

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

**ÉCOLE DOCTORALE
SCIENCES POUR L'INGÉNIEUR GEOSCIENCES ARCHITECTURE (SPIGA)**

Année 2012

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

**Etude des mécanismes de consolidation et
d'abrasion du dépôt à l'interface
membrane/suspension dans le cas d'une filtration
tangentielle de milieux complexes**

THÈSE DE DOCTORAT
Discipline : Sciences pour l'Ingénieur
Spécialité : Génie des Procédés

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Hanh NGUYEN THI

Le 02 Mars 2012, devant le jury ci-dessous

Président : Patrick LEGENTILHOMME, Professeur, Université de Nantes
Rapporteurs : Nordine MOUHAB, Professeur, Université de Rouen
Ridha MOSRATI, Professeur, Université de Caen
Examineurs : Pascal JAOUEN, Professeur, Université de Nantes
Lydie PAUGAM, Maître de Conférences, Université de Rennes 1
Anthony MASSE, Maître de Conférences, Université de Nantes
François RESCHE, Professeur émérite, Université de Nantes, invité

*Directeurs de thèse : Pascal Jaouen et Patrick Legentilhomme
Co-encadrant : Anthony Massé*

ED :

REMERCIEMENTS

Les travaux qui font l'objet de cette thèse ont été effectués au sein du Laboratoire Génie des Procédés – Environnement - Agroalimentaire (GEPEA) à l'université de Nantes. Au terme de ces quatre ans de recherche, je souhaite adresser dans ces quelques mots, mes remerciements à tous celles et ceux qui ont participé, de près de loin, dans cette aventure des membranes.

Je tiens tout d'abord à remercier au Professeur Jack Legrand (directeur du GEPEA) pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je remercie et j'exprime ma profonde reconnaissance aux Professeurs Pascal Jaouen et Patrick Legentilhomme pour m'avoir encadré, fait partager leurs connaissances et pour leurs conseils, leurs soutiens durant la thèse.

Je remercie ensuite très sincèrement à Anthony Massé d'avoir suivi avec d'intérêt mon travail. Ses conseils précieux, sa disponibilité, ses encouragements, ses nombreuses corrections et son soutien immense aux moments les plus difficiles durant la thèse ont contribué largement à la réalisation de ce travail.

Je tiens également à remercier tout les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail de thèse et plus particulièrement professeurs Nordine Mouhab et Ridha Mosrati pour avoir accepté d'en être les rapporteurs.

Je remercie et j'exprime ma profonde gratitude au Professeur François Resche pour m'avoir donné l'opportunité de faire les études et la recherche en France ainsi que sa gentillesse.

Je tiens également à remercier la Ville de Danang – Vietnam pour son soutien financier durant cette thèse.

Je remercie tous le personnel permanent au GEPEA et CRTT pour leur sympathie, leur aide et en particulier : Nour-Eddine, Jean-Luc, Emmanuel, Hélène, Guillaume, Agnès, Laurette, Carole et Joycelyne.

Un remerciement particulier à Maryse pour son aide technique, sa disponibilité, son soutien durant mes années de thèse.

Un grand merci à mes amis avec qui j'ai partagé tous les bons moments depuis mon arrivée en France et qui m'ont toujours soutenu: Jean- Baptiste, François, Benjamin, Julie, Hosni, Pierre Emmanuel.

J'adresse aussi mes remerciements aux amis vietnamiens de m'avoir soutenu durant ma thèse en France : Duy, Tuấn, Hải, Tiến, Hương, Luận, Phương, Lan Anh, Liên, Vũ, Mme Nhật et sa famille. Je garderai à jamais les moments agréables et le souvenir de notre amitié

Enfin, je tiens à exprimer toute ma gratitude à ma famille pour son indéfectible soutien tout au long de ces années.

RESUME

Le travail porte sur l'étude des performances hydrauliques, énergétiques et de rétention d'unités d'ultrafiltration d'eau de mer reconstituée à partir de sel gris. Les unités de laboratoire (surface membranaire égale à 0,38 m²) étaient équipées de membranes fibres creuses en polysulfone de seuil de coupure égal à 100 kDa.

Au cours de cette étude, l'influence de (i) divers paramètres opératoires (la PTM, les fréquences des rétrolavages, la durée des rétrolavages, les modes d'aération (continu ou intermittent), les débits d'aération), (ii) caractéristiques morphologiques et physico-chimiques des microparticules ajoutées ou non à la charge initiale, sur le colmatage des membranes et les performances globales ont été étudiées lors des ultrafiltrations frontales et tangentielles.

Il a été montré que lors de l'ultrafiltration frontale d'eau de mer (sans ajout de particules), l'augmentation de la PTM induit une augmentation de la consommation énergétique, contrairement à l'ultrafiltration tangentielle où la consommation énergétique atteint la valeur minimale à la PTM de 0,4 bar. L'ultrafiltration frontale engendre une consommation énergétique spécifique plus faible que l'ultrafiltration tangentielle. Le colmatage membranaire est plus important dans le cas d'ultrafiltration frontale sans rétrolavage ni bullage comparativement à l'ultrafiltration avec rétrolavage (quelles que soient les durées et fréquences). Cependant, la consommation énergétique spécifique est la plus faible dans ce cas (16Wh.m⁻³).

L'ultrafiltration frontale et tangentielle avec ou sans ajout de bentonite ou kieselguhr dans l'eau de mer a montré que deux phénomènes pouvaient agir sur les performances hydrauliques et la rétention de matière organique : l'abrasion de la surface de la membrane et l'adsorption de la matière organique. Le taux de rétention du carbone organique total est d'environ 80% quel que soit: le mode d'ultrafiltration (frontal ou tangentiel), la concentration de particules ajoutée et la vitesse de recirculation dans le cas d'une filtration tangentielle. Le taux de rétention du carbone organique dissous (COD) est plus élevé en filtration tangentielle et l'ajout de bentonite ou de kieselguhr (jusqu'à 1 g.L⁻¹) entraîne une diminution de la rétention du COD.

Mots clés : ultrafiltration, membrane fibres creuses, rétrolavage, eau naturelle salée, filtration tangentielle, mécanisme de colmatage.

ABSTRACT

The present work investigates the hydraulic, energetic and removal performance of ultrafiltration (UF) units in filtration of reconstituted seawater from non-refined sea salt. Laboratory units were equipped with 100 kDa polysulfone hollow fiber membranes (membrane surface equal to 0,38 m²) and operated in two modes, dead-end and tangential.

The influence of (i) various operating parameters (TMP, backwash (BW) frequency, BW duration, filtration modes (continuous or intermittent), aeration flow rate), (ii) morphological and physico-chemical characteristics of added or no added microparticles to the initial charge on membrane fouling and overall performance were studied. It was shown that, an increase of TMP induces an increase of energy consumption in the case of dead-end UF of seawater (no added particles) contrary to cross-flow UF for which optimum energy consumption is located around 0,4 bar. The specific energy consumption during dead-end UF was always lower than for tangential mode. In dead-end UF without backwashing nor bubbling, membrane fouling is more important than for UF with backwashing (regardless to frequencies and durations). However the lowest specific energy consumption (16 Wh.m⁻³) was observed in these operating conditions.

Dead-end and tangential UF of seawater with or without addition of bentonite and kieselguhr showed that two phenomena could act on the hydraulic performances and organic matter removal: abrasion of the membrane surface and adsorption of organic matter. The removal rate of total organic carbon is about 80% regardless to the UF mode (dead-end or tangential), the suspended solid concentration and the recirculation velocity in the case of tangential filtration. Dissolved organic carbon (DOC) removal was better for tangential UF. Bentonite or kieselguhr addition (up to 1g.L⁻¹) induced a decrease of DOC removal.

Keywords: ultrafiltration, hollow-fibre membrane, tangential filtration, backwash, natural salted water, fouling mechanism.

SOMMAIRE

SOMMAIRE	3
LISTE DES TABLEAUX	7
LISTE DES FIGURES	8
INTRODUCTION	11
BIBLIOGRAPHIE	17
I. 1.Filtration par membranes - généralités	19
I.1.1 Principe	19
I.1.2. Classification des techniques membranaires à gradient de pression.....	20
I.1.3. Configurations de membrane	21
I.1.4. Modes de fonctionnement	24
I.1.5. Applications des procédés membranaires	26
I.2. Phénomènes de transport dans les milieux poreux	28
I.2.1. Loi de Darcy	28
I.2.2. Polarisation de concentration	30
I.2.3. Phénomènes de colmatage	31
I.2.3.1 Dépôt de matière en surface.....	32
I.2.3.2 Blocage des pores	32
I.2.3.3 Adsorption.....	33
I.2.4. Colmatage par le dépôt de particules	36
I.2.4.1. Croissance et structure des dépôts	36
I.2.4.2. Influence des paramètres opératoires sur la croissance et la structure du dépôt.....	37
I.2.4.2.1.Influence de la pression, de la vitesse de recirculation et de la concentration d'alimentation.....	37
I.2.4.3.2. Influence des propriétés des particules	38
I.2.5 Modèles de colmatage.....	41
I.2.5.1. Modèle des résistances hydrauliques en série.....	41
I.2.5.2. Modèle du colmatage particulaire en filtration frontale.....	42
I.2.6. Indices de colmatage	43
I.2.6.1. SDI (Silt Density Index)	44
I.2.6.2. MFI (Modified Fouling Index)	45
I.2.6.3. MFI-UF (Modified Fouling Index by using ultrafiltration membrane).....	46
I.2.7. Notion de flux critique	48

I.3. Lutte contre le colmatage	51
I.3.1. Méthodes physiques et chimiques	52
I.3.2. Méthodes hydrodynamiques	53
I.3.2.1. Procédés préventifs	53
I.3.2.2. Procédés curatifs	53
I.3.2.2.1. Rétrolavage	53
I.3.2.2.2. Lavage chimique	56
I.4 Composition de l'eau de mer	57
I.4.1. Espèces inorganiques	57
I.4.1.1. Eléments majeurs	57
I.4.1.1. Eléments nutritifs	59
I.4.1.2. Eléments inorganiques traces	60
I.4.2. Matières organiques	60
I.4.2.1. Matières organiques particulaires MOP	61
I.4.2.1.1. Phytoplancton	61
I.4.2.1.2. Agrégation biologique	62
I.4.2.2. Matières organiques dissoutes	62
I.4.2.2.1. Production et disparition de MOD (Matière Organique Dissoute)	62
I.4.2.2.2. Nature de la MOD	65
MATERIEL ET METHODES	67
II.1 Dispositifs expérimentaux	69
II.1.1. Pilote à membrane immergée (PMI)	69
II.1.2. Pilote de filtration tangentielle UF20	70
II.1.3. Les membranes et modules membranaires	71
II.2. Méthodes analytiques utilisées	71
II.2.1. pH, température	71
II.2.2. Conductivité	72
II.2.3. Turbidité	72
II.2.4. Matières en suspension (MES)	72
II.2.5. Granulométrie	72
II.2.6. Mesure du carbone organique total et du carbone organique dissous	72
II.2.7. Spectrophotométrie d'absorbance UV	73
II.2.8. Caractérisation du colmatage d'une eau avant et après la filtration par le Silt Density Index (SDI)	73

II.2.9. Autopsie membranaire – Analyse en microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l’EDS.....	74
II.3. Caractéristiques de l’eau à traiter	74
II.4. Caractéristiques des particules éventuellement ajoutées dans l’eau de mer reconstituée	77
II.4.1. Préparation de la solution mère	78
II.4.2. Répartition granulométrique des particules utilisées.....	78
II.5. Procédure de filtration.....	80
II.6. Calcul de la consommation énergétique spécifique.....	81
II.6.1. Cas de la filtration frontale avec le pilote à membrane immergée	81
II.6.2. Cas de la filtration tangentielle avec le pilote UF20.....	83
RESULTATS ET DISCUSSIONS	84
III. Influence des paramètres opératoires sur les performances de l’UF en lien avec la consommation énergétique spécifique.....	86
III.1. Avant-propos	86
III.2. Résumé	86
III.3. Introduction	88
III.4. Material and methods	90
III.4.1. Experimental set-up.....	90
III.4.2. Salted suspension characteristics	92
III.4.3. Energy consumption calculation	92
III.4.3.1. Tangential ultrafiltration	93
III.4.3.2. Dead-end ultrafiltration	94
III.5. Results and discussion.....	95
III.5.1. Tangential and dead-end ultrafiltration without bubbling or backwash: permeate flux and specific energy consumption	95
III.5.2. Dead-end ultrafiltration	97
III.5.2.1. Backwashes effect on permeate flux and specific energy consumption	97
III.5.2.1.1 Influence of backwash duration	97
III.5.2.1.2 Influence of backwash frequency.....	99
III.5.2.2 Air bubbling effect on permeate flux and energy consumption.....	100
III.6. Conclusions	104
IV. Etude du rôle des particules initialement présentes ou ajoutées dans l’eau de mer lors de l’ultrafiltration de milieux complexes salés.	105

IV.1. Avant propos	105
IV.2. Résumé.....	105
IV.3. Introduction	107
IV.4. Material and methods.....	110
IV.4.1. Experimental set up.....	110
IV.4.2 Characteristics of salted water suspensions	111
IV.4.3 Particle characterisation	112
IV.4.4 Analytical methods	113
IV.5. Results and discussions	113
IV.5.1 Hydraulic performances	113
IV.5.2 Organic matter rejection rate.....	118
IV.6. Conclusion	123
CONCLUSION GENERALE	124
NOMENCLATURE	131
REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUES	136
ANNEXE	158

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Comparaison des différentes configurations des modules de filtration	23
Tableau 2 : Effet de la forme des particules sur la résistance spécifique du dépôt.....	40
Tableau 3 : Lois de filtration en mode frontal établies par Hermia	43
Tableau 4 : Concentration des principales espèces présentes dans une eau de mer de salinité 35000 mg.kg ⁻¹	58
Tableau 5 : Concentration des principaux éléments inorganiques traces dans l'eau de mer..	60
Tableau 6 : Valeurs caractéristiques des COD, NOD et POD dans l'eau de mer.....	65
Tableau 7 : Composition moléculaire de la MOD de l'eau de mer	66
Tableau 8 : Caractéristiques des modules utilisés	71
Tableau 9 : Caractéristiques de l'eau de mer reconstituée	76
Tableau 10 : Caractéristiques physico-chimiques des particules utilisées.....	78
Tableau 11 : Reconstituted suspension characteristics	92
Tableau 12 : Characteristics and operating conditions of studied membrane.....	110
Tableau 13 : Feed suspension characteristics.....	111
Tableau 14 : Mean particle diameters in demineralized water and non-settled seawater	112

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Distribution du marché mondial des membranes dans les divers domaines d'application en 2004 (The McIlvaine Company, 2004)	13
Figure 2 : Principe d'une séparation par membrane.....	19
Figure 3 : Séparation des constituants en fonction de la taille et de la PTM appliquée.....	20
Figure 4 : Module spiralé	22
Figure 5 : Module à fibres creuses avec alimentation côté calandre (gauche) et côté fibres (droite) (Remigy et Desclaux, 2007).....	23
Figure 6 : Schéma de principe de la filtration frontale et de la filtration tangentielle.....	24
Figure 7 : Opérations à pression constante (à gauche) et à flux constant (à droite).....	26
Figure 8 : Evolution du flux de perméat en fonction de la PTM pour un fluide pur et pour un fluide réel.....	299
Figure 9 : Phénomène de polarisation de concentration.....	30
Figure 10 : Schéma des différents mécanismes de colmatage	32
Figure 11 : Formes et surfaces spécifiques associées.....	40
Figure 13 : Schéma des équilibres entre les différents mécanismes entrant en jeu dans une filtration.....	49
Figure 14 : Mesure du flux critique par échelons de pression (Espinasse et al., 2002)	51
Figure 15 : Méthodes pour lutter contre le colmatage.....	52
Figure 16 : Schéma représentatif des procédés de filtration et de rétrolavage.....	54
Figure 17 : Représentation schématique des cycles de filtration/RL	54
Figure 18 : Influence de la PTM de RL sur le flux restauré et la consommation d'eau (a) et sur le flux net produit (b) ($t = \text{durée de RL } P_b/P_f = P_r/P_f$)	55
Figure 19 : Schéma représentatif du cycle de la MOD dans les systèmes marins	64
Figure 20 : Représentation schématique du pilote PMI	69
Figure 21 : Représentation schématique du pilote UF20	70
Figure 22 : Courbe d'étalonnage de la conductivité en fonction de la concentration en gros sel de Guérande.....	75
Figure 23 : Distribution de tailles des particules en nombre et en volume dans l'eau de mer reconstituée.....	77
Figure 24 : Distribution de taille des particules de bentonite en nombre et en volume	79
Figure 25 : Distribution de taille des particules de kieselguhr en nombre et en volume	79

Figure 26. Images MEB des particules de kieselguhr aux différents grossissements (x1000 à gauche, x 22000 à droite)	80
Figure 27. Image MEB des particules de bentonite grossissement 1000.....	80
Figure 28: Scheme of experimental tangential (a) and dead-end (b) filtration pilot plant.....	91
Figure 29: Scheme of tangential UF pilot plant used for energy consumption calculations...	93
Figure 30: Steady state permeate flux (◆,◇) and energy consumption (■,□) during dead-end (hollow spots) and tangential (full spots) ultrafiltration. Experiments without bubbling or backwashes.....	96
Figure 31: Net steady state permeate flux (white spots) and pumping (dotted spots), bubbling (hatched spots) and total (full spots) specific energy consumption versus backwash time. Dead-end UF at 0.4 bar, backwash frequency equal to 15 minutes, air bubbling flow rate equal to $1.00 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$	98
Figure 32: Net steady state permeate flux (white spots) and pumping (dotted spots), bubbling (hatched spots) and total (full spots) specific energy consumption versus backwash frequency. Dead-end UF at 0.4 bar, backwash time equal to 30 seconds, air bubbling flow-rate equal to $1.00 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$	99
Figure 33: Net steady state permeate flux (white spots) and pumping (dotted spots), bubbling (hatched spots) and total (full spots) specific energy consumption versus type of bubbling (continuous, sequenced (only during backwash), and without bubbling). Dead-end UF at 0.4 bar, backwash time and frequency equal to 30 seconds and 15 minutes respectively, air bubbling flow rate equal to $1.00 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$	100
Figure 34: Evolution of permeate flux during dead-end UF at 0.4 bar (Backwash time and frequency equal to 30 seconds and 15 minutes respectively, air bubbling flow rate equal to $1.00 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ for continuous, and sequenced (only during backwash) bubbling).....	101
Figure 35: Evolution of permeate flux during dead-end ultrafiltration at 0.4 bar with backwash (BW- frequency and duration equal to 15 minutes and 30 seconds respectively) or without backwash (No BW) for different aeration flux (F) ranged from 0 to $1.00 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$	103
Figure 36: Scheme of experimental tangential (a) and dead-end (b) ultrafiltration pilot plants	110
Figure 37: Scanning Electron Microscopy images of bentonite (left) and kieselguhr (right) particles (1000 magnification).	112

Figure 38: Variation of normalized permeate flux during dead-end (hollow spots) and tangential (full spots) ultrafiltration of settled ($\blacktriangle, \triangle$) and non-settled (\blacklozenge, \lozenge) reconstituted suspensions.....	113
Figure 39: Effect of added particles on pseudo-stabilized normalized permeate flux at different suspended solid concentrations for dead-end (hollow spots) and tangential (full spots) ultrafiltration of settled (S-SW) and non-settled seawater (NS-SW)	115
Figure 40: Effect of added particles on pseudo-stabilized normalized permeate flux at different suspended solid concentrations for dead-end (hollow spots) and tangential (full spots) ultrafiltration of demineralized water suspensions (DW).....	116
Figure 41: Effect of tangential velocity on pseudo-stabilized normalized permeate flux during the tangential ultrafiltration at 0.4 bar of non-settled seawater alone (\blacklozenge) and non-settled seawater with bentonite (\blacksquare) in order to obtain a suspended solid concentration equal to 1g.L^{-1}	118
Figure 42: Effect of added particles on the total organic carbon (TOC) removal for the dead-end (hollow spots) and tangential (full spots) ultrafiltration of non-settled seawater (NS-SW).	119
Figure 43: Effect of added particles on the dissolved organic carbon (DOC) removal for the dead-end (hollow spots) and tangential (full spots) ultrafiltration of non-settled seawater (NS-SW).....	120
Figure 44: DOC removal after 3 hours of magnetic mixing of suspensions prepared with non-settled seawater (NS-SW) and bentonite or kieselguhr in a beaker. The initial suspended solid concentrations in each case are equal to 1.13 g.L^{-1} . The DOC concentration of non-settled seawater is equal to 1.96 mg.L^{-1}	121
Figure 45: Effect of tangential velocity on the removal of Total Organic Carbon (full spot) and Dissolved Organic Carbon (hollow spot) during the tangential ultrafiltration at 0.4 bar of seawater alone (\blacklozenge, \lozenge) and seawater with bentonite (\blacksquare, \square) in order to obtain a suspended solid concentration equal to 1g.L^{-1}	122

INTRODUCTION

La croissance démographique, l'urbanisation, l'intensification de l'agriculture et l'industrialisation à grande échelle ont suscité au niveau mondial des problèmes tant de quantité que de qualité de l'eau. L'Organisation des Nations Unies estime que 700 millions de personnes, vivant dans 43 pays, souffrent de pénurie d'eau (UNDP, 2006). De plus, même lorsque l'eau est disponible, les installations sanitaires font souvent défaut dans de nombreuses grandes villes, privant ainsi 1,4 milliard d'êtres humains, soit 20 % de la population mondiale, d'une alimentation en eau salubre. Ce chiffre pourrait atteindre 60% d'ici l'an 2050. Des solutions doivent être mises en place pour enrayer cette crise annoncée.

