales de la région d'Annaba.....</i>	46
<i>II.5 Caractérisation physico-chimique du rejet de Ferial.....</i>	47
<i>II.5.1 Les paramètres physico-chimiques.....</i>	48
<i>II.5.2 Les indicateurs de la pollution organique.....</i>	48
<i>II.5.3 Les nutriments.....</i>	48
<i>II.5.4 Echantillonnage des rejets.....</i>	48
<i>II.5.5 Méthodes d'analyse.....</i>	49
<i>II.5.6 Typologie des sources de pollution.....</i>	50
 <i>II.6 Compilation analytique et statistique.....</i>	 50
 II.7 CONCLUSION.....	 52

CHAPITRE III : MISE AU POINT DE L'ETUDE EXPERIMENTALE ET CARACTERISATION DE LA MEMBRANE NANOMAX-50.

III.1 INTRODUCTION.....	55
<i>III.2 Matériels et méthodes.....</i>	<i>55</i>
<i>III.2.1 Pilote de filtration tangentielle.....</i>	<i>55</i>
<i>III.2.2 Membrane.....</i>	<i>57</i>
<i>III.2.3 Démarche expérimentale.....</i>	<i>59</i>
<i>III.2.4 Reproductibilité et incertitude des résultats.....</i>	<i>60</i>
<i>III.2.5 Protocole opératoire.....</i>	<i>61</i>
<i>III.2.5.1 Préparation des solutions.....</i>	<i>61</i>
<i>III.2.5.2 Méthodes physico-chimiques d'analyses.....</i>	<i>62</i>
<i>a) Mesure de pH.....</i>	<i>62</i>
<i>b) La conductimétrie.....</i>	<i>62</i>
<i>c) Analyse au MEB-EDX.....</i>	<i>63</i>
<i>d) Chromatographie ionique.....</i>	<i>63</i>
<i>e) COT mètre.....</i>	<i>66</i>
<i>III.3 Caractérisation de la membrane Nanomax-50.....</i>	<i>67</i>
<i>III.3.1 Perméabilité de la membrane Nanomax-50.....</i>	<i>67</i>
<i>III.3.2 Caractérisation par Microscopie électronique à balayage.....</i>	<i>68</i>
<i>III.3.3 Evaluation de la taille de pore.....</i>	<i>72</i>
<i>III.3.4 Détermination du Potentiel d'Ionisation P_i.....</i>	<i>75</i>
<i>III.3.5 Evaluation de la rétention des sels Na_2SO_4, $NaCl$, $CaCl_2$.....</i>	<i>76</i>
III.4 CONCLUSION.....	78

CHAPITRE IV : NANOFILTRATION TANGENTIELLE DES ORTHOPHOSPHATES. EFFET DE LA MATRICE EXPERIMENTALE.

IV.1 INTRODUCTION	79
<i>IV.2 Nanofiltration des orthophosphates dans des Solutions modèles simples</i>	79
<i>IV.2.1 Influence du débit de recirculation / la vitesse d'écoulement tangentiel</i>	79
<i>IV.2.2 Effet de la pression</i>	83
<i>IV.2.3 Effet de la concentration</i>	85
<i>IV.2.4 Effet de la force ionique</i>	88
<i>IV.2.5 Effet de pH</i>	91
<i>IV.3 Nanofiltration des orthophosphates dans des mélanges complexes</i>	93
<i>IV.3.1 Réention des orthophosphates en mélanges ternaires</i>	93
<i>IV.3.1.1 Solutions modèles mixtes</i>	94
<i>a) Effet de la composition ionique</i>	94
<i>b) Effet de pH</i>	101
IV.4 CONCLUSION	105

**CHAPITRE V : MODELISATION PHENOMENOLOGIQUE DU TRANSFERT
DES ORTHOPHOSPHATES A TRAVERS LA MEMBRANE NANOMAX-50.**

V.1 INTRODUCTION.....	107
<i>V.2 Détermination des paramètres du modèle de Spiegler et Kedem.....</i>	<i>107</i>
<i>V.3 Estimation des Paramètres et simulation de flux de perméat et le taux de rejet.....</i>	<i>110</i>
<i>V.4 Simulation de la rétention des solutés neutres (Saccharose et glucose).....</i> <i>par le modèle de Spiegler et Kedem</i>	<i>111</i>
<i>V.5 Simulation de la rétention des sels (Na_2SO_4, $NaCl$, $CaCl_2$).....</i> <i>par le modèle de Spiegler et Kedem</i>	<i>113</i>
<i>V.6 Simulation de la rétention des sels (NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4).....</i> <i>par le modèle de Spiegler et Kedem. Effet de charge</i>	<i>116</i>
<i>V.7 Simulation de la rétention des sels NaH_2PO_4 et Na_2HPO_4.....</i> <i>par le modèle de Spiegler et Kedem. Effet de la concentration</i>	<i>122</i>
<i>V.8 Simulation de la rétention du sel NaH_2PO_4.....</i> <i>par le modèle de Spiegler et Kedem. Effet de la force ionique</i>	<i>125</i>
<i>V.9 Principaux résultats.....</i>	<i>131</i>
V.10 CONCLUSION.....	133
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	134
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	138