Dans ce contexte, les procédés membranaires font partie des nouvelles avancées technologiques qui peuvent jouer un rôle important dans les filières de potabilisation des eaux. Ils permettent de produire une eau d'une grande qualité destinée à la consommation humaine, à l'industrie et aux collectivités. L'utilisation des techniques membranaires connaît ainsi une croissance rapide en raison de la multiplication des domaines d'applications. La figure ci-dessous représente la distribution du marché mondial des membranes en 2004. Ce marché a atteint plus de 6,46 milliards de dollars dont environ 40% pour le traitement des eaux. Dans ce domaine, 15,4% concernent la potabilisation des eaux de surface ou des eaux souterraines, 4,3% le traitement des eaux usées et 20,4% le dessalement de l'eau de mer.

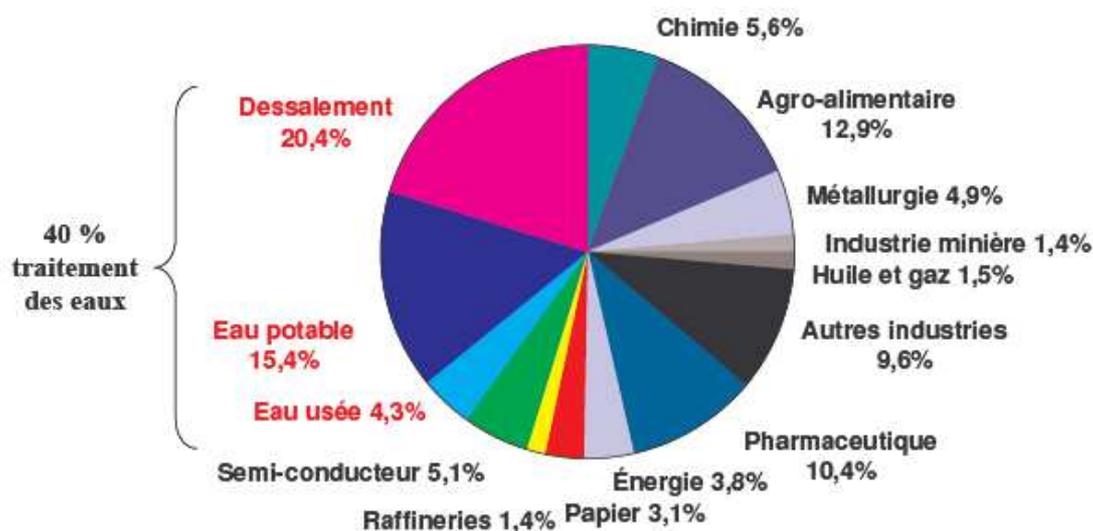


Figure 1. Distribution du marché mondial des membranes dans les divers domaines d'application en 2004 (The McIlvaine Company, 2004)

D'après le rapport réalisé par Freedonia Group (2011), la croissance du marché des membranes est estimée à environ 9% par an sur la période 2010-2015 pour atteindre 19,5 milliards de dollars à cette échéance.

Le besoin en eau potable de qualité et les normes concernant les micro-organismes résistant aux oxydants rendent indispensable l'utilisation de membranes d'ultrafiltration (UF) et de microfiltration (MF) dans le domaine de la potabilisation. En 2006, la capacité mondiale de production d'eau potable pour l'ensemble des stations de potabilisation par membranes de MF/UF a atteint environ 8 millions de m³/jour (Furukawa, 2008).

Dans le domaine du traitement des eaux usées, les techniques membranaires permettent un recyclage ou une réutilisation de l'eau. Ces procédés peuvent être utilisés seuls ou couplés avec une réaction biologique. En outre, face aux besoins croissants en eau des populations, la réutilisation des eaux usées devient une autre manière de répondre de cette demande. Les eaux recyclées peuvent être utilisées pour plusieurs applications telles que l'irrigation agricole, la recharge de nappes souterraines, l'arrosage des parcs publics, des espaces verts, des terrains de sport et des golfs ou la protection incendie.

Enfin, le dessalement de l'eau de mer apparaît comme une alternative séduisante à la pénurie d'eau car l'eau de mer représente 97% de l'eau de la planète et constitue une réserve inépuisable d'eau. Face aux procédés conventionnels de distillation, les avantages de l'osmose inverse pour le dessalement sont nombreux : une plus faible consommation énergétique grâce en particulier, à des systèmes de récupération d'énergie et à l'augmentation des taux de conversion, une diminution du coût d'investissement grâce à l'amélioration des performances des membranes et une gamme de capacités disponibles très vaste. Du fait de la baisse du prix des membranes poreuses et de la dégradation de la qualité des ressources en eau, le prétraitement par procédés membranaires trouve de plus en plus sa place dans les étapes de prétraitement avant osmose inverse ; parmi ces procédés membranaires à basse pression, l'ultrafiltration est préférentiellement utilisée pour le prétraitement avant osmose inverse grâce à ses bonnes performances en termes d'élimination des contaminants particuliers et de productivité hydraulique.

De très nombreux projets de potabilisation d'eau et traitement par osmose inverse sont envisagés dans le monde entier. Ainsi, les applications des techniques membranaires dans le domaine de l'eau vont continuer à croître significativement. Ces procédés de traitement sont confrontés à une forte limitation liée au colmatage des membranes. Comme ces procédés sont utilisés pour retenir les composés, ceux-ci s'accumulent et créent un colmatage dont

l'intensité est fonction des conditions de fonctionnement. Le colmatage entraîne directement une diminution de la productivité du procédé et un changement dans la sélectivité des espèces retenues. Les propriétés initiales de la membrane ne seront donc plus les mêmes et le dépôt agira comme une seconde membrane. Si le colmatage devient trop important, il est nécessaire d'arrêter le procédé et de nettoyer la membrane soit par des rétrolavages, soit par des nettoyages chimiques assez lourds. Le colmatage a pour impact de faire augmenter les dépenses énergétiques, d'accroître les fréquences de lavage et de réduire éventuellement la durée de vie de la membrane. C'est un phénomène complexe faisant intervenir, à la surface ou dans les pores des membranes, des phénomènes physiques, chimiques, simples ou couplés liés non seulement à la qualité du fluide traité, aux conditions opératoires mais aussi aux propriétés (la nature, la géométrie) de la membrane. Ainsi, il fait l'objet de nombreuses études depuis des années pour comprendre les phénomènes impliqués. De nombreuses études sont consacrées au colmatage des membranes lors de la filtration d'eau douce, alors qu'il n'y a que peu de référence concernant le colmatage par des eaux naturelles salées. De plus, lors de la filtration membranaire d'un milieu complexe salé, le rôle des particules en suspension sur le dépôt à la surface de la membrane a encore été peu étudié. Jouent-elles un rôle abrasif ou au contraire participent-elles à la consolidation du dépôt ? Par ailleurs, il est important de retenir les espèces et composés pour des faibles consommations énergétiques spécifiques et donc de réduire le coût de production. C'est pourquoi le « contrôle » du colmatage en éliminant le dépôt pendant la phase de rétrolavage est un des facteurs clés. L'optimisation du procédé implique aussi une amélioration de l'efficacité des procédures de nettoyage hydraulique des fibres. Là encore, les études d'optimisation des cycles de filtration-rétrolavage ont été peu développées dans le cas de la filtration d'eau de mer.

Dans ce contexte, cette thèse a pour objectif d'étudier le mécanisme de consolidation ou d'abrasion des particules sur le dépôt à l'interface membrane/suspension lors de l'ultrafiltration d'un milieu complexe. Elle doit permettre de mieux comprendre le rôle de l'hydrodynamique et des paramètres opératoires sur les mécanismes de colmatage pour des eaux salées de compositions différentes et conduire à l'évaluation de la contribution réelle des particules et microparticules sur le colmatage. Cette étude est divisée en trois parties :

- la première partie est consacrée à une étude bibliographique qui présente l'état de l'art des procédés membranaires principalement utilisés lors de la filtration d'eaux naturelles et la description des phénomènes de colmatage.
- La seconde partie présente les moyens mis en œuvre pour réaliser la présente étude.

- La troisième partie concerne les résultats expérimentaux et leur analyse. Ayant fait l'objet de publications internationales avec comité de lecture, il a été choisi de présenter les résultats en anglais dans leur version originale. Les résultats portent sur l'évaluation de l'influence des paramètres opératoires sur le colmatage des membranes et les performances globales d'unités d'UF. De plus, l'influence des paramètres opératoires de filtration et des particules initialement présentes ou ajoutées à l'eau de mer sur la consommation énergétique spécifique et le colmatage, lors de l'UF frontale et tangentielle d'eaux naturelles salées, a été abordée.
- La quatrième partie synthétise les résultats obtenus au cours de ce travail et présente les perspectives à envisager à la suite de ces travaux.

BIBLIOGRAPHIE

Les procédés de filtration par membrane connaissent actuellement une croissance rapide et trouvent des applications dans de nombreux secteurs d'activité (pharmaceutique, agro-alimentaire, industrie laitière, dessalement de l'eau de mer, ...).

Le présent chapitre a pour objet de présenter les principes de ce type de filtration. Nous nous attacherons ensuite à dresser la synthèse des connaissances actuelles en ce qui concerne les phénomènes de colmatage et les moyens de lutte contre ceux-ci. Enfin, nous concluons par la description de la composition de l'eau de mer, mélange complexe d'espèces inorganiques et organiques.

I. 1.Filtration par membranes - généralités

I.1.1 Principe

Un procédé de filtration membranaire peut être modélisé par une couche mince permettant la séparation du fluide sous l'action d'une force motrice, le fluide retenu constitue le rétentat, le fluide filtré, le perméat (figure 2).

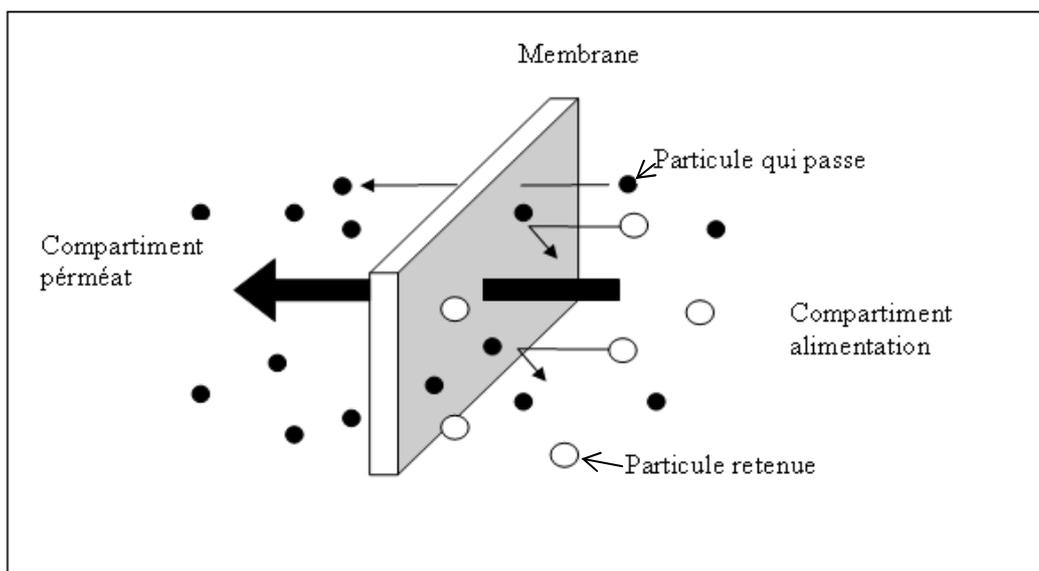


Figure 2 : Principe d'une séparation par membrane

Selon la nature de la force motrice permettant d'effectuer la séparation, on peut distinguer et classifier plusieurs techniques de filtration membranaire en fonction du type de gradient appliqué : pression (microfiltration MF, ultrafiltration UF, nanofiltration NF et osmose inverse OI), concentration (pervaporation, dialyse), potentiel électrique (électrodialyse), pression partielle ou température (osmose thermique, distillation par membrane).

Dans le cadre de la présente thèse, nous nous intéressons aux systèmes mettant en œuvre un gradient de pression, appelé aussi pression transmembranaire (PTM).

I.1.2. Classification des techniques membranaires à gradient de pression

Les différentes techniques basées sur une différence de pression de part et d'autre de la membrane peuvent être regroupées en fonction de la taille (ou de la masse molaire) des particules ou des molécules à séparer. En général, ces procédés sont divisés en 4 groupes : microfiltration (MF), ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF) et osmose inverse (OI).

Les conditions opératoires dans lesquelles les membranes sont utilisées varient en fonction des installations. La figure 3 ci-dessous représente la séparation des constituants par les opérations à membrane en fonction du seuil de coupure des membranes mises en œuvre et de la pression transmembranaire appliquée. La technique utilisée dans cette thèse est la microfiltration qui permet de filtrer des composants de taille inférieure au dixième de micromètre.

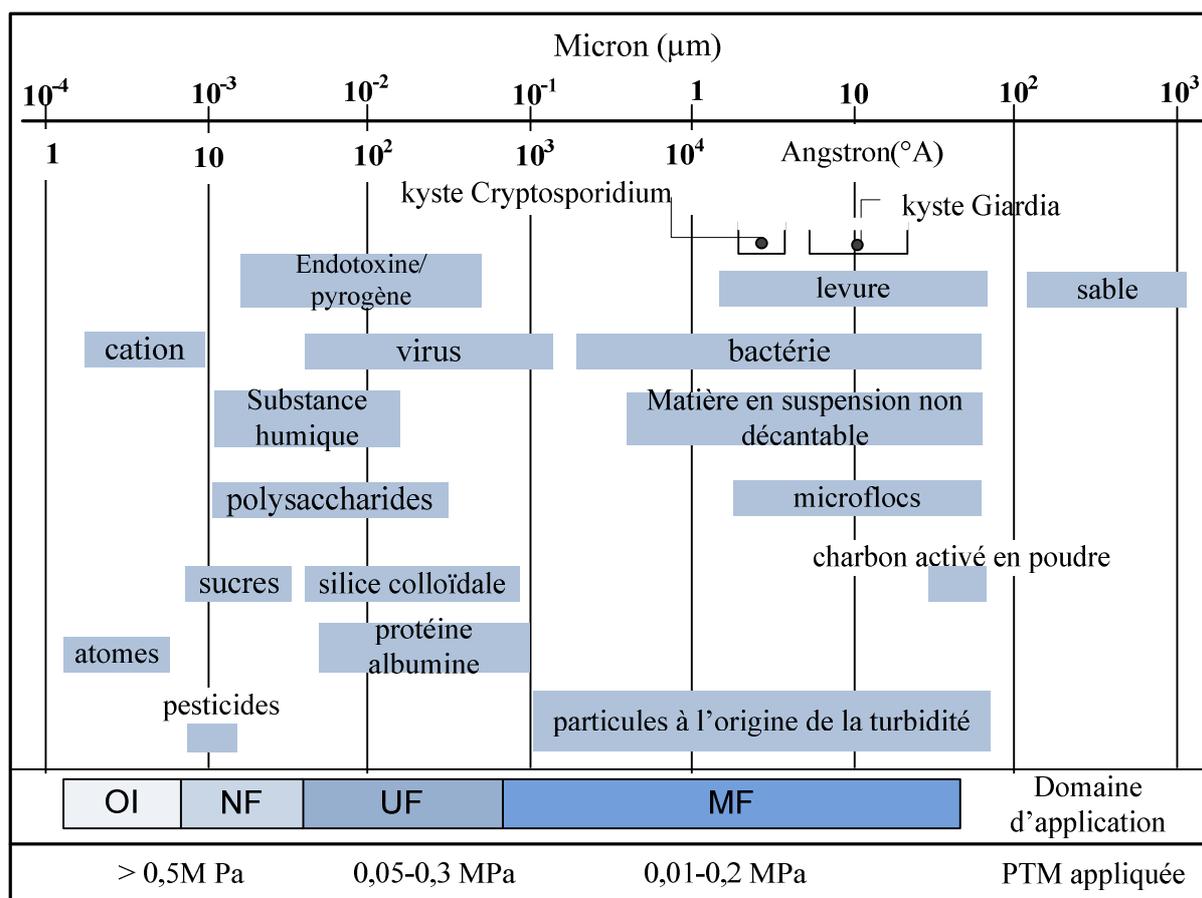


Figure 3 : Séparation des constituants en fonction de la taille et de la PTM appliquée (Laborie, 1998)

Le seuil de coupure d'une membrane, souvent exprimé en Da ou kDa (1 Da = 1 g/mole), est la masse molaire du plus petit composé modèle retenu à 90% par la membrane (Anselme et Jacobs, 1996). Plus le seuil de coupure est faible, plus la membrane peut retenir de petites molécules et colloïdes. Le seuil de coupure dépend principalement de la taille des pores de la membrane, mais il est aussi influencé par la forme des molécules à filtrer, par les caractéristiques physico-chimiques de la solution à filtrer et par les conditions opératoires. C'est pour cette raison que le seuil de coupure peut varier entre les fabricants d'une membrane de même type.

I.1.3. Configurations de membrane

- *Les structures et matériaux membranaires*

Les membranes peuvent se différencier par les matériaux utilisés ou par leurs structures. En ce qui concerne les matériaux employés, les membranes sont fabriquées à base de matériaux inorganiques (minéraux) ou de polymères organiques. La majorité (90%) des membranes d'ultrafiltration et de microfiltration commercialisée est de nature organique. Les membranes minérales sont toutefois largement utilisées dans les industries où les conditions opératoires sont extrêmes en termes de température, de pH de nettoyage ou encore d'agression chimique.

Pour l'aspect structure, on peut en distinguer 2 types :

- les membranes symétriques (qu'elles soient denses ou poreuses), dont les propriétés structurelles sont sensiblement uniformes sur toute l'épaisseur,
- les membranes asymétriques dont la structure varie depuis la surface de la membrane vers l'intérieur de celle-ci.

Ce dernier type de membrane se compose d'une couche très fine (ne comptant que pour 1 à 10% de l'épaisseur totale) superposée à une structure poreuse beaucoup plus épaisse (Baker, 2004). Le rôle de séparation est rempli par cette couche mince alors que la structure poreuse fonctionne comme un support mécanique permettant à l'ensemble de supporter sans dommage la différence de pression appliquée de part et d'autre de la membrane. Parmi ces membranes, on compte celles préparées à partir d'un seul matériau et celles qui sont constituées d'un empilement de couches de différents polymères.

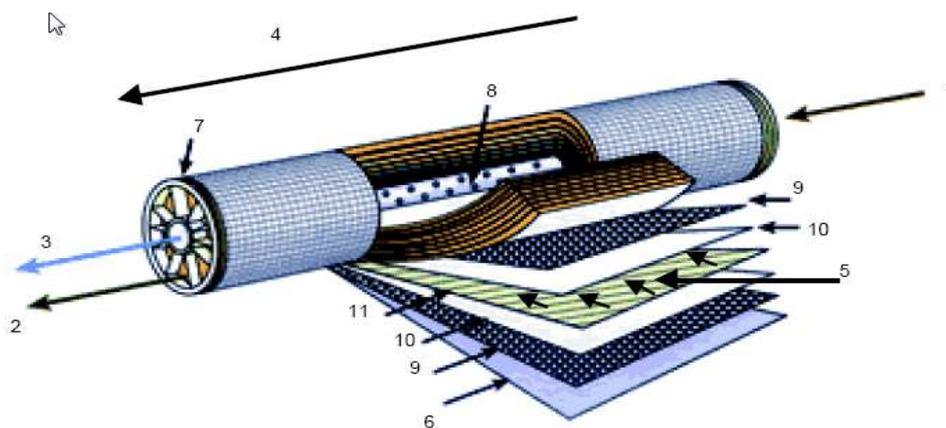
- *Les différentes géométries de membranes et de modules*

La géométrie des membranes est souvent assimilée à celle des modules. Ceux-ci sont commercialisés sous différentes formes :

- les modules plans : il s'agit d'un empilement de membranes sous forme de feuilles séparées par des espaceurs qui assurent la circulation des fluides. L'assemblage élémentaire est constitué d'un espaceur côté alimentation, d'une première membrane, d'un espaceur côté perméat et d'une seconde membrane. Les espaceurs peuvent également jouer le rôle de promoteurs de turbulence,

- les modules tubulaires : ils sont composés d'une ou plusieurs membranes en forme de tubes ayant des diamètres internes de 0,5 à 1 cm. La partie sélective est située à l'intérieur du tube. L'alimentation est effectuée à une extrémité du module et le fluide circule à l'intérieur. Le rétentat ressort donc à l'autre extrémité, alors que le perméat traverse la membrane, circule au travers du corps du tube pour ressortir à l'extérieur de tube,

- les modules spiralés : plusieurs couches de membranes planes sont empilées et enroulées autour d'un collecteur de perméat (figure 4). De par ce fait, leur compacité est importante et ils sont caractérisés par un faible volume mort. Ce type de module est sensible au colmatage en raison de la présence d'espaceurs et nécessite un prétraitement efficace. Cette configuration est principalement utilisée pour les applications de nanofiltration et osmose inverse,



- 1 Entrée d'eau
- 2 Sortie de concentrat
- 3 Sortie de perméat
- 4 Sens d'écoulement de l'eau brute
- 5 Sens d'écoulement du perméat
- 6 Matériau de protection
- 7 Joint d'étanchéité entre module et enveloppe
- 8 Perforations collectant le perméat
- 9 Espaceur
- 10 Membrane
- 11 Collecteur de perméat

Figure 4: Module spirale (Document technique N°14, FNDAE, 2002)

- les modules à fibres creuses : ils sont constitués de nombreuses fibres (entre 50 à 5000 fibres, voire plus) dont le diamètre est inférieur à 1 mm conduisant à une compacité très élevée. Ces fibres sont assemblées dans un carter parallèlement à celui-ci. L'étanchéité entre ces dernières et le carter est assurée par collage. L'alimentation peut se faire à l'intérieur (interne/externe) ou à l'extérieur (externe/interne) des fibres creuses.

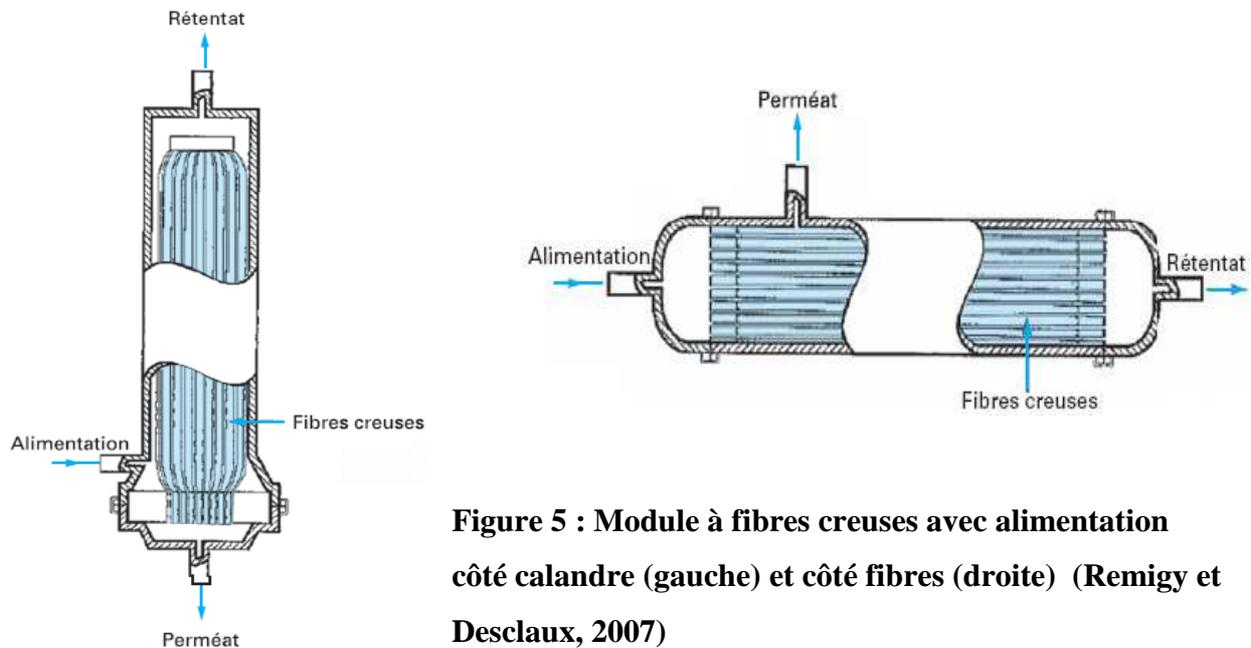


Figure 5 : Module à fibres creuses avec alimentation côté calandre (gauche) et côté fibres (droite) (Remigy et Desclaux, 2007)

Le tableau 1 résume les différentes configurations de modules rencontrées

Tableau 1 : Comparaison des différentes configurations des modules de filtration (Daufin *et al.*, 1998)

Géométrie	Compacité (m ² /m ³)	Dépense énergétique	Colmatage particulière	Facilité de nettoyage
Fibres creuses	1200	Faible	Faible	Faible
Tubulaire	60	Haute	Haut	Haute
Plane	300	Modérée	Modéré	Modérée
Spiralée	600	Faible	Faible	Faible

Dans les modules à membranes immergées de type fibres creuses, contrairement au type de module précédent, les membranes ne sont pas incluses dans un carter, mais suspendues au sein du liquide à traiter. Le perméat est ainsi extrait par aspiration à l'aide d'une pompe de succion. L'air est introduit de façon intermittente ou continue au dessus de la membrane pour limiter et contrôler les dépôts et le colmatage à la surface de la membrane. L'intérêt de ces modules et de ce type de fonctionnement réside dans un système de filtration simple, qui n'engendre qu'une faible dépense énergétique ($0,2-0,4\text{kWh/m}^3$) (Gander *et al.*, 2000) liées à une PTM faible (< 1 bar), facile à mettre en oeuvre et à entretenir. Ils sont généralement utilisés dans des bioréacteurs à membranes pour le traitement des eaux usées (Buisson *et al.*, 1998 ; Rosenberger *et al.*, 2002 ; Massé, 2004 ; Van Kaam, 2005 ; Bienati *et al.*, 2008 ; Arévalo *et al.*, 2009 ; Bick *et al.*, 2009). Depuis récemment, ce type de membrane est utilisé pour d'autres applications, telles que le prétraitement de l'eau de mer avant osmose inverse (Chua *et al.*, 2003 ; Wolf *et al.*, 2005 ; Choi *et al.*, 2009 ; Ye *et al.*, 2010), la potabilisation de l'eau (Choi *et al.*, 2009 ; Tian *et al.*, 2010) ou encore le traitement des microalgues toxiques (Castaing *et al.*, 2010).

I.1.4. Modes de fonctionnement

- Filtration frontale/ filtration tangentielle

Les systèmes de filtration par membrane peuvent être conduits selon deux modes d'écoulement : la filtration frontale ou la filtration tangentielle (figure 6).

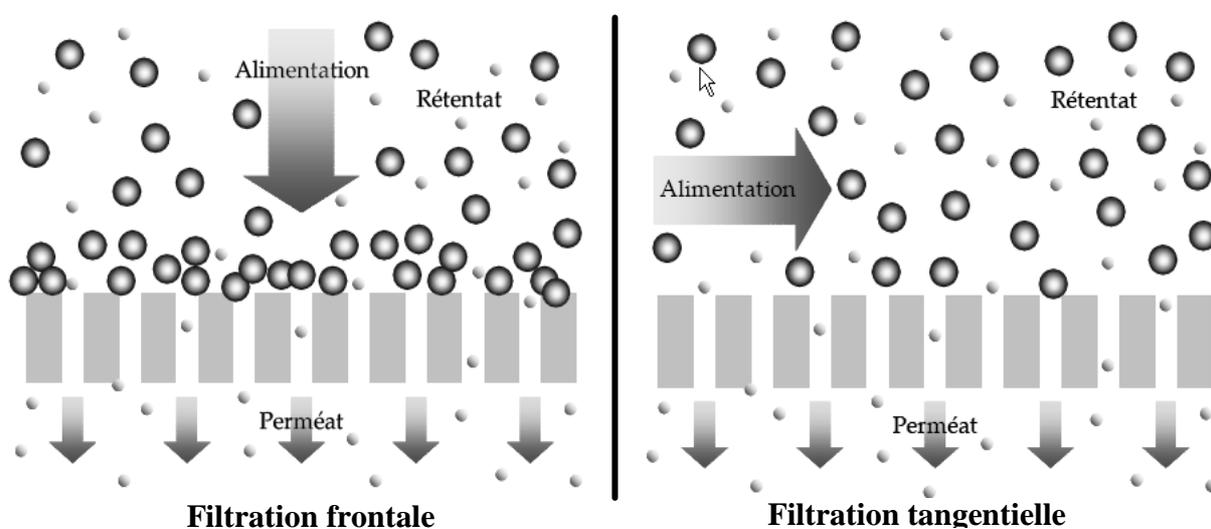


Figure 6 : Schéma de principe de la filtration frontale et de la filtration tangentielle

- filtration frontale

Dans ce premier mode, la totalité du liquide introduit traverse les membranes (Mhurchu et Foley, 2006 ; Kumar *et al.*, 2007). Le débit de perméat est égal au débit d'alimentation. Le courant entraîne toute la charge à la surface de(s) membrane(s). Les éléments retenus par la(es) membrane(s) s'y accumulent cependant très rapidement. En l'absence de courant de balayage tangentiel, ce phénomène s'amplifie, ce qui entraîne la formation rapide d'un dépôt de filtration et, par conséquent, une diminution rapide du flux de perméation au cours du temps. C'est pourquoi ce mode de fonctionnement nécessite d'opérer séquentiellement des rétrolavages afin d'éliminer ou de limiter le colmatage.

Ce mode de filtration est simple à mettre en œuvre et implique souvent un investissement et une consommation énergétique moindre, car il n'est pas utile de faire recirculer la solution à vitesse importante, aucune pompe de recirculation n'est pas conséquent nécessaire. Avec des conditions opératoires adaptées, le coût d'exploitation lié à la consommation énergétique est minimisé. La filtration frontale est appropriée pour des filtrations « faciles » -peu de colmatage- et des produits à faible valeur ajoutée -procédé à faible coût-. La plupart des stations de traitement des eaux (potables ou usées) fonctionne avec ce mode de filtration (Kennedy *et al.*, 2008)

- filtration tangentielle

Le fluide d'alimentation circule parallèlement à la surface de la membrane. Une partie de ce fluide est utilisée pour la production de perméat. La vitesse de recirculation est relativement élevée, ce qui entraîne un cisaillement important à la surface de la membrane permettant de limiter l'accumulation des particules sur la surface membranaire.

Par ce mode de filtration, lors d'un changement de pression, le flux des éléments arrivant près de la membrane ainsi que le dépôt (dans le cas où il y en a un) mettent un certain temps à s'établir. Durant cette phase, le flux décroît. Par la suite, un équilibre peut être atteint avec un flux de perméat stable, lié à la rétrodiffusion des solutés accumulés en paroi vers le cœur de l'écoulement.

Ce mode est souvent utilisé dans l'industrie car il permet d'obtenir – lorsque le régime nominal est établi - un flux de perméation sensiblement constant. Les principaux points faibles de ce type de fonctionnement sont le coût d'investissement et l'énergie consommée

par les pompes de circulation. Il est particulièrement adapté à la production de produits à haute valeur ajoutée (agroalimentaire, pharmacie).

- Pression constante, flux constant

Selon le type de technologie, les opérations de filtration sont conduites en imposant soit un flux constant soit une pression constante (Figure 7). Dans le cas d'un fonctionnement à pression constante, la PTM peut être gardée constante en réglant une vanne de mise en pression disposée en sortie de module ou d'installation. Le flux de perméat diminue au cours du temps de filtration en raison de la formation du dépôt sur la surface de la membrane. Dans le cas d'un fonctionnement à flux constant, le flux de perméat est maintenu en utilisant une pompe installée du côté perméat qui le soutire à un débit constant. Ce mode de fonctionnement induit une augmentation de la pression transmembranaire au fur et à mesure de l'augmentation du colmatage.

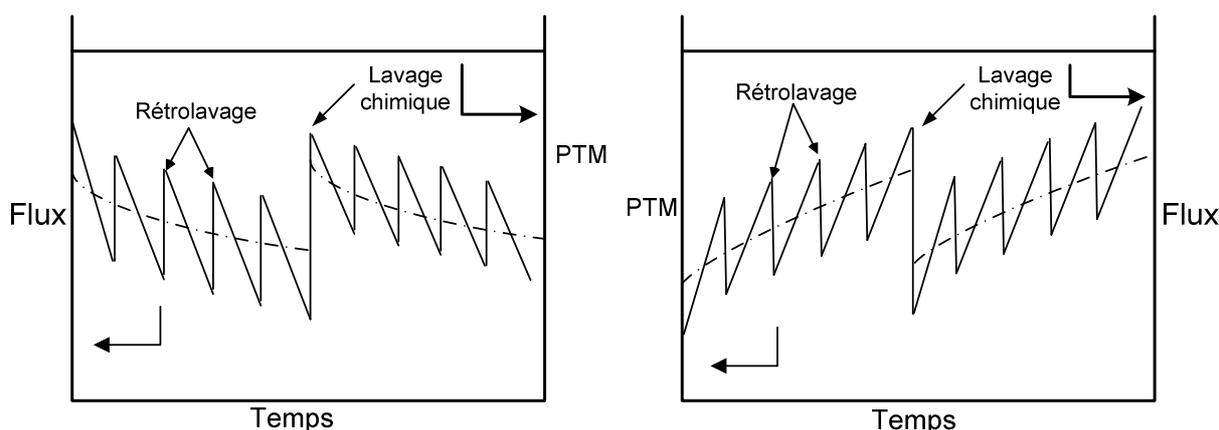


Figure 7 : Opérations à pression constante (à gauche) et à flux constant (à droite)

(Kennedy *et al.*, 2008)

I.1.5. Applications des procédés membranaires

Considérés comme des technologies avancées et performantes, les procédés membranaires ont connu un développement très rapide et sont de plus en plus répandus. Leurs applications sont rencontrées dans de nombreux secteurs : industrie alimentaire, traitement des eaux (pour produire de l'eau potable ou pour traiter des eaux usées), industries pharmaceutique et biotechnologique, métallurgie, traitement de surfaces, ...

Dans l'industrie agro-alimentaire, les procédés membranaires constituent un moyen efficace pour obtenir une qualité et une sécurité de premier ordre sans détruire les qualités sensorielles fondamentales du produit. Ils permettent d'éliminer les ingrédients indésirables

comme les micro-organismes, les dépôts ou les sédiments qui ont un impact négatif sur la qualité du produit. Ils servent également à améliorer la sécurité des aliments, tout en évitant de les soumettre à un traitement thermique. Les techniques de filtration sur membrane peuvent permettre d'écourter certaines étapes de fabrication et d'accroître le rendement ; elles présentent en effet un fort degré de sélectivité et autorisent un meilleur contrôle du processus de fabrication avec une consommation d'énergie relativement faible.

Les procédés membranaires interviennent ainsi dans la concentration et la clarification des produits alimentaires comme les jus de fruits et de légumes (De Bruijn *et al.*, 2002 ; Cassano *et al.*, 2003 ; De Barros *et al.*, 2003 ; Saha *et al.*, 2007 ; Laorko *et al.*, 2010 ; Yazdanshenas *et al.*, 2010 ; Cassano *et al.*, 2011), dans la fabrication des produits laitiers (Maubois *et al.*, 1971 ; Clarke et Heath, 1997 ; Grandisson *et al.*, 2000 ; Al-Akoum *et al.*, 2002 ; Mehaia, 2002 ; Rinaldoni *et al.*, 2009), dans la concentration et le fractionnement des composants du lait tels que les protéines du lait, les protéines du lactosérum, la caséine (Punidades et Rizvi, 1998 ; Cheang et Zydney, 2004 ; Yee *et al.*, 2007), dans la récupération et la valorisation des co-produits de valeur dans la filière de transformation des fruits de mer et des poissons (Lignot *et al.*, 2003 ; Vandanjon *et al.*, 2007 ; Bourseau *et al.*, 2008 ; Chabeaud *et al.*, 2009 ; Vandanjon *et al.*, 2009).

Dans le domaine du traitement des eaux, l'utilisation de procédés membranaires est en plein essor. Ils occupent une place importante dans la potabilisation de l'eau et le traitement des eaux usées grâce à leurs avantages par rapport aux procédés classiques comme la filtration sur sable, la décantation, la coagulation/floculation, les filtres cartouches, ... En effet, pour la potabilisation de l'eau, les procédés membranaires permettent d'éliminer, en une seule opération, la matière en suspension et de réduire fortement la présence d'agents pathogènes tels que les virus, les bactéries et les protozoaires kystes résidant dans l'eau brute (Madaeni *et al.*, 1995 ; Jacangelo *et al.*, 1997 ; Hagen, 1998 ; Hirata et Hashimoto, 1998 ; Edward *et al.*, 2001 ; Di Zio *et al.*, 2005) en une seule opération. Face aux strictes exigences de la réglementation en termes de qualité de l'eau produite et d'impact sur l'environnement, les procédés membranaires permettent d'assurer la désinfection en limitant l'utilisation de désinfectants chimiques et la formation de sous-produit indésirables (produits d'oxydation halogénés libérés lors de l'utilisation d'oxydants pour le traitement des eaux en présence de matières organiques naturelle (MON) (Madaeni, 1999 ; Cho *et al.*, 2000 ; Domany *et al.*, 2002 ; Bruchet et Lâiné, 2005 ; Park *et al.*, 2007 ; Lowe et Hossain, 2008). De plus, la recherche et

le développement des procédés membranaires leur permettent de devenir de plus en plus attrayants en termes de coût de production, de facilité d'exploitation, de compacité et d'automatisation des systèmes non seulement dans la filière de production d'eau potable (Coté *et al.*, 1998 ; Glucina *et al.*, 1998 ; Weber et Knaüf, 1998 ; Choi *et al.*, 2005 ; Mierzwa *et al.*, 2008 ; Arnal *et al.*, 2010) mais aussi dans le prétraitement de l'eau de mer avant osmose inverse (Teuler *et al.*, 1999 ; Chua *et al.*, 2003 ; Wolf *et al.*, 2005 ; Lorain *et al.*, 2007 ; Bonnélye *et al.*, 2008 ; Xu *et al.*, 2008 ; Voutchkov, 2010 ; Di Profio *et al.*, 2011) et le traitement des eaux usées de diverses provenances (Massé, 2004 ; Mohammadi et Esmaelifar, 2005 ; Benitez *et al.*, 2006 ; Jude, 2006 ; Pulefou *et al.*, 2008 ; Akdemir et Ozer, 2009 ; Avula *et al.*, 2009 ; Yuliwati *et al.*, 2011).

Dans le domaine des industries pharmaceutique et biotechnologique, les procédés membranaires connaissent un intérêt toujours croissant pour des opérations de réaction, clarification et concentration destinées à la production de molécules, émulsions, produits intermédiaires tels que les antibiotiques, la récolte de cellules ou la récupération de biomasse (Chotani, 2007). Ils présentent les avantages d'être sélectifs, d'offrir une surface importante par unité de volume et la possibilité de contrôler le contact et/ou le mélange entre deux phases. Par ailleurs, ils conviennent particulièrement à des composés biologiques puisque les températures et pressions d'utilisation sont relativement peu élevées et qu'ils ne requièrent pas de changement de phases ou d'additifs chimiques, ce qui réduit les possibilités de dénaturation, désactivation, et/ou dégradation des produits biologiques. Ils participent à l'élimination et à la séparation des bactéries et virus (Aranha-Creado *et al.*, 1998 ; Sundaram *et al.*, 1999 ; Kuriyel et Zydney, 2000 ; Liu *et al.*, 2000) avant la fabrication de nombreux produits. Les membranes sont une partie standard des lignes de fabrication d'enzymes pour les concentrer avant d'autres traitements en aval (Euzenat *et al.*, 1996 ; Frenander et Jönsson, 1996) ou de production d'antibiotiques (Nabais et Cardoso, 1999 ; Adikan *et al.*, 1999 ; Morão *et al.*, 2001 ; Brites Alves *et al.*, 2002).

I.2. Phénomènes de transport dans les milieux poreux

I.2.1. Loi de Darcy

Lors de la filtration d'un liquide, en l'absence de solutés ou de particules (solvant pur), on observe que toute augmentation de la pression transmembranaire engendre une augmentation linéaire du flux de perméat. Ce type de média filtrant peut être assimilé à un milieu poreux idéal vérifiant la loi de Darcy :

$$J = \frac{PTM}{\mu \cdot R_m} = L_p \cdot PTM \quad (\text{éq.1})$$

Avec J : densité de flux volumique ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

PTM : pression transmembranaire (Pa)

μ : viscosité dynamique de l'eau (Pa.s)

R_m : résistance hydraulique de la membrane (m^{-1})

L_p : perméabilité hydraulique de la membrane ($\text{m} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

La résistance hydraulique de la membrane, R_m , dépend de ses caractéristiques intrinsèques, telles que son épaisseur, le nombre de pores par unité de surface, leurs dimensions et leur tortuosité.

La perméabilité hydraulique, L_p , représente le volume qu'il est possible de faire passer au travers d'une membrane par unité de pression, de temps et de surface filtrante. Elle permet également de caractériser l'état initial de la membrane en termes de capacité de filtration.

Lors de la filtration d'un fluide en présence de solutés ou de particules (solution réelle), on constate qu'au-delà d'un certain seuil, toute augmentation de pression transmembranaire n'entraîne plus aucune augmentation du flux de perméat (Chudacek et Fane, 1984). On observe ainsi que, lorsque la pression transmembranaire augmente, la courbe caractéristique de la filtration de perméation du fluide réel s'écarte progressivement de la courbe du solvant pur pour atteindre une valeur limite du flux (Figure 8).

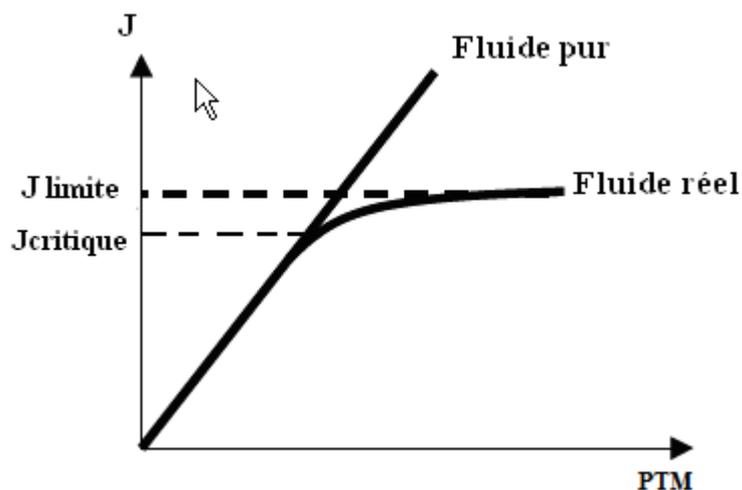


Figure 8 : Evolution du flux de perméat en fonction de la PTM pour un fluide pur et pour un fluide réel

Cette limite est due à l'accumulation de la matière à l'interface fluide/solide sous l'effet convectif créé par la pression transmembranaire. En fonction des modifications des propriétés physico-chimiques de la couche située à l'interface fluide/membrane ou des propriétés de la membrane causées par l'accumulation des éléments à la surface, on distingue deux phénomènes principaux : la polarisation de concentration et le colmatage.

I.2.2. Polarisation de concentration

Lors de la filtration d'une solution complexe, les solutés sont partiellement ou totalement retenus et s'accumulent à la surface de la membrane. Dans ces conditions, la concentration de ces composés y est très supérieure à celle de l'alimentation. Ce gradient de concentration entraîne alors un flux de rétro-diffusion des solutés qui tend à équilibrer les concentrations. L'équilibre entre flux convectif et diffusif conduit à l'établissement d'un profil de concentration sur une couche dite « couche de polarisation » dont l'épaisseur dépend de l'hydrodynamique dans le système et des caractéristiques du fluide filtré (figure 9).

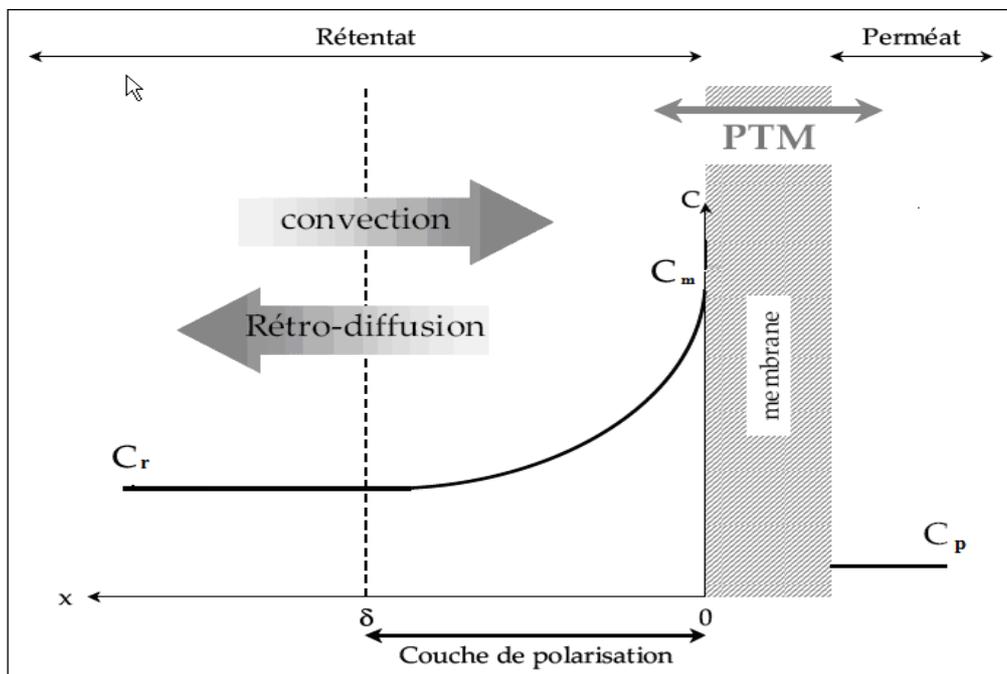


Figure 9 : Phénomène de polarisation de concentration

Ce phénomène a été décrit dans de nombreuses études et peut être illustré par le modèle du film (Aima *et al.*, 1989). Ce dernier permet d'exprimer le flux total de perméation

comme la somme du flux rétro-diffusif et du flux convectif en supposant que la concentration varie de façon unidirectionnelle selon un axe perpendiculaire à la membrane.

Dans ces conditions, l'expression du flux est donnée par l'équation suivante :

$$J = \frac{D}{\delta} \ln\left(\frac{C_m - C_p}{C_r - C_p}\right) \quad (\text{éq. 2})$$

Avec D : le coefficient de diffusion des solutés dans la couche limite (souvent considéré comme égal à celui en solution D_∞) ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$),

δ : l'épaisseur de la couche de polarisation (m),

C_r : la concentration dans le rétentat ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$),

C_m : la concentration à la membrane ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$),

et C_p : la concentration dans le perméat ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$).

Il est à noter que ce phénomène est réversible et va disparaître lors d'une baisse de pression transmembranaire ou d'un arrêt de la filtration.

I.2.3. Phénomènes de colmatage

Le colmatage est le processus qui se traduit par une modification des propriétés de la membrane et qui représente l'ensemble des phénomènes limitant le transfert de matière.

Ce problème est la cause majeure de la limitation des performances des procédés à membranes. Il fait ainsi l'objet de très nombreuses études, tant théoriques qu'expérimentales, portant sur ses mécanismes et sa modélisation.

En général, on distingue 3 types de colmatage :

- (i) accumulation/dépôt de matière à la surface de la membrane,
- (ii) obstruction des pores à l'intérieur de la membrane (blocage des pores),
- (iii) adsorption des molécules sur la surface membranaire (figure 10)

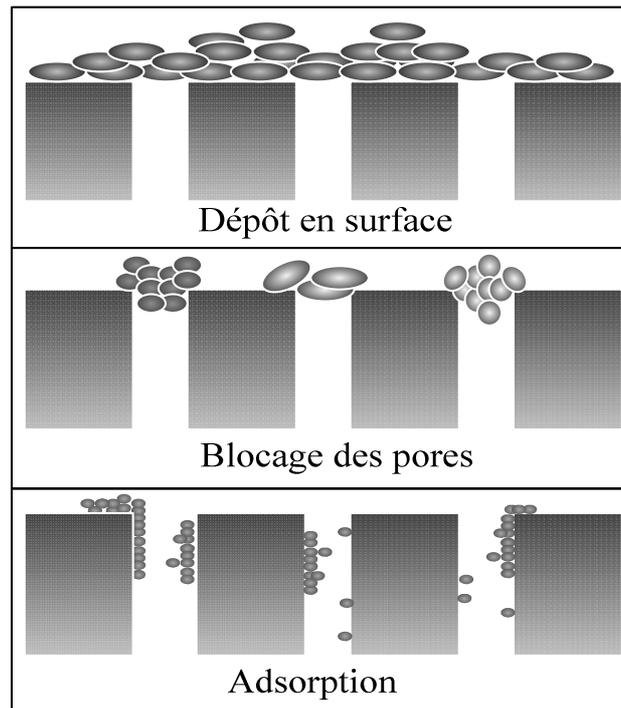


Figure 10 : Schéma des différents mécanismes de colmatage

I.2.3.1 Dépôt de matière en surface

Il s'agit de l'accumulation d'une partie des matières en suspension dans le fluide sous l'effet convectif de la perméation sur la surface de la membrane. Les particules ayant une taille supérieure à celle des pores de la membrane forment à la surface de celle-ci une couche appelée gâteau de filtration ou dépôt. Ce dépôt agit souvent comme une seconde membrane qui induit une résistance supplémentaire et s'oppose au transfert de matière. Cette résistance due à la couche de gâteau augmente lorsque la taille des particules qui le composent diminue. Habarou (2004), dans une étude sur les caractéristiques du colmatage de membranes de microfiltration et d'ultrafiltration par des matières organiques, a montré que la résistance du gâteau est inférieure à celle des membranes si la taille des pores de la membrane est moins importante que celle des particules déposées sur sa surface. On peut caractériser le dépôt par différents paramètres (porosité, résistance spécifique, épaisseur) qui seront présentés ultérieurement. Ce type de colmatage est généralement réversible et peut être éliminé par un simple lavage hydraulique.

I.2.3.2 Blocage des pores

Il s'agit de l'obstruction ou de la pénétration des pores de la membrane par des particules. Ce phénomène diminue significativement le nombre des pores dédiés à

l'écoulement. Son importance dépend de la forme, de la taille relative des pores et des particules ainsi que des conditions hydrodynamiques. Dans le cas de l'ultrafiltration de certains fluides, il peut être négligé si la taille des pores est suffisamment petite et les particules suffisamment grosses. L'élimination du colmatage dû à ce mécanisme nécessite la réalisation de rétrolavages à une pression sensiblement supérieure à celle de la filtration.

I.2.3.3 Adsorption

L'adsorption est un phénomène prépondérant en microfiltration et ultrafiltration. Il illustre l'adhésion des solutés sur la membrane par interactions physico-chimiques telles que des interactions hydrophobes, électrostatiques ou covalentes (Marshall *et al.*, 1993). Les particules colloïdales et les macromolécules organiques tels que les protéines sont les composés les plus sensibles à cette attraction (Jaouen, 1989).

L'adsorption peut intervenir tant à la surface de la membrane qu'à l'intérieur des pores. C'est un phénomène à long terme et dont les conséquences sont la réduction du nombre ou de la taille des pores ; ce qui s'accompagne par conséquent de l'augmentation de la résistance au transfert de matière et de la modification de la charge de surface de la membrane. Cela se traduit ensuite par une diminution du flux de perméation. Ce type de colmatage est généralement considéré comme irréversible et implique l'usage d'un nettoyage chimique pour casser les liaisons solutés-membrane. L'importance de ce phénomène dépend de la nature de la membrane, des conditions du milieu (pH, force ionique) et des conditions opératoires de filtration (concentration en soluté, vitesse de recirculation, temps de contact soluté/membrane, température, ...).

Lors de la filtration des eaux naturelles, plusieurs espèces peuvent contribuer au colmatage telles que des macromolécules organiques, des substances organiques et inorganiques dissoutes, des colloïdales, de fines particules, ... Parmi ces espèces colmatantes, un intérêt particulier est porté aux matières organiques naturelles (MON), en particulier aux substances humiques dont les poids moléculaires et les groupes fonctionnels sont très variés. Elles jouent un rôle important dans le colmatage de type adsorption. En général, la MON peut être mesurée par le carbone organique dissous (COD), le carbone organique total (COT dissous et en suspension), l'absorbance UV à la longueur d'onde de 254 nm (reliée à la MON humique, hydrophobe et colmatante). Les différents facteurs influençant le colmatage des membranes causé par la MON sont discutés ci-après.

Facteurs influençant le colmatage par la MON

- Effet du pH de la solution à traiter.

Plusieurs travaux ont été consacrés à l'influence du pH sur l'adsorption des solutés sur la membrane (Huber, 1998 ; Childress *et al.*, 1998 ; Carroll *et al.*, 2002 ; Mänttari *et al.*, 2006). Jucker *et al.* (1994), dans leur étude d'une ultrafiltration de substances humiques (acide humique Suwanee River et acide fulvique) à différentes valeurs du pH (4,8 ; 6) en mesurant directement l'adsorption des substances sur la membrane, ont montré qu'à pH faible, l'adsorption de matière organique augmente et que la chute de flux est plus importante. De même, Jones *et al.* (2001), lors de la filtration d'une solution constituée notamment de protéines (BSA) et d'acide humique (Suwanee River) à pH 4,7 et 10 pour évaluer le colmatage irréversible et l'adsorption, ont montré que l'adsorption de protéines et d'acides sur la membrane est élevée au plus faible pH. Enfin, Kulovaara *et al.* (1999), qui ont réalisé une étude de l'ultrafiltration de l'eau d'un lac (pH 5,5 et 5,9) et de solutions contenant des acides humique et fulvique isolées (pH 4,5 ; 5,5 ; 6,5), ont observé que la chute de flux est plus importante à pH faible qu'à pH élevé. Ces observations sont expliquées par une diminution de la charge des membranes et de la matière organique, réduisant ainsi les forces répulsives; ce qui favorise l'adsorption et la formation d'un dépôt.

- Effet de la force ionique

La force ionique du milieu joue un rôle fondamental dans l'adsorption des matières organiques sur les surfaces membranaires. Ainsi, plusieurs chercheurs ont examiné l'influence de la force ionique en ajoutant du sel monovalent et des cations divalents à différentes concentrations sur la rétention des molécules organiques (Ruohomaki *et al.*, 1998 ; Cho *et al.*, 1999 ; Yuan *et al.*, 1999 ; Cho *et al.*, 2000 ; Yiantios *et al.*, 2001 ; Costa *et al.*, 2005 ; Katsoufidou *et al.*, 2008). Les études de Yuan *et al.* (1999) sur la microfiltration (membrane polyethersulfone PES 0,16 µm) d'une solution synthétique d'acide humique en présence de NaCl à différentes concentrations (1 mM, 10 mM, 100 mM), de Ruohomaki *et al.* (1998) effectuées avec une membrane d'ultrafiltration en PES hydrophile à différentes concentrations en NaCl (1 mM, 10 mM) et de KCl (1 mM, 10 mM) ajouté, ont montré que la rétention de matière organique augmente avec l'augmentation de la force ionique. Ce résultat a aussi été obtenu par l'équipe de Jones *et al.* (2001) lors de la filtration d'une solution de BSA et d'acide humique en présence de NaCl à 0,001 M et 0,2 M. L'augmentation de la rétention peut être expliquée ainsi : la force ionique élevée tend à réduire la charge électrique de la

membrane et celle des macromolécules humiques. Ce qui provoque la diminution des répulsions électrostatiques entre les macromolécules, facilitant ainsi l'adsorption et la formation d'un dépôt sur la surface de membrane. En revanche, en utilisant une membrane en PAN (polyacrylonitrile) pour filtrer une solution d'acide humique à la concentration en NaCl de 2 g/l et de 10 g/l, Mousa (2007) a indiqué qu'aucun effet de l'augmentation de la force ionique n'est observé sur le colmatage de membrane, ce fait est expliqué par les concentrations de sel très élevées utilisées.

L'adsorption est également favorisée par la présence de cations divalents. Cette influence diffère selon la fraction des substances humiques considérées. Pour les acides humiques, les ions divalents (Ca^{2+} , Mg^{2+}) jouent le rôle de ponts entre les molécules d'acides humiques - chargées négativement - ou entre la membrane et la matière organique. L'adsorption d'ions divalents est donc proportionnelle à celle des substances humiques (Hong *et al.*, 1997 ; Schafer *et al.*, 2000 ; Aoustin *et al.*, 2001 ; Katsoufidou *et al.*, 2008). Dans le cas des acides fulviques, il existe une certaine compétition entre les ions Ca^{2+} et les molécules d'acides fulviques sur les sites d'adsorption à la surface de la membrane (Jucker *et al.*, 1994).

- Effet des caractéristiques de la membrane et des conditions opératoires

L'hydrophobicité de la membrane joue aussi un rôle important dans le colmatage par adsorption. Les membranes hydrophiles sont moins sensibles au colmatage que celles hydrophobes. En effet, pour une surface hydrophile dans un milieu aqueux, les interactions sont minimales en raison de la présence d'une couche d'hydratation sur la surface membranaire et sur les molécules potentiellement adsorbantes. Ainsi, Crozes *et al.* (1993), qui ont utilisé une membrane hydrophile d'acétate de cellulose et une membrane hydrophobe de polymère acrylique pour filtrer une solution contenant de l'acide tannique, ont constaté que l'adsorption induite par la chute de flux est plus importante pour la membrane hydrophobe. L'équipe de Persson *et al.* (1993), lors de la filtration de solutions de protéines sur différents types de membrane de MF, ont montré que l'adsorption des protéines est réduite sur des membranes de nature très hydrophile. Ochoa *et al.* (2003) ont réalisé la filtration d'une émulsion d'eau et d'huile sur des membranes composées de PVDF (polyvinylidène fluoride, caractère hydrophobe fort) et PMMA (polyméthylmethacrylate, caractère hydrophile) dans des proportions variables. Ils ont conclu que plus la membrane est hydrophobe (la proportion de PMMA est faible), plus le colmatage augmente. Ce résultat a aussi été mis en évidence par d'autres auteurs (Howe, 2001 ; Fan *et al.*, 2001 ; Carroll *et al.*, 2002 ; Wang *et al.*, 2009).

L'adsorption peut être amplifiée par la pression, car l'effet de polarisation de concentration augmente la concentration en macromolécules au voisinage de la surface membranaire et donc la quantité adsorbée (Crozes *et al.*, 1997).

La taille des pores des membranes et celle des composés vont également jouer sur le colmatage. Au sujet de la taille des pores, en filtrant des acides humiques commerciaux (Aldrich et IHSS) sur des membranes en polyéthersulfone présentant des seuils de coupure de 30 KDa à 0,16 μm , Yuan *et al.* (2000) ont mis en évidence que le colmatage est accru lorsque la taille des pores est élevée. Concernant la taille des composés, on constate en général que les matières organiques de plus grosses masses molaires colmatent plus. Lin *et al.* (1999) ont indiqué, après séparation par chromatographie à perméation de gel, que c'est la fraction la plus grosse des substances humiques (6,5-22,6 KDa) qui conduit à la chute de flux la plus importante. Howe *et al.* (2002) montrent ainsi que la fraction de matière organique dissoute comprise entre 3 et 20 nm est la plus colmatante (en termes de diminution de flux) alors que 85 à 95% de cette matière organique dissoute est inférieure à 3 nm. Cependant, même les substances humiques, malgré leur petite taille, peuvent provoquer une chute sévère du flux (Yuan *et al.*, 1999).

I.2.4. Colmatage par le dépôt de particules

En principe, lors de la filtration, la formation de la couche colmatante conduit à une chute du flux de perméat. Cette chute est directement liée aux propriétés de structure du dépôt. Celles-ci dépendent des interactions entre les particules et de la force hydrodynamique créée par l'écoulement. Le présent paragraphe constitue une revue des connaissances concernant le comportement du dépôt en filtration et l'influence des paramètres du procédé (PTM, concentration, type de particules, ...) sur la formation de ce dépôt ainsi que sur ses propriétés de transfert.

I.2.4.1. Croissance et structure des dépôts

La croissance du dépôt dépend du mode de filtration. Dans des études de filtration frontale et de filtration tangentielle de suspensions de bentonite, Bourden *et al.* (1993) ont constaté que pour des pressions supérieures à 1 bar en filtration frontale, l'épaisseur du dépôt est une fonction linéaire du volume filtré et que le dépôt est compressible au delà de cette pression. Ils ont aussi remarqué qu'en filtration tangentielle à différentes vitesses de recirculation, en début de filtration, l'épaisseur du dépôt augmente de la même façon que celui formé en filtration frontale. Ensuite, l'épaisseur du dépôt tend à se stabiliser. Waldelt (1993), lors de l'ultrafiltration tangentielle de bentonite, a estimé la porosité de la couche de dépôt pour

différentes quantités de matière déposées à partir de l'épaisseur de dépôt sur la surface de la membrane et du flux de perméat mesuré. D'après l'auteur, dans la zone proche de la surface de la membrane, les couches de particules sont denses et cohésives alors qu'elles ont une structure relâchée près de la surface du dépôt. Hwang *et al.* (1996) ont aussi constaté l'existence de ce gradient de porosité du dépôt pour des particules mono-dispersées, qui ont la forme sphéroïdale et la taille unique, lors de leurs travaux sur la modélisation de dépôts de filtration. Tarabara *et al.* (2004), dans leurs travaux portant sur une ultrafiltration tangentielle de solutions de polystyrène à différentes combinaisons de taille de particules et de forces ioniques, ont observé que les couches de dépôts sont constituées d'une région dense près de la membrane et plus poreuse vers la surface du dépôt. Ces auteurs ont expliqué ce phénomène par la formation, dans les premiers temps de la filtration, d'une couche très poreuse qui devient par la suite moins poreuse au-delà d'une certaine masse de particules déposée. Puis ce phénomène est répété, conduisant à la formation d'un dépôt constitué d'une couche très compacte à la surface de la membrane, et plus lâche à la surface du dépôt, jusqu'à atteindre un état stationnaire.

I.2.4.2. Influence des paramètres opératoires sur la croissance et la structure du dépôt

I.2.4.2.1. Influence de la pression, de la vitesse de recirculation et de la concentration d'alimentation

Gourges (1991) a étudié l'ultrafiltration de suspensions de bentonite (concentration variant de 0,03 à 3 g/l). L'auteur a calculé la résistance spécifique du dépôt à partir de la masse de particules déposée pour des filtrations frontales et tangentielles. Il a constaté que la résistance spécifique du dépôt ne dépend plus de la vitesse de circulation et de la concentration, à partir de 5g/m^2 de masse déposée.

Benkahla *et al.* (1995) ont étudié l'influence de la pression transmembranaire sur la porosité et l'épaisseur d'un dépôt formé par une suspension de CaCO_3 lors d'une microfiltration en mode tangentiel. Ils ont observé que lorsque la pression augmente, la porosité de la couche formée diminue et que l'augmentation de pression entraîne une augmentation de l'épaisseur du dépôt jusqu'à une valeur limite ; cette valeur est due à l'équilibre entre la force exercée par la PTM et la force de cisaillement créée par la vitesse de recirculation.

En ultrafiltration tangentielle, Hamachi *et al.* (1999) ont constaté que, pour un même volume filtré, l'épaisseur du dépôt augmente avec la concentration de la suspension filtrée. Ils

ont mesuré des épaisseurs de 50, 200 et 300 μm pour des concentrations respectives de 0,05 g/l, 0,25 g/l et 0,375 g/l. L'étude récente de Marselina *et al.* (2008) a abouti à la même conclusion sur l'influence de la concentration sur l'épaisseur du dépôt. Les épaisseurs ainsi mesurées sont de 70, 85 et 160 μm pour des concentrations respectives de 50, 100 et 200 mg/l.

En outre, Hamachi *et al.* (1999) ont constaté que, aux premiers temps de filtration, pour une même épaisseur de dépôt, le flux de perméat augmente avec la concentration. Zaidi *et al.* (2005) ont observé le même phénomène en ultrafiltration frontale. L'explication proposée par ces auteurs est qu'à faible concentration, les suspensions contiennent peu de grosses particules, formant ainsi un dépôt moins perméable.

I.2.4.3.2. Influence des propriétés des particules

La taille, la distribution, la forme des particules, ainsi que d'autres propriétés de surface ont des effets sur la formation et la structure du dépôt.

- *Propriétés de surface des particules*

Les propriétés de surface des particules contrôlent les interactions entre celles-ci. La théorie de DLVO (développée par Derjaguin et Landan, 1941 ; Verwey et Overbeek, 1948) décrit les interactions entre des particules colloïdales comme une compétition entre les forces développées par les doubles couches électriques (la force répulsive) et les forces attractives de Van der Waals. Bacchin *et al.* (1996) ont étudié l'impact de l'ajout d'électrolyte dans une suspension colloïdale d'argile. Ils ont montré que la concentration en sel influe sur la résistance du dépôt. En l'ajoutant après la formation du dépôt, ils ont observé une augmentation de la résistance spécifique du dépôt. Ils ont expliqué cette augmentation par la suppression de forces répulsives entre particules. En revanche, lors de l'ajout de sel avant filtration, une diminution de la résistance est observée. Cette diminution est expliquée par une augmentation de la porosité liée à l'agrégation des particules. Hwang *et al.* (2002) ont effectué une étude sur l'influence de la concentration d'électrolyte sur la résistance du dépôt lors de la microfiltration de particules submicroniques. Ils ont montré qu'aux faibles concentrations d'électrolyte, la résistance spécifique du dépôt est indépendante de celles-ci et qu'aux concentrations élevées, une diminution de la résistance et une augmentation de porosité sont observées.

- *Effet de la taille et de la distribution des particules*

La résistance spécifique du gâteau α peut être calculée par l'équation de Kozeny-Carman suivante :

$$\alpha = \frac{180(1 - \varepsilon)}{\rho_p \cdot d_p^2 \varepsilon^3} \quad (\text{éq. 3})$$

Avec ρ_p la masse volumique des particules qui forment le gâteau, ε la porosité du gâteau et d_p le diamètre des particules du gâteau.

La résistance spécifique est inversement proportionnelle au carré de la taille des particules. Par exemple, une réduction de la taille des particules d'un facteur 10 conduit théoriquement à une augmentation de la résistance spécifique d'un facteur 100. Les forces de frottement visqueux sont proportionnelles à l'aire spécifique des particules dans le dépôt ; cette dernière est définie comme le rapport entre la surface et le volume de la particule. Une diminution de la taille de particules conduit donc à une augmentation de la résistance.

On utilise souvent le diamètre équivalent moyen pour décrire les caractéristiques de taille des particules mais on y associe fréquemment la distribution de la taille des particules. Les plus petites particules de cette répartition en taille ont les effets les plus importants sur les performances de la filtration. Elles colmatent en effet en premier la surface de la membrane. Elles peuvent par ailleurs pénétrer à travers les vides d'un dépôt formé et se concentrer près de la surface de la membrane (Madaeni, 2001).

- *Effet de la forme des particules*

La forme des particules détermine leur volume et leur surface spécifique. Wakeman (2007) a comparé les résistances spécifiques obtenues pour différentes formes de particule : rectangle, fibre, cylindrique, sphère et disque (Figure 11). Le tableau 2 présente les résistances spécifiques ainsi observées pour chaque forme de particule décrit dans la Figure 11.

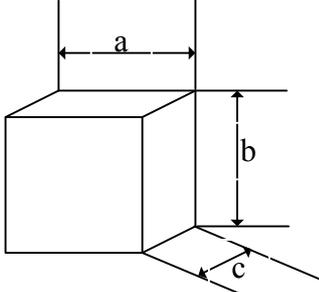
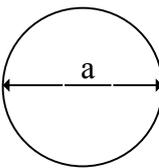
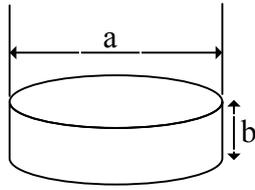
		
Cube $b = a = c$ Rectangle $b=a ; c=10a$	Sphère	Fibre $b = 1000a$ Cylindre $b = 10a$ Disque $b = 0,01a$
Surface $2(ab + ac + bc)$ Volume abc Surface spécifique $2(ab+ac+bc)/abc$	πa^2 $a^2\pi/6$ $6/a$	$a^2\pi/4 + \pi ab$ $ba^2\pi/4$ $1/b + 4/a$

Figure 11: Formes et surfaces spécifiques associées (Wakeman, 2007)

Tableau 2 : Effet de la forme des particules sur la résistance spécifique du dépôt (Wakeman, 2007)

Forme des particules	Surface spécifique (m^{-1})	Résistance spécifique (m/kg)
Cylindre	$4,1/a$	$1,7 \cdot 10^9$
Fibre	$4,0001/a$	$1,6 \cdot 10^9$
Sphère	$6/a$	$3,6 \cdot 10^9$
Cube	$6/a$	$3,6 \cdot 10^9$
Disque	$104/a$	$1100 \cdot 10^9$
Rectangle	$4,2/a$	$1,8 \cdot 10^9$

Les résistances spécifiques ont été calculées à l'aide de l'équation de Kozeny-Carman en supposant $\varepsilon=0,5$, $a = 10 \mu m$ et $\rho_p=2000 \text{ kg} \cdot m^{-3}$

La résistance spécifique est dépendante de la forme des particules. En passant ainsi d'une forme de fibre à celle d'un disque, la résistance spécifique augmente d'un facteur 690.

La forme des particules influe par ailleurs sur la porosité du dépôt et sur l'interaction entre les particules et l'entrée des pores de la membrane. Connell *et al.* (1999) ont réalisé des filtrations tangentielles de différentes solutions contenant des particules de différentes formes (sphère lisse (verre), sphère rugueuse (silice), forme irrégulière anguleuse (vase –silt), forme

irrégulière ramifiée (carbone) et forme de plaquette (aluminium)) pour étudier l'influence de la forme des particules sur les performances de la filtration. Ils ont montré que le flux de perméat obtenu lors de la filtration de particules de forme irrégulière et ramifiée est le plus élevé, car la couche de dépôt formée par ces particules est poreuse. La filtration des particules dont la forme est irrégulière et anguleuse résulte en une baisse de flux plus importante. Selon les auteurs, l'explication de ce fait est que la forme irrégulière et angulaire et les propriétés des particules étudiées ont permis aux particules de se positionner de telle sorte qu'elles composent des couches denses pressées les unes contre les autres pour former un dépôt de faible porosité. La filtration de particules dont la forme est sphérique, rugueuse ou lisse conduit à une baisse assez importante du flux, mais l'écart observé entre les particules sphériques rugueuses et les particules sphériques lisses est de faible ampleur. Le flux obtenu lors de la filtration de particules en forme de plaquettes est assez élevé, du fait des interstices présents entre les particules.

I.2.5 Modèles de colmatage

I.2.5.1. Modèle des résistances hydrauliques en série

Lors de la filtration d'un solvant pur, la loi de Darcy est utilisée pour traduire le lien de proportionnalité entre flux de perméat et la pression comme décrit dans le paragraphe précédent (éq. 1). Dans le cas d'eaux réelles, on observe au cours du temps une diminution de la perméabilité de la membrane, due au phénomène de colmatage ; ceci est induit par l'augmentation de la résistance à la filtration. La loi de Darcy peut être modifiée en introduisant des résistances en série. La résistance hydraulique globale (R_t) se définit comme la somme de la résistance de la membrane (R_m), de celle due à la couche de polarisation de concentration (R_{cp}) et de la résistance additionnelle due au colmatage (R_c) :

$$J = \frac{PTM}{\mu \cdot R_t} = \frac{PTM}{\mu \cdot (R_m + R_{cp} + R_c)} \quad (\text{éq. 4})$$

La résistance additionnelle due au colmatage (R_c) peut être exprimée comme la somme des résistances dues au dépôt de particules en surface (R_d), au blocage des pores (R_b) et à l'adsorption (R_a) : $R_c = R_b + R_d + R_a$

I.2.5.2. Modèle du colmatage particulaire en filtration frontale

La loi classique de filtration frontale a été proposée à l'origine sous la forme suivante par Hermans et Bredée (1936) :

$$\frac{d^2t}{dV^2} = K \left(\frac{dt}{dV} \right)^n \quad (\text{éq.5})$$

pour une pression transmembranaire constante :

et

$$\frac{dPTM}{dV} = K.(PTM)^n \quad (\text{éq.6})$$

pour un flux constant :

Avec	t	Temps de filtration
	V	Volume cumulé de perméat
	K	Constante du modèle de filtration
	n	Exposant dépendant du modèle de colmatage

Tous les modèles de filtration classiques exprimés sous la forme présentée dans l'équation 5 caractérisent un modèle spécifique suivant la valeur de l'exposant n : n = 0 pour la filtration sur gâteau, n = 1 pour le blocage intermédiaire, n = 1,5 pour l'obstruction des pores, et n = 2 pour le blocage complet des pores.

Par la suite, différentes lois de filtration ont été proposées par Hermia (1982) selon les mécanismes de colmatage mis en jeu. Le tableau ci-dessous résume les différentes lois établies.

Tableau 4: Lois de filtration en mode frontal établies par Hermia (1982).

Loi de filtration	PTM constante	J constant
Filtration sur gâteau (Dépôt de particules plus grandes que la taille des pores sur la surface de la membrane)	$\frac{1}{(J.A)^2} = \frac{1}{(J_0.A)^2} + 2.K_c.t$	$\frac{PTM}{PTM_0} = 1 + K_c.(J_0.A)^2 .t$
Blocage intermédiaire (Obstruction des pores par des particules superposées)	$\frac{1}{J.A} = K_i.t + \frac{1}{J_0.A}$	$Ln\left(\frac{PTM}{PTM_0}\right) = K_i.J_0.A.t$
Blocage standard (Dépôt de particules plus petites que la taille des pores sur les parois des pores et réduction de la taille des pores)	$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_0} \left(1 + \frac{K_s}{2}.J_0.A.t\right)^2$	$\frac{1}{A.J_0} \left(\frac{PTM_0}{PTM}\right)^{1/2} = \frac{1}{A.J_0} - \frac{K_s}{2}t$
Blocage complet (Obstruction des pores par des particules non superposées et bouchage des pores)	$J = J_0 .e^{-K_b.t}$	$\frac{PTM_0}{PTM} = 1 - K_b.t$
<p>A : surface de membrane t : temps K_c, K_s, K_b, K_i : constantes pour un type de loi donné PTM : Pression transmembranaire à l'instant t PTM₀ : Pression transmembranaire initiale</p>		
<p>J : Flux de perméat au temps t J₀ : Flux de perméat initial</p>		

I.2.6. Indices de colmatage

Dans les procédés membranaires utilisés en traitement des eaux, le colmatage des membranes est un problème persistant. Le colmatage particulaire, dépôt de colloïdes et de matières en suspension sur les membranes, reste un phénomène fréquent dans un grand nombre de systèmes de dessalement par osmose inverse et dans tout autre système de filtration membranaire. Ces colmatages engendrent un coût opératoire important, résultant en une grande consommation énergétique, de la fréquence des nettoyages chimiques et du remplacement des éléments de la membrane. Des méthodes fiables pour prédire les risques de colmatage sur les installations de traitement des eaux sont donc nécessaires.

En ce qui concerne le colmatage particulaire, plusieurs paramètres appelés indices de colmatage sont utilisés tels que le FI (Fouling index), le SDI (Silt Density Index), le PI (Plugging Index), le MFI (Modified Fouling Index), le MFI-UF (Modified Fouling Index for Ultrafiltration) et le MemFFI (Memcor Feed Fouling Index).

Les SDI et MFI sont les indices les plus utilisés dans le monde pour estimer le pouvoir colmatant des eaux d'alimentation des membranes.

I.2.6.1. SDI (Silt Density Index)

Le Silt Density Index, connu sous l'abréviation de SDI, est considéré comme l'indicateur le plus classique dans le domaine de la filtration membranaire. Une mesure de SDI consiste à filtrer un échantillon d'eau à travers une membrane de 0,45 µm à la pression constante de 2,1 bars en mode frontal. Le SDI est déterminé par une comparaison des temps de filtration, t_1 et t_2 , nécessaires pour obtenir un volume de filtrat fixé respectivement au temps 0 et après un temps t :

$$SDI_t = \frac{1 - \frac{t_1}{t_2}}{t} \times 100 \quad (\text{éq. 7})$$

avec :

- SDI : Silt Density Index (% min⁻¹)
- t_1 : temps initial pour filtrer un échantillon de 500 mL (sec)
- t : temps après le départ de la mesure (min)
- t_2 : temps pour filtrer un échantillon de 500 mL après le temps t (sec)
- $(1-t_1/t_2)$: pourcentage de colmatage qui doit être inférieur ou égal à 75%

Le SDI₁₅ ($t = 15$ minutes) est défini par l'ASTM comme le temps nécessaire pour des essais précis et normalisés. Les producteurs et utilisateurs de membranes d'osmose inverse considèrent généralement que, pour une valeur de SDI₁₅ inférieure à 2, il n'y aurait pas de risque de colmatage. Pour SDI₁₅ compris entre 2 et 4, l'exploitation est normale. Enfin, pour un SDI₁₅ supérieur à 4, on peut prévoir un colmatage relativement rapide.

Des valeurs de temps (t) plus faibles (3, 5 et 10 minutes) sont aussi utilisées dans la pratique afin d'éviter un colmatage important et un flux trop faible.

Le SDI est l'indice généralement utilisé pour prévoir le potentiel colmatant d'une eau car sa détermination est relativement facile. Mosset *et al.* (2008) ont rapporté que le SDI n'évolue pas toujours linéairement avec la turbidité mais que c'est un paramètre intéressant pour estimer le potentiel de colmatage d'une eau de turbidité faible. Néanmoins, il comporte des désavantages majeurs : il n'est qu'un paramètre empirique et ne repose sur aucun fondement théorique ; il ne distingue pas les différentes phases du colmatage. Pour palier ce problème, un autre indice a été développé, le MFI.

I.2.6.2. MFI (Modified Fouling Index)

Pour donner une signification physique au SDI, Schippers *et al.* (1980) ont proposé un indicateur de colmatage appelé « Modified Fouling Index » (MFI). La détermination du MFI est similaire à celle du SDI en utilisant les mêmes appareillages et procédures, la seule différence étant que le volume est enregistré toutes les 30 secondes pendant une période de filtration maximale de 20 minutes. Les résultats obtenus sont exploités en utilisant la loi de Darcy : l'épaisseur de la couche de gâteau formée sur la surface de la membrane, et donc sa résistance, est directement proportionnelle au volume de filtrat. D'après les auteurs, les 3 phases du colmatage lors d'une filtration frontale sont présentées sur la figure 10. La phase qui correspond à la formation d'un gâteau est la partie linéaire du graphe t/V versus V comme l'illustre la figure 12.

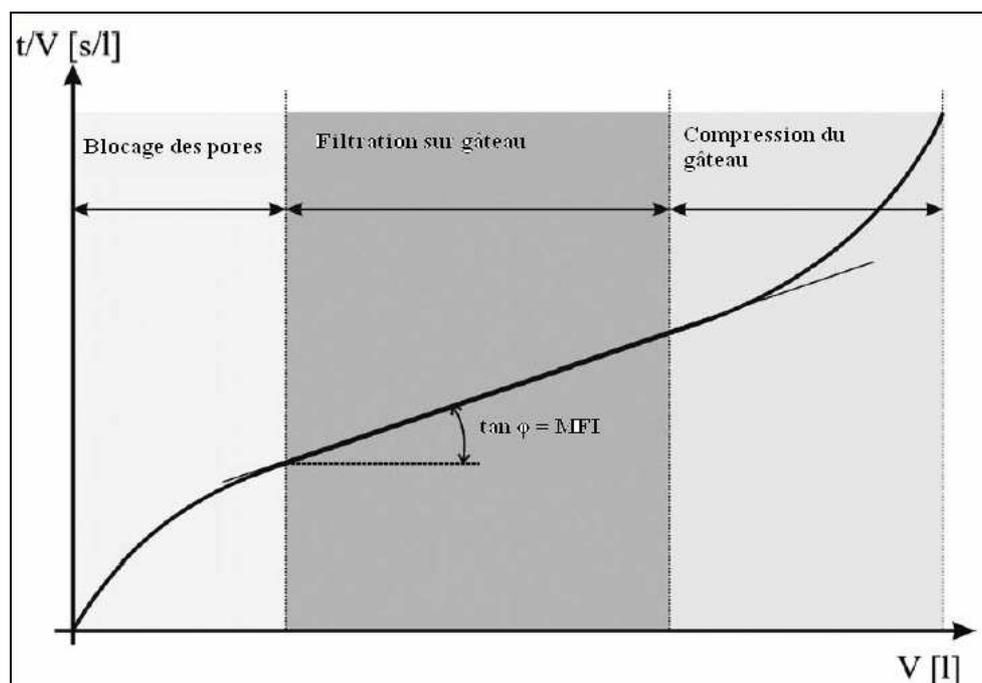


Figure 12 : Courbe typique pour déterminer le MFI d'une eau (Schippers *et al.*, 1980)

Le MFI est défini selon l'équation suivante :

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu.R_m}{PTM.A} + \frac{\mu.I}{2.PTM.A^2} V \quad \frac{1}{Q} = a + MFI * V \quad (\text{éq.8})$$

Avec R_m : résistance de la membrane

A : surface de la membrane (m^2)

I : indice de colmatage (m^{-2})

V : volume de perméat cumulé (m^3)

Q : débit moyen ($l.h^{-1}$)

t : temps de filtration (s)

$$a = \frac{\mu.R_m}{PTM.A} \quad MFI = \frac{\mu.I}{2.PTM.A^2}$$

Une membrane de $0,45 \mu m$ étant utilisée dans le cas de la détermination du MFI original et pour se différencier d'un autre indicateur qui a été développé ultérieurement, l'indicateur est appelé $MFI_{0,45}$. Les valeurs de cet indice peuvent être ramenées à une température de $20^\circ C$ et à une pression de 210 kPa , considérées comme des conditions standards, avec la relation suivante :

$$MFI_{0,45} = \frac{\mu_{20}}{\mu_T} \times \frac{PTM}{210} \times \tan \varphi \quad (\text{éq. 9})$$

avec

μ_{20} : Viscosité de l'eau à la température de $20^\circ C$ (Pa.s)

μ_T : Viscosité de l'eau à la température de la solution (Pa.s)

PTM : Pression Transmembranaire appliquée (kPa)

$\tan \varphi$: Pente de la partie linéaire de la courbe t/V vs V

I.2.6.3. MFI-UF (Modified Fouling Index by using ultrafiltration membrane)

Le $MFI_{0,45}$ développé précédemment ne permet pas de tenir compte du colmatage dû à la fraction colloïdale et à la fraction dissoute, qui est pourtant observé dans les installations d'osmose inverse et de nano- ou d'ultrafiltration. Ce colmatage est dû aux particules colloïdales de taille inférieure à $0,45 \mu m$ et à la fraction soluble qui traverse la membrane utilisée pour l'essai $MFI_{0,45}$. C'est pourquoi, pour prédire le colmatage plus précisément,

Boerlage *et al.* (2000, 2002 et 2003) ont développé une nouvelle méthode de mesure du MFI en utilisant une membrane d'ultrafiltration (en mode frontal) pour tenir compte du colmatage issu des particules dont la taille est inférieure à 0,45 μm . Ce nouvel indice est appelé MFI - UF.

Dans l'expression du MFI donné par l'équation 7, le paramètre I est l'indice de colmatage. C'est le produit de la résistance spécifique du gâteau, α , déposé sur la membrane et de la concentration des particules dans l'eau d'alimentation. La résistance spécifique du gâteau, α , peut être calculée par l'équation de Kozeny-Carman suivant la formule :

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

Avec ρ_p la masse volumique des particules qui forment le gâteau, ε la porosité du gâteau et d_p le diamètre des particules formant le gâteau.

L'expression du MFI (UF) donnée par Boerlage *et al.* (2002) après normalisation devient :

$$MFI = \frac{\mu_{20} \cdot 90(1-\varepsilon)C_b}{\rho_p \cdot d_p^2 \varepsilon^3 \cdot PTM_0 \cdot A_0^2} \quad (\text{éq. 10})$$

A_0 : Surface de la membrane du test de MFI-UF ($13,8 \times 10^{-4} \text{ m}^2$)

PTM_0 : Pression Transmembranaire (référence 2 bars)

Boerlage *et al.* (2002) ont utilisé des membranes dont les seuils de coupure varient entre 1 à 100 kDa de deux matériaux (polysulfone (PS) et polyacrylonitrile (PAN)) pour mesurer le MFI. La filtration est effectuée avec l'eau de robinet prétraitée par coagulation et sédimentation, à pression transmembranaire constante (1 bar) avec une acquisition du volume filtré toutes les minutes. La valeur du MFI-UF a été déterminée pour les membranes en PAN après 20 à 50 heures d'essais. Pour les membranes en PS, le MFI-UF n'a pas été obtenu dans ces délais. Les résultats varient entre 2000 et 13300 s/l^2 , la valeur élevée du MFI-UF est expliquée par la rétention de particules de très faible diamètre : elle est inversement proportionnelle au carré du diamètre des particules formant le gâteau. Par la suite, ces auteurs ont proposé qu'une membrane dotée d'un seuil de coupure de 13 kDa en PA est la plus appropriée pour déterminer le MFI-UF. Cette proposition est expliquée de la manière suivante : MFI-UF a pu être déterminé après 20 à 50 h de filtration de l'eau du robinet. La

filtration sur gâteau a été prouvée par la linéarité de la courbe t/V versus V qui a donné un MFI-UF stable au fil du temps. Une fois le nettoyage de la membrane réalisé avec de l'hypochlorite de sodium, la perméabilité initiale de la membrane est rétablie.

En utilisant les mêmes hypothèses que Boerlage *et al.* (2002), Roorda *et al.* (2001) ont défini le MFI-UF_n (Normalised MFI-UF), qui est calculé avec la même formule expérimentale que celle utilisée par Boerlage *et al.* (2002). La seule différence réside dans la normalisation des tests MFI-UF en utilisant une surface membranaire de 1 m² et une PTM de 1 bar. Au lieu de suivre l'évolution du volume de filtrat à pression constante, on suit l'évolution de la pression transmembranaire à débit constant. Les MFI-UF obtenus à pression constante sont importants par rapport à ceux mesurés à flux constant, ce qui peut être expliqué par la compressibilité du gâteau.

Le principal inconvénient du MFI-UF est que le flux d'eau filtrée est faible. C'est pour cela que le temps nécessaire à la réalisation du test est relativement important (pour que la valeur MFI-UF soit stable).

Une amélioration du MFI-UF a été proposée par l'utilisation de membranes de NF afin que les matières organiques dissoutes, responsables du colmatage, soient prises en compte (Khirani *et al.*, 2006). Ces auteurs ont montré que le NF-MFI peut être déterminé en une courte durée (environ 1 heure).

I.2.7. Notion de flux critique

Le concept de flux critique, initié par Field *et al.* (1995), est défini à l'origine pour des opérations de microfiltration. Mais il est aussi applicable aux opérations d'ultrafiltration, de nanofiltration et d'osmose inverse. Le flux critique (J_{crit}) peut être défini comme le flux correspondant à un état de transition entre une limitation au transfert réversible (polarisation de concentration) et le colmatage irréversible (formation d'un dépôt) (Bessière, 2005).

Chen *et al.* (1997) ont étudié la transition entre polarisation de concentration et formation d'un gâteau pour des suspensions colloïdales très fines, en microfiltration et ultrafiltration. Une valeur de flux critique a été mesurée. Au dessous de cette valeur, chaque augmentation ou diminution de flux entraînait une augmentation ou une diminution proportionnelle de pression transmembranaire. Dans ces conditions, la pression se stabilisait rapidement. Au dessus du flux critique, la pression transmembranaire a besoin d'une longue période pour se stabiliser lors de la diminution ou de l'augmentation du flux et un hystérésis

important est observé. En utilisant la microscopie électronique, Chen *et al.* (1997) ont montré que, lorsque le flux critique est dépassé, la couche de polarisation de concentration créée par les colloïdes se transforme en un gâteau consolidé qui est lent à dépolariiser, réduisant ainsi le flux.

Bacchin *et al.* (1995) ont aussi utilisé la notion de flux critique en étudiant les différents mécanismes agissant sur une particule lors de la filtration. Ils ont proposé de présenter chaque phénomène intervenant dans la limitation du flux (adsorption, flux critique, polarisation de concentration) comme un équilibre entre deux des trois mécanismes agissant sur une particule (figure 13).

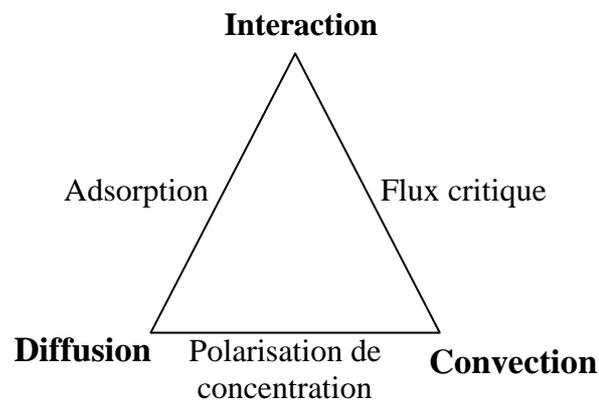


Figure 13 : Schéma des équilibres entre les différents mécanismes entrant en jeu dans une filtration, d'après Bacchin *et al.* (1995)

Dans ce modèle, le flux critique est défini comme le flux au dessous duquel les forces de répulsion entre les particules sont supérieures aux forces convectives : il n'y a alors pas de colmatage. Lorsque la filtration se fait au dessus du flux critique, les forces de convection sont supérieures aux forces d'interaction et le colmatage apparaît. Ce colmatage n'est pas instantané et a besoin, selon les conditions, de quelques minutes à quelques heures pour s'établir. Le flux critique est exprimé par Bacchin *et al.* (1995) ainsi :

$$J_{crit} = \frac{D_f}{\delta_L} \ln W_d \quad (\text{éq. 11})$$

Avec D_f : coefficient de diffusion

δ_L : épaisseur de la couche limite

W_d : facteur de stabilité des particules

Howell (1995) confirme expérimentalement l'existence de ce flux critique. Il introduit le concept de 'sub-critical flux' comme une zone où la membrane reste vierge de tout colmatage et où le flux reste stable pendant la durée totale d'opération du procédé membranaire. Il a réalisé ses expériences à flux constant et a défini le flux critique comme le flux au dessus duquel il existe un colmatage irréversible. En utilisant un flux transmembranaire constant, pour tout flux fixé au dessus du flux critique, une augmentation de la pression au cours du temps est observée avant d'atteindre un état stationnaire. Ce temps d'établissement correspond à la formation d'une couche de polarisation et au développement d'une résistance membranaire à l'écoulement.

Expérimentalement, J_{crit} correspond au dernier flux obtenu avant que la courbe $J=f(PTM)$ ne décroche de la droite (Figure 6). Field *et al.* (1995) distinguent la forme faible et la forme forte de flux critique. Avec la forme forte, les flux obtenus avant le flux critique sont similaires au flux du solvant pur. Ces flux sont obtenus pour des suspensions simples de cellules ou de colloïdes à faible concentration (Wu *et al.*, 1999 ; Metsämuuronen *et al.*, 2002). Dans le cas des suspensions plus complexes contenant un mélange de composés, on obtient la forme faible du flux critique.

Le flux critique dépend des caractéristiques du fluide filtré (composition, concentration, taille et charge des solutés, force ionique), de la nature et des caractéristiques de la membrane et de l'écoulement tangentiel (Bacchin *et al.*, 2006). Il augmente avec la taille des particules, la vitesse de l'écoulement tangentiel et les répulsions électrostatiques entre membrane et solutés (Madaeni, 1997 ; Kwon *et al.*, 1998 ; Chan *et al.*, 2002). Il diminue avec l'augmentation des concentrations en colloïdes et solutés (Chen *et al.*, 1997 ; Metsämuuronen *et al.*, 2005).

En filtration tangentielle, la méthode de détermination adaptée pour mesurer le flux de transition irréversible est basée sur l'application d'échelons de flux ou de pression et sur le suivi de la réponse de pression ou de flux en état stationnaire.

Les déterminations menées à partir d'échelons de flux croissants identifient le flux critique quand la pression augmente continuellement. Ces méthodes sont largement utilisées dans le domaine des bioréacteurs à membrane.

Espinasse *et al.* (2002) ont développé une nouvelle façon de déterminer le flux de transition par échelons de pression pour évaluer le colmatage irréversible en fonction de l'augmentation de pression. Le principe (figure 14) est d'alterner des échelons de pression avec des variations de pression positives puis négatives (A) et d'observer le flux stationnaire

obtenu (B). Quand une diminution de flux est repérée à l'échelon 3, la comparaison des flux obtenus sur les échelons 4 et 1 permet de déterminer la réversibilité du colmatage pour la pression correspondant à l'échelon 3. Cette irréversibilité est tirée de la position du flux obtenu au point 4 sur le segment (a-b). Si le flux stationnaire correspondant à la pression au point 4 est en a, le colmatage est totalement réversible, si le flux obtenu est en b, la limitation au transfert est 100% irréversible.

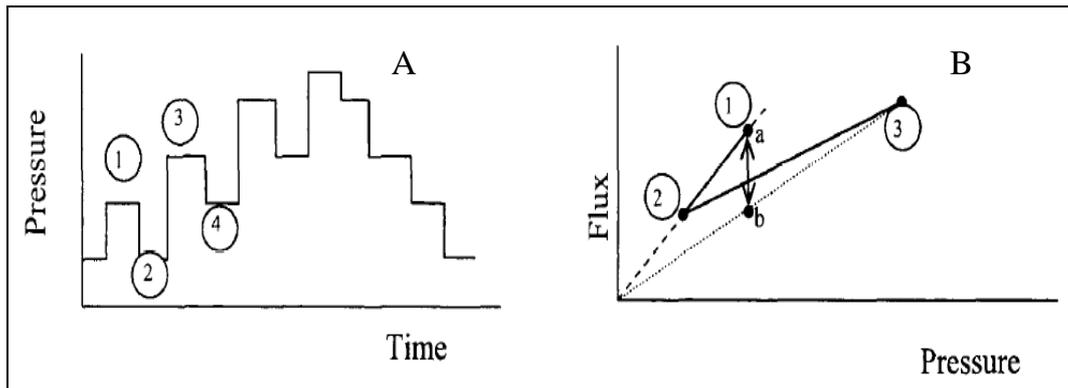


Figure 14. Mesure du flux critique par échelons de pression (Espinasse et al., 2002)

En microfiltration et ultrafiltration, le concept de flux critique est surtout utilisé pour des suspensions « modèles » et peu pour des mélanges réels complexes (présence simultanée de particules de différentes tailles, de macromolécules, de colloïdes, de sels, ...).

I.3. Lutte contre le colmatage

Divers procédés de lutte contre le colmatage ont été étudiés pour différents domaines d'application (figure 15) On distingue les méthodes chimiques et physiques et les méthodes hydrodynamiques, objets de la majorité des études sur la lutte contre le colmatage.

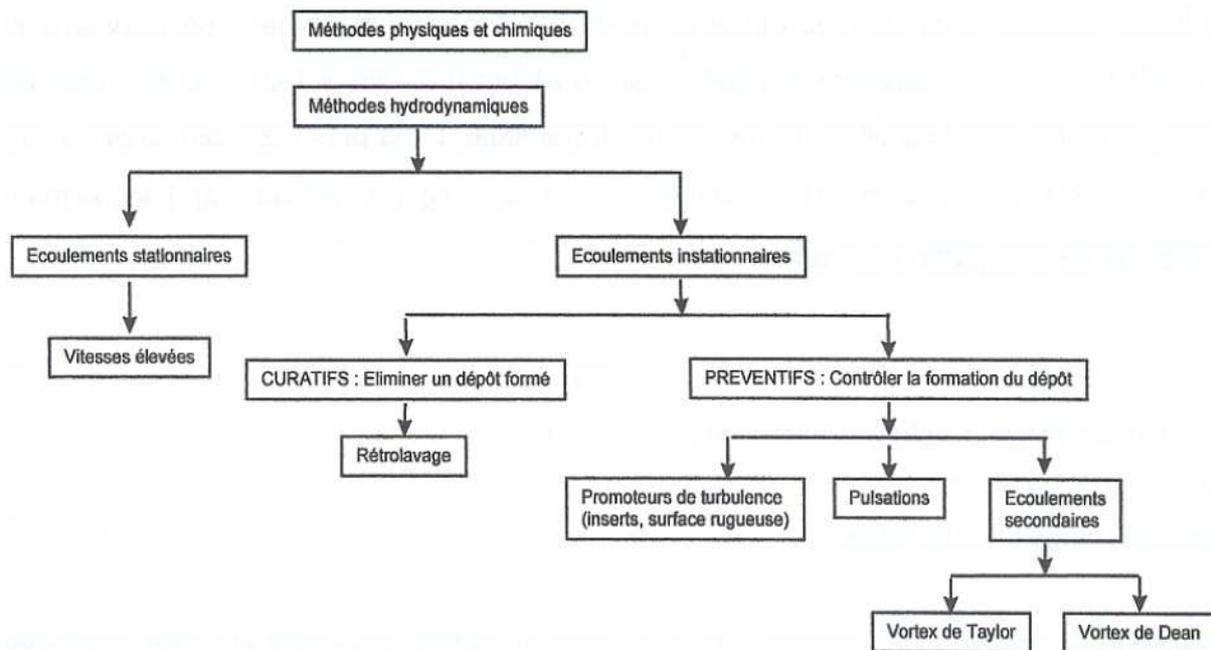


Figure 15: Méthodes pour lutter contre le colmatage, d'après Laborie (1998)

I.3.1. Méthodes physiques et chimiques

Les méthodes physiques consistent à ajouter dans l'effluent des particules sensées former une pré-couche non colmatante contrôlant le dépôt ultérieur, ou encore à appliquer un champ électrique pour attirer les particules chargées et les entrainer loin de la membrane (Radovich *et al.*, 1980 ; Profitt *et al.*, 1986 ; Kim *et al.*, 1999). En outre, le prétraitement du fluide à filtrer par ajout de coagulant ou d'adsorbant pour limiter le colmatage organique peut être référencé parmi ces techniques.

Les méthodes chimiques consistent à modifier les propriétés chimiques de la membrane pour réduire les forces attractives ou à augmenter les forces répulsives entre solutés et membrane (Belfort *et al.*, 1994). Il s'agit surtout d'empêcher l'adsorption des macrosolutés et de faciliter la pénétration du solvant dans les pores de la membrane. Différentes techniques ont été utilisées : par exemple, le greffage de polymères (Brink *et al.*, 1993 ; Reddy *et al.*, 2003), les méthodes d'irradiation (Nyström *et al.*, 1991 ; Rajam *et al.*, 2006) ou bien encore l'activation de plasma (Ulbricht *et al.*, 1995 ; Chen *et al.*, 1999). Cependant, le traitement de surface n'est parfois pas stable et n'a parfois qu'un faible effet sur le comportement des particules en suspension dès qu'un premier dépôt est établi sur la surface de la membrane.

I.3.2. Méthodes hydrodynamiques

Différentes méthodes de production d'instabilités ont été étudiées. Elles peuvent être classées en deux catégories de procédés : les procédés préventifs qui servent à éviter la formation d'un dépôt au cours de la filtration et les procédés curatifs qui consistent à éliminer un dépôt déjà formé.

I.3.2.1. Procédés préventifs

Plusieurs techniques de génération d'instationnarités peuvent être utilisées : promoteurs de turbulence, pulsations, vibrations mécaniques, ou encore écoulements secondaires. Elles servent toutes à limiter le colmatage résultant de la filtration par une augmentation de la contrainte à la paroi. Dans les procédés membranaires, l'utilisation d'air pour limiter le colmatage en l'injectant pendant la filtration est très répandue et a montré son efficacité pour améliorer le flux de perméat. L'écoulement gaz-liquide permet ainsi de limiter la couche de polarisation de concentration et la formation d'un colmatage par des particules. Dans le cas des membranes planes et tubulaires, l'amélioration du flux de perméat due à l'air est expliquée par des écoulements secondaires produits par les bulles et par la succession de contraintes de cisaillement opposées créées par le mouvement des bulles (Cui *et al.* 1996 ; Li *et al.*, 1998 ; Vera *et al.*, 2000 ; Ducom *et al.*, 2002 ; Mercier-Bonin *et al.*, 2003 ; Gupta *et al.*, 2005 ; Le Clech *et al.*, 2005). Pour les membranes fibres creuses, l'amélioration du flux est non seulement attribuée aux deux mécanismes précédents mais aussi au déplacement physique de la couche de polarisation, à l'agitation intermittente et au mouvement latéral des fibres (Bellera *et al.*, 1996 ; Ueda *et al.*, 1997 ; Laborie 1998 ; Chang *et al.*, 2002 ; Cui *et al.*, 2003 ; Wiscakana *et al.*, 2005 ; Gosh, 2006 ; Lu *et al.*, 2008 ; Tian *et al.*, 2010).

I.3.2.2. Procédés curatifs

Ces méthodes visent à éliminer le dépôt déjà formé. On distingue parmi celles-ci deux grandes familles de procédés curatifs : le rétrolavage et les lavages chimiques.

I.3.2.2.1. Rétrolavage

Le rétrolavage (RL), une méthode largement utilisée dans les systèmes de MF et d'UF pour supprimer le colmatage lors de la phase de filtration (Figure 16), consiste à inverser périodiquement le sens d'écoulement et le gradient de pression par rapport à la filtration. Le compartiment perméat étant sous pression, le perméat passe à travers la membrane ; ce qui

permet d'arracher et d'évacuer le dépôt formé lors de la filtration. Cette technique a pour but de conserver des performances acceptables de filtration au cours du temps. La figure 17 représente le schéma des cycles de filtration/RL.

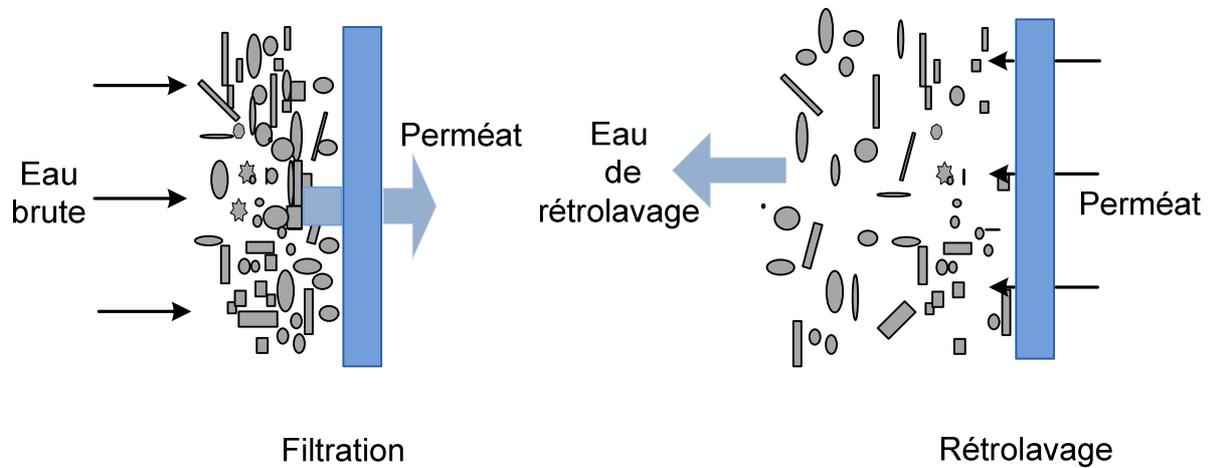


Figure 16 : Schéma représentatif des procédés de filtration et de rétrolavage

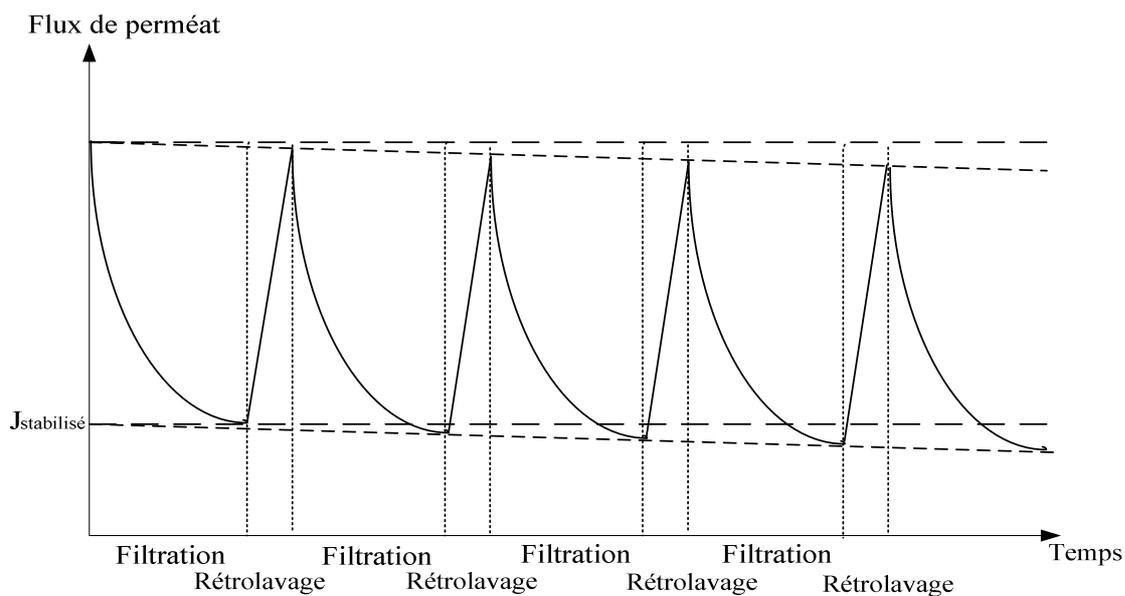


Figure 17 : Représentation schématique des cycles de filtration/RL

L'efficacité du procédé de rétrolavage dépend de plusieurs paramètres opératoires : la pression transmembranaire de rétrolavage, le débit de rétrolavage, la durée, la fréquence de rétrolavage, etc. Elle est aussi liée à la structure du dépôt formé pendant la phase de filtration. Hong *et al.* (2005) ont montré que lors de la microfiltration de particules colloïdales, la densification du dépôt formé induite par l'augmentation de la force ionique diminue l'efficacité du RL. Bourgeois *et al.* (2001) ont constaté que l'augmentation de la concentration en petites particules (inférieures à 5 μm de diamètre) lors de l'ultrafiltration

d'eaux usées, conduit à la formation d'un dépôt plus résistant, rendant ainsi moins efficace cette procédure.

La différence de pression efficace entre la filtration et le rétrolavage joue un rôle très important sur la performance de ce procédé. Xu *et al.* (1995) ont constaté que la PTM de RL ne doit pas être inférieure à celle de filtration. Nakasuka *et al.* (1996) ont trouvé que le RL est le plus efficace quand la PTM de RL est deux fois plus élevée que celle de filtration. Kennedy *et al.* (1998) ont étudié les conditions de RL pour maximiser le flux net produit (c'est le flux total obtenu lors de la filtration minoré de la consommation des RLs rapporté au temps complet). Ils ont observé que l'augmentation du rapport entre PTM de RL et PTM de filtration (P_r/P_f) au delà de 2,5 ne résulte pas en la restauration du flux dans la gamme de pressions étudiée (0,2-1,6 bar). Ils ont aussi trouvé que pour toutes les valeurs de PTM de RL et de durées de RL testées, le flux net augmente jusqu'à ce que la valeur de P_r/P_f atteigne 2,5 et puis diminue bien que le flux restauré augmente (Figure 18).

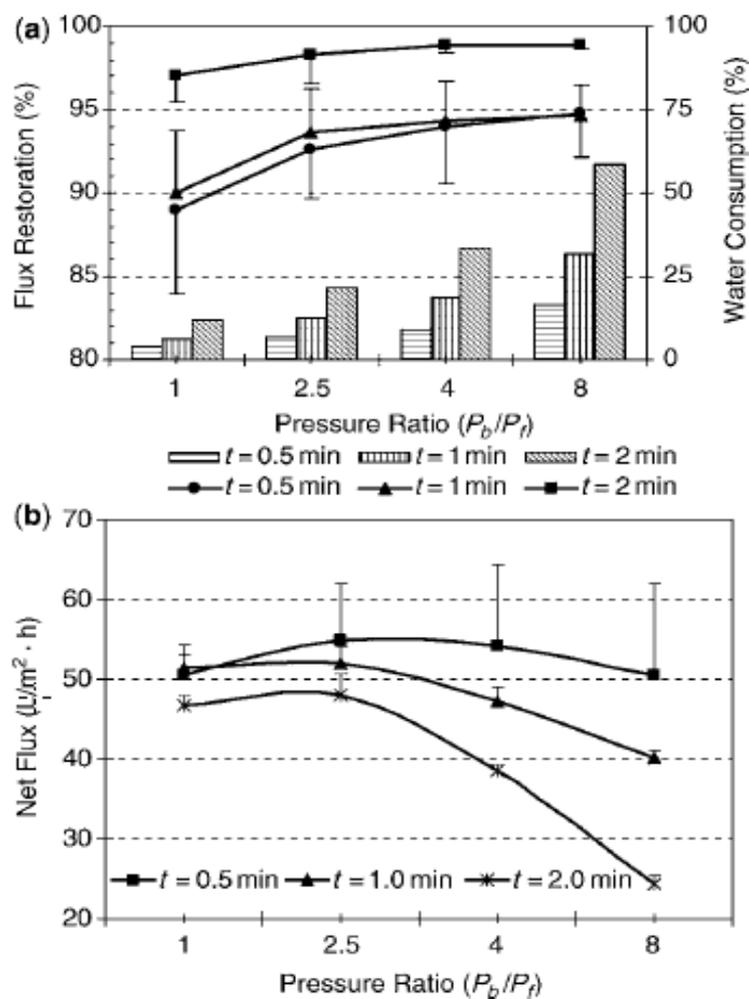


Figure 18 : Influence de la PTM de RL sur le flux restauré et la consommation d'eau (a) et sur le flux net produit (b) (t =durée de RL $P_b/P_f = P_r/P_f$) (Kennedy *et al.*, 2008)

La fréquence et la durée de rétrolavage sont aussi des paramètres importants pour les performances du procédé de filtration à long terme. En général, la durée et la fréquence de rétrolavage sont comprises entre quelques dizaines de secondes à quelques minutes et 10 minutes à 60 minutes respectivement (Zhang *et al.*, 2006 ; Harpen *et al.*, 2005). L'optimisation de la durée de rétrolavage contribue au succès du procédé de filtration en termes d'élimination de dépôt formé et de production satisfaisante de perméat. En effet, une durée très courte ne permet pas d'éliminer totalement le dépôt réversible. De plus, Smith *et al.* (2005), lors d'une étude de filtration d'eau usée synthétique à flux constant, ont constaté qu'avec une courte durée de RL, le dépôt retiré de la surface membranaire n'est pas suffisamment propulsé loin du voisinage de la membrane, ce qui conduit à une redéposition immédiate de particules sur la membrane et entraîne une augmentation de PTM importante lors du cycle de filtration suivant. En revanche, une durée de RL très longue retire efficacement le dépôt réversible mais n'est pas satisfaisante en terme de production de perméat : une quantité supplémentaire de perméat est utilisée inefficacement, réduisant ainsi la productivité du système (Hwang *et al.*, 2009) et augmentant la consommation énergétique (Smith *et al.*, 2006).

Le problème de l'optimisation de la fréquence de RL est similaire à celui de la durée de rétrolavage. Une fréquence de rétrolavage très élevée conduit à une perte de production de perméat. Une fréquence très faible implique un rétrolavage inefficace en ce qui concerne l'enlèvement de la couche réversible. Plusieurs études ont montré qu'une longue période de filtration diminue l'efficacité du rétrolavage (Deracolis *et al.*, 2001 ; Chen *et al.*, 2003 ; Hong *et al.*, 2005 ; Ye *et al.*, 2010), car elle conduit au développement d'une couche de dépôt plus épaisse, plus compressible et favorise la formation d'un colmatage irréversible.

Le rétrolavage est une technique efficace, mais il est fortement consommateur en eau propre (de 10% à 30% du perméat). A long terme, il pose des problèmes de pertes de perméabilité initial de la membrane à cause du colmatage irréversible. De plus, il correspond à un temps d'arrêt de la production, même de courte durée. Ainsi, les rétrolavages diminuent la productivité de l'installation par les pertes en eau qu'ils engendrent.

I.3.2.2.2. Lavage chimique

Le lavage chimique est généralement utilisé quand la membrane est colmatée et que les rétrolavages n'ont pas permis de retrouver sa perméabilité. Différents réactifs sont utilisés de façon isolée ou combinée selon le type de colmatage et la résistance de la membrane.

En général, un lavage chimique à pH alcalin est effectué si le colmatage est essentiellement d'origine organique. En effet, l'action la plus intéressante des agents caustiques est l'hydrolyse alcaline des matières organiques du gâteau. Si le colmatage est d'origine minérale, on utilisera un lavage chimique à pH acide. On peut aussi avoir recours à certains oxydants comme le chlore, le peroxyde d'hydrogène (ils éliminent les microorganismes par solubilisation ou hydrolyse de leurs cellules), des complexants (qui agissent plus particulièrement sur des métaux ou sels lourds), des enzymes (qui provoquent l'hydrolyse des exopolymères de nature protéique ou glycoprotéique qui protègent les microorganismes) ou encore de détergents (qui, grâce à leur formulation complexe, combinent les actions d'hydrolyse, de complexation et de tensio-actifs).

Le lavage chimique est un procédé très efficace, utilisé dans toutes les stations de traitement des eaux. Néanmoins, tout comme le procédé de rétrolavage, le lavage chimique présente quelques inconvénients : il nécessite l'arrêt de l'installation pendant plusieurs heures, ce qui correspond à une période de non production très importante. Il implique par ailleurs l'utilisation de produits chimiques dont la présence dans les eaux de rétrolavage peut poser des problèmes.

I.4 Composition de l'eau de mer

L'eau de mer regroupe l'eau salée des mers et des océans de la surface du globe. Elle représente 96,4 % de la totalité des grands réservoirs d'eau de la surface terrestre. Les paragraphes suivants présentent la composition de l'eau de mer : un ensemble complexe d'espèces inorganiques et organiques.

I.4.1. Espèces inorganiques

I.4.1.1. Eléments majeurs

En 1819, Marcet a fait remarquer que les eaux de mer provenant de diverses parties du domaine océanique différaient les unes des autres par leur teneur globale en sel, mais aussi qu'elles contenaient toutes les mêmes ingrédients, et ce dans des proportions sensiblement identiques. Maury (1855) et, plus tard, Dittmar (1884) cité par Copin-Montégut (1996) affirment que les constituants de l'eau de mer sont aussi constants que ceux de l'atmosphère. Ce principe de constance de composition relative des eaux de mer est rapporté dans la littérature anglo-saxonne sous le nom de « principe de Marcet », alors qu'en français on utilise plus volontiers l'expression « loi de Dittmar ». Plusieurs éléments naturels ont été analysés et détectés dans l'eau de mer, mais on nomme ceux qui apportent une contribution

significative au milieu physique « eau de mer ». Ils ont une concentration supérieure à 1 mg/kg et sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 4. Concentration des principales espèces présentes dans une eau de mer de salinité 35000 mg.kg⁻¹ (Copin-Montégut, 1996)

Espèces	Concentration (mg/kg)
H ₂ O	964850
Na ⁺	10770
Mg ²⁺	1290
Ca ²⁺	412,1
K ⁺	399
Sr ²⁺	7,9
B _{total}	4,5
Cl ⁻	19354
SO ₄ ²⁻	2712
HCO ₃ ⁻ + CO ₃ ²⁻	118-146
Br ⁻	67,3
F ⁻	1,3

Le tableau 4 soulève les remarques suivantes :

- L'ensemble des espèces chimiques figurant dans le tableau 4 (en dehors de l'eau) constitue plus de 99,99% de la masse totale des substances dissoutes dans l'eau de mer.
- Le nombre de chiffres significatifs dépend de la précision analytique.
- La plupart des espèces présentes sont des électrolytes forts ; certaines espèces peuvent se trouver partiellement associées pour constituer des ions complexes ou des formes neutres.
- Le bore est sous forme d'acide borique B(OH)₃, qui n'est que partiellement dissocié en ions borates dans la gamme de pH des eaux de mer selon l'équilibre de dissociation B(OH)₃ + H₂O ↔ B(OH)₄⁻ + H⁺. La concentration en bore total (la somme de l'acide borique et du borate) est indépendante du pH.
- L'ion bicarbonate est en équilibre de dissociation avec l'ion carbonate HCO₃⁻ ↔ CO₃²⁻ + H⁺. Cependant, la somme HCO₃⁻ + CO₃²⁻ est légèrement variable en raison de l'implication du carbone dans les processus biologiques.

- La masse totale des éléments dans le tableau (eau non comprise) atteint environ 35,15 g.kg⁻¹, alors que la salinité nominale est de 35000 mg.kg⁻¹ ; de même, la teneur en ions chlorures est de 19,354 g.kg⁻¹ alors que la chlorinité d'une eau de salinité 35 g.kg⁻¹ est de 19,354 mg.kg⁻¹ ; ces différences sont dûes aux définitions des termes de salinité et chlorinité.

I.4.1.1. Eléments nutritifs

Le terme d'« éléments nutritifs » comprend principalement des composés azotés, le phosphore sous forme de phosphate et le silicium tel que la silice.

Le phosphore

Dans l'eau de mer, 10% de phosphate inorganique est présent sous forme PO₄³⁻ et pratiquement tout le phosphore restant existe sous forme HPO₄²⁻. Les concentrations totales en phosphate sont de l'ordre de quelques μmol/L.

Le silicium

Le silicium en solution dans l'eau de mer est présent sous forme d'acide silicique Si(OH)₄. Le silicium est utilisé par des organismes marins pour constituer leurs structures dures en opale ou silice amorphe hydratée SiO₂, nH₂O. La concentration du silicium est environ de 2mg/kg. Whitehouse *et al.* (1996) ont rapporté que la concentration du silicate (SiO₃²⁻, SiO₄⁴⁻, etc.) dépend de la température de l'eau de mer. Elle est ainsi plus faible en été qu'en hiver.

Les composés azotés

On distingue l'azote sous forme gaz (N₂) et l'azote sous forme d'ions nitrates (NO₃⁻), le nutriment. L'azote gazeux ne constitue pas une source directement utilisable par les organismes autotrophes. L'eau de mer contient environ 11 mg.kg⁻¹ d'azote gazeux (N₂), alors que la concentration totale d'azote moyenne est de 11,5 mg.kg⁻¹ (Brown *et al.*, 1997). Le nitrate constitue une petite fraction de l'azote total. Il est le produit final d'oxydation des composés azotés. La nitrification s'effectue dans des eaux normalement oxygénées en présence de bactéries nitrifiantes. En conditions anoxiques, les ions nitrates sont convertis en azote moléculaire par dénitrification.

Les concentrations en ions ammonium (NH₄⁺) sont très variables. La quantité excède rarement 5 μmol/L dans des eaux oxygénées. Des concentrations de 100 μmol/L peuvent être atteintes dans les eaux profondes anoxiques par ammonification des matières organiques. L'ammonium est également la forme prédominante d'azote inorganique dans les couches de surface après les efflorescences algales.

I.4.1.2. Eléments inorganiques traces

Les éléments traces sont très nombreux et sont définis comme les éléments présents avec une concentration d'environ une partie par billion ($10^{-3} \text{ mg.kg}^{-1}$) en masse, ou moins. Le tableau 5 présente les principaux éléments traces métalliques présents dans l'eau de mer.

Tableau 5. Concentration des principaux éléments inorganiques traces dans l'eau de mer (Wright *et al.*, 1995)

Eléments	Concentration ($10^{-3} \text{ mg.kg}^{-1}$)
Arsenic, As	2
Titane, Ti	1
Zinc, Zn	0,5
Nickel, Ni	0,48
Aluminium, Al	0,4
Chrome, Cr	0,3
Selenium, Se	0,2
Cadmium, Cd	0,1
Cuivre, Cu	0,1
Fer, Fe	0,055
Manganèse, Mn	0,03
Plomb, Pb	0,002
Mercure, Hg	0,001

I.4.2. Matières organiques

L'océan est le plus gros réservoir de carbone organique sur terre. Son énorme stock, d'environ 700 Gt de carbone, dépasse le réservoir atmosphérique. La majeure partie du carbone organique (> 92%) se trouve sous forme dissoute et de molécules de faibles poids moléculaires. Seul 1% du carbone organique est de la matière organique particulaire (Benner *et al.*, 1997). La séparation entre fractions particulaire et dissoute s'effectue par filtration à travers des filtres de porosité comprise entre 0,2 et 1,0 μm . Le plus souvent, une membrane avec des pores de 0,45 μm est utilisée (Baldock *et al.*, 2004). La concentration des matières organiques dissoutes et particulaires dépend de la profondeur dans l'océan : l'eau de mer surfacique a une concentration plus élevée que l'eau de profondeur (Benner *et al.*, 1997).

I.4.2.1. Matières organiques particulières MOP

L'eau de mer contient des matières organiques particulières dont les constituants possèdent des tailles très diverses. Les plus petites particules (moins de 1 µm jusqu'à quelques dizaines de micromètres) se composent de bactéries et de cellules algales, d'autres débris organiques fins et des petits organismes hétérotrophes comme le microzooplancton. La gamme de tailles allant de quelques dizaines à quelques centaines de micromètres comporte des grands débris et des agglomérats fécaux, produits de l'agrégation biologique (appelée « neige marine » qui est formée à partir de matière organique dissoute colloïdale et de petites particules).

I.4.2.1.1. Phytoplancton

Le phytoplancton ou « plancton végétal » est un organisme autotrophe microscopique qui vit dans les océans. Il est le composant premier de la chaîne alimentaire marine. La taille des cellules phytoplanctoniques varie de quelques centaines de nanomètres (200 nm) jusqu'à quelques centaines de micromètres (200 µm). Le phytoplancton peut être classifié selon sa taille (Sieburth et coll, 1978) : picophytoplancton (0,2-2 µm) – chroococcoïde, des cyanobactéries, prochlorophytes et bactéries ; nanophytoplancton (2-20 µm) – petites microalgues et microphytoplancton (20-200 µm) – larges dinoflagellés et diatomées.

Les deux classes de phytoplancton marin les plus abondantes en espèces sont celles des diatomées et des dinoflagellés. La quantité de biomasse planctonique dépend de la saison. Bresnan *et al.* (2009) ont rapporté que dans le nord-est de l'Océan Atlantique, la communauté de phytoplancton est faible en hiver (<1 µg.L⁻¹), que les diatomées sont très présentes au printemps et en début d'été (10⁶ cellules/L), et que les dinoflagellées apparaissent de la mi-été jusqu'à la fin de l'été (4.10⁴ cellules/L).

Le phytoplancton constitue la majorité de la biomasse vivante existante dans les océans. La composition chimique de ces algues varie peu d'une espèce à l'autre avec une prédominance des protéines par rapport aux sucres et aux lipides. Pour une composition moyenne de 30% de sucres, 10% de corps gras, 50% de protéines et 5% d'acides nucléiques et en se basant sur les formules brutes moyennes de ces quatre classes de molécules, la formule brute du phytoplancton est C_{4,32}H_{7,10}O_{1,99}N_{0,65}, formule en accord avec le rapport C/N d'environ 7 généralement admis pour le phytoplancton.

I.4.2.1.2. Agrégation biologique

Il existe des agrégats facilement visibles (macroscopiques), appelés « neige marine » (> 0,5 mm). Les agrégats dans la couche de profondeur moyenne (1000-4000 m) sont principalement composés de dépôts biologiques siliceux, de matières organiques amorphes et de microorganismes (Ransom *et al.*, 1998). Des minéraux à base d'argile sont également des composants mineurs de ces agrégats. Différentes hypothèses ont été proposées pour expliquer la formation des macroagrégats qui décantent rapidement pendant les efflorescences de phytoplancton : en premier lieu, l'agrégation due à la collision entre des cellules de phytoplancton et en second lieu, l'agrégation due à la présence d'exopolymères transparents : les polysaccharides excrétés par le phytoplancton.

La distribution du carbone organique particulaire (COP) et de l'azote organique particulaire (NOP) est principalement contrôlée par l'intensité de la production primaire (la production de matière organique végétale (biomasse), issue de la photosynthèse, par des organismes autotrophes) des organismes autotrophes. Des concentrations élevées de COP et NOP peuvent être observées pendant les blooms du phytoplancton en surface des océans et dans les eaux côtières. En général, la concentration de COP est comprise entre 0,05 à 1,00 mg/l pour les eaux côtières et est en moyenne de 0,15 mg/l dans les eaux de surface.

I.4.2.2. Matières organiques dissoutes

La matière organique dissoute (MOD) est un mélange complexe de molécules d'origine diverse présentes dans l'eau de mer. La concentration de chaque espèce est très faible, mais on peut trouver dix milliers de molécules différentes dans l'eau de mer. Le carbone organique dissous est un élément important dans le cycle du carbone et la chaîne alimentaire marine. Il influence la pénétration de la lumière, l'échange de gaz à la surface de l'océan, la disponibilité des métaux traces et des nutriments pour les organismes. Le phytoplancton constitue une source primaire de MOD.

I.4.2.2.1. Production et disparition de MOD (Matière Organique Dissoute)

La zone aquatique qui est exposée à une lumière suffisante pour que la photosynthèse ait lieu est le site principal de production de la MOD dans un océan ouvert. La quantité et la qualité de la MOD produite varient considérablement et sont contrôlées par plusieurs paramètres biologiques, chimiques et physiques. La MOD est produite par 5 mécanismes : (i)

la libération extracellulaire par le phytoplancton ; (ii) la libération et l'excrétion par le zooplancton ; (iii) la libération par lyse cellulaire à la fois virale et bactérienne ; (iv) la solubilisation de particules et (v) la transformation bactérienne.

(i) Production extracellulaire par le phytoplancton : une libération extracellulaire peut avoir lieu pendant le déclin des efflorescences phytoplanctoniques après épuisement des nutriments. De 2% à 10% (5% en moyenne) de la production primaire sont excrétés directement par le phytoplancton sous forme de COD. Aluwihare et Repecta (1999) ont réalisé des expériences de cultures algales et ont montré que la MOD excrétée est composée principalement de polysaccharides.

(ii) Production de MOD par le zooplancton : la MOD est un sous-produit de l'ingestion et de la digestion du zooplancton. Les deux classes de zooplancton (microzooplancton et macrozooplancton) éliminent des fractions significatives de la production du phytoplancton et des bactéries dans les systèmes marins (jusqu'à 77% pour le macrozooplancton). La production de MOD par le zooplancton est largement corrélée avec la quantité de nourriture disponible et sa libération est plus importante durant les phases de croissance du phytoplancton.

(iii) Production de MOD par lyse cellulaire : les infections virales causent de 10% à 50% de la mortalité bactérienne. Ce mécanisme est aussi relié au déclin de production primaire et à la mortalité des cellules eucaryotes. Environ 3% de la production primaire totale sont perdus par lyse virale. La lyse de bactéries par d'autres bactéries est associée à la production de vésicules externes sur les parois membranaires. La lyse bactérienne peut influencer la libération des composés labiles de MOD utilisés pour soutenir la croissance microbienne future ainsi que la libération de composés récalcitrants qui s'accumulent dans l'eau de mer - comme les composés de parois bactériennes par exemple.

(iv) Solubilisation de particules : une fraction significative de la production de MOD est issue de l'hydrolyse enzymatique du phytoplancton. Les bactéries attachées sur des agrégats possèdent des ectoenzymes en quantités importantes, responsables de la production de MOD et de colloïdes à partir de MOP.

(v) Transformation bactérienne : des études ont montré que le bactérioplancton peut aussi être une source de matière organique. Le bactérioplancton libère directement de la MOD sous forme d'enzymes d'hydrolyse.

Le mécanisme principal de disparition de la MOD marine est la consommation par les bactérioplanctons hétérotrophes. Ils sont les consommateurs majoritaires de la MOD dans l’océan. Les bactérioplanctons ont la capacité de transporter directement des composés de faible masse moléculaire (FMM) (des composés qui passent à travers une membrane dont le seuil de coupure est de 500-1000 Da) à travers leurs membranes par des perméases. Des composés de haute masse moléculaire (HMM) (des composés qui sont retenus par une membrane dont le seuil de coupure est de 1000 Da) sont également utilisés rapidement par des bactérioplanctons, puis ils sont hydrolysés en composés de FMM par des enzymes hydrolytiques. La figure 19 récapitule le procédé de production et de consommation de MOD dans des systèmes marins.

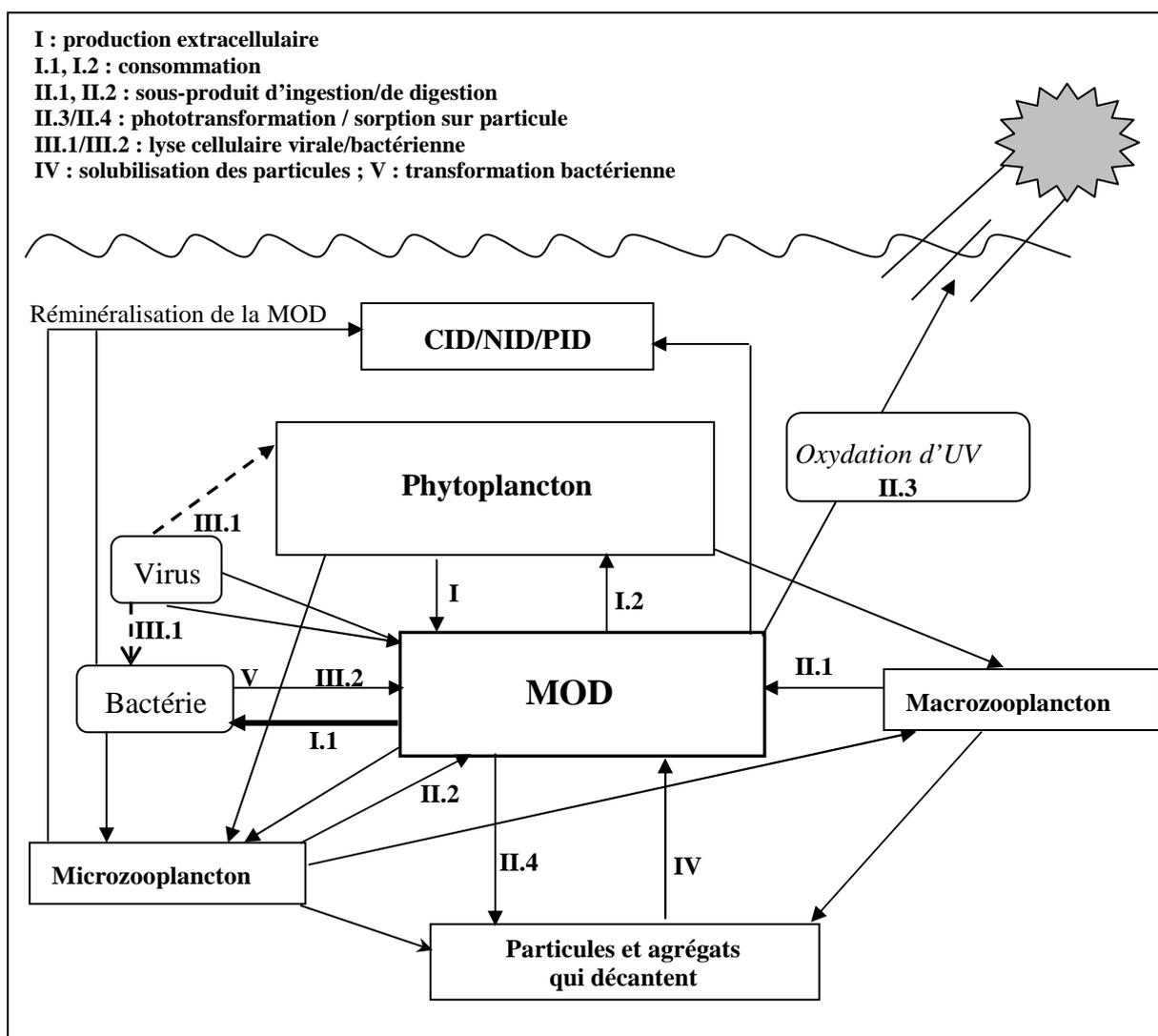


Figure 19 : Schéma représentatif du cycle de la MOD dans les systèmes marins (Hanselle et Carlson, 2002)

I.4.2.2.2. Nature de la MOD

❖ *Concentration globale en MOD* : la concentration globale en COD est comprise entre 0,5 et 4 mg/l dans une eau de mer de surface et peut atteindre jusqu'à 20 mg/l pour les eaux côtières. Pour des océans ouverts, cette valeur est souvent de l'ordre de 1 mg/l C. Le tableau 6 présente les valeurs caractéristiques des COD, NOD (Azote organique dissous) et POD (Phosphore organique dissous) des eaux de mer de surface et des eaux profondes :

Tableau 6. Valeurs caractéristiques des COD, NOD et POD dans l'eau de mer (Hansell et Carlson, 2002)

Caractéristiques chimiques	Eaux de surface (<100 m)	Eaux profondes (>1000 m)
Carbone organique dissous – COD (μM)	60-90	35-45
Azote organique dissous – NOD (μM)	3,5-7,5	1,5-3,0
Phosphore organique dissous – POD (μM)	0,1-0,4	0,02-0,15
Rapport COD /NOD	9-18	9-18
Rapport COD/POD	180-570	300-600

Les rapports stœchiométriques caractéristiques des matières organiques dissoutes ont été calculés à partir des valeurs moyennes de COD, NOD et POD :

- C/N=13,6 ; C/P=300 ; C/N/P=300/22/1 pour une eau de surface,
- C/N=17,8 ; C/P=444 ; C/N/P=444/25/1 pour une eau profonde.

Ces rapports indiquent que la matière organique dissoute d'une eau de surface est pauvre en azote et en phosphore, comparée à la composition moyenne du plancton. Pour des eaux profondes, cette pauvreté est encore plus importante.

❖ *Taille de la MOD* : La MOD peut être classifiée selon sa taille, en MOD de faible masse moléculaire (FMM), MOD de masse moléculaire moyenne (MMM) et MOD de haute masse moléculaire (HMM). La MOD de HMM est définie comme la fraction qui est retenue par une membrane de seuil de coupure de 10000 Da, ce qui équivaut à une taille moyenne des pores d'environ 1 nm. La MMM et la FMM sont les fractions qui peuvent traverser cette membrane et qui ont respectivement des masses molaires de 1-10 kDa et inférieures à 1 kDa. Dans les océans ouverts et les régions côtières, leurs proportions sont respectivement de 3-10%, 20-40% et 50-70%.

❖ *Composition de la MOD* : La composition chimique de la MOD peut être décomposée en 3 groupes : les matières humiques, les composés identifiables et les fractions de MOD non

caractérisées. Les matières humiques ne représentent que 5% à 25% du COD des eaux de mer (Druffel *et al.*, 1992). En général, on ne dispose que de peu de données sur la composition moléculaire de la MOD dans l'océan. Le tableau 7, présente les résultats de différentes études pour des eaux de surface et des eaux profondes. Ces données existent pour trois classes de composés : les acides aminés, les sucres et les lipides. Une faible fraction de la MOD est caractérisée, de 87 à 99% des COD et NOD restent non caractérisés.

**Tableau 7 : Composition moléculaire de la MOD de l'eau de mer
(Hansell et Carlson, 2002)**

Composition moléculaire	Eau de surface (<100 m)	Eaux profondes (>1000 m)
Sucre ($\mu\text{M C}$; mg/l C équivalent glucose)	10-25 ; 0,12-0,30	5-10 ; 0,06-0,12
Sucres neutres hydrolysables (nM ; $\mu\text{g/l C}$)	200-800 ; 2,4-9,6	20-170 ; 0,2-2,0
Acides aminés hydrolysables (nM ; $\mu\text{g/l C}$)	200-500 ; 2,4-6	80-160 ; 1,0-1,9
Sucres aminés hydrolysables (nM ; $\mu\text{g/l C}$)	42-94 ; 0,5-1,1	4-9 ; 0,05-0,1
Lipides (extractibles par solvant; nM ; $\mu\text{g/l C}$)	0,2-0,7 ; 0,002-0,008	Non déterminé
Sucres neutres hydrolysables (% COD)	2-6	0,5-2,0
Acides aminés hydrolysables (% COD)	1-3	0,8-1,8
Sucres aminés hydrolysables (% COD)	0,4-0,6	0,04-0,07
Lipides (% COD)	0,3-0,9	Non déterminé
Acides aminés hydrolysables (% NOD)	6-12	4-9
Sucres aminés hydrolysables (% NOD)	0,8-1,7	0,2-0,4

La plupart des acides aminés présents dans l'eau de mer apparaît sous forme polymérique. Ces acides combinés proviennent des déchets de broutage du zooplancton, de l'autolyse du phytoplancton et de l'hydrolyse bactérienne de la matière organique particulaire.

Les sucres constituent 15 à 30% de la MOD marine. Les sucres dissous se présentent sous forme de polymères et monomères. Une grande partie de ces sucres est excrétée par le phytoplancton.

Les lipides constituent la troisième classe la plus importante de composés biochimiques dans les organismes après les acides aminés et les sucres, car ils sont présents dans les membranes de nombreux organismes. Le plancton présente un contenu lipidique équivalent à 10-60% du carbone organique, alors que moins de 10% des exsudats extracellulaires sont sous forme lipidique.

MATERIEL ET METHODES

II.1 Dispositifs expérimentaux

Au cours des études présentées dans ce mémoire de thèse, deux pilotes appelés UF20 et PMI, sont utilisés.

II.1.1. Pilote à membrane immergée (PMI)

Le schéma suivant représente le pilote à membrane immergée, noté PMI.

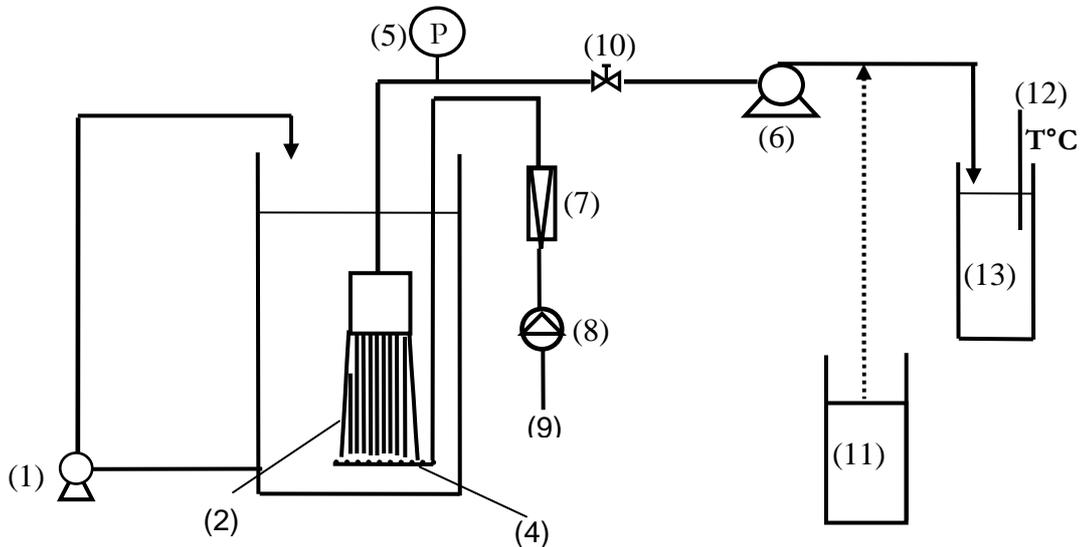


Figure 20 : Représentation schématique du pilote PMI

(1) : pompe pour mise en suspension ; (2) : membrane d'ultrafiltration immergée ; (3) : cuve d'eau d'alimentation ; (4) : bulleur ; (5) : manomètre ; (6) : pompe de suction ; (7) : débitmètre à air ; (8) : détendeur à air ; (9) : air comprimé ; (10) : vanne de régulation ; (11) : bécher de rétrolavage ; (12) : thermomètre ; (13) : cuve de perméat.

Le module d'ultrafiltration (2) est placé dans la cuve d'eau d'alimentation (3) de 55 L de capacité. Les espèces dans l'eau d'alimentation sont mises en suspension par la pompe (1). Le perméat est aspiré à travers la membrane par une pompe à engrenages (6) et son débit est mesuré manuellement par pesée. Le perméat est recyclé dans la cuve d'alimentation après en avoir mesuré le débit. Une partie de ce perméat est stockée dans un bécher gradué (11) de 3 L pour l'étape de rétrolavage. La pression transmembranaire est mesurée par le manomètre (5) dans une gamme de pressions s'étendant de -1 à +1,5 bar. La température du perméat est mesurée à la sortie du perméat par le thermomètre (12). La pression transmembranaire est maintenue constante à l'aide de la vanne de régulation (10). L'air pour contrôler le colmatage

est distribué en bas du module sous le faisceau de fibres grâce au bulleur (4). Le débit d'air est mesuré par un débitmètre à flotteur (7) dans une gamme de débits de 0-600 L.h⁻¹.

Pendant le rétrolavage (RL), le perméat récupéré dans la bêche de RL est injecté à travers la membrane de l'intérieur vers l'extérieur de la fibre par la pompe (6). Le débit de perméat utilisé pour le RL est mesuré manuellement.

II.1.2. Pilote de filtration tangentielle UF20

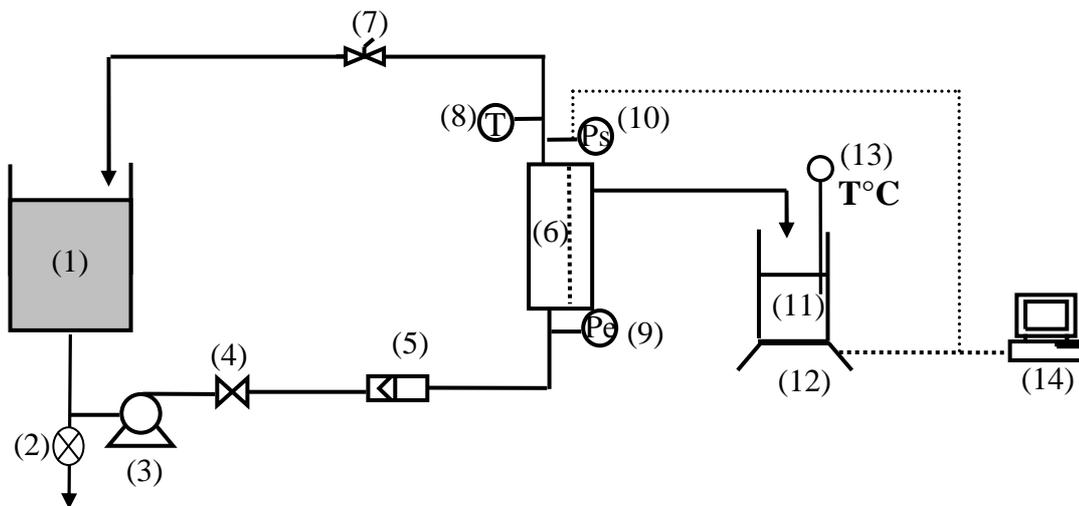


Figure 21 : Représentation schématique du pilote UF20

(1) : cuve d'alimentation ; (2) : vanne de purge ; (3) : pompe centrifuge ; (4) : soupape de sécurité ; (5) : débitmètre d'alimentation ; (6) : module d'ultrafiltration ; (7) : vanne de décharge ; (8) : sonde de température ; (9),(10) : manomètres ; (11) : bécher de perméat ; (12) : balance électronique ; (13) : thermomètre ; (14) : ordinateur (système d'acquisition).

La suspension de particules dans la cuve d'alimentation (1) de 55 L est prélevée par une pompe Moineau de type « queue de cochon » (3) et est injectée en tête du module contenant un faisceau de membranes d'ultrafiltration de type fibres creuses, disposées horizontalement. La pression transmembranaire, PTM, est maintenue constante grâce à la vanne de décharge (7). La pression d'entrée (P_e) et la perte de charge ΔP le long du module sont mesurées respectivement par le manomètre (9) et des capteurs de pressions connectés au système d'acquisition de données (14). Une sonde de température est également installée à la sortie du module. Le débit d'alimentation (qui est égal au débit de circulation) est mesuré par le débitmètre (5). Le débit de perméat est mesuré en pesant la masse récupérée à intervalles de

temps réguliers dans un bécher placé sur la balance électronique connectée au système d'acquisition de données (14). Le concentrat est recyclé en continu dans la cuve d'alimentation.

II.1.3. Les membranes et modules membranaires

Les membranes d'ultrafiltration, produites par la société Polymem, sont de type fibres creuses en polysulfone. Elles présentent un seuil de coupure de 100 kDa pour un diamètre moyen des pores d'environ 0,01 μm . Le diamètre interne des fibres est respectivement de 0,65 μm et de 0,85 μm pour la membrane immergée et pour la membrane UF20.

Les modules utilisés pour les manipulations sont à l'échelle laboratoire. Pour le pilote UF20, le module (MUF20) est constitué de fibres assemblées en un faisceau, placé dans un carter en PVC. Elles sont empotées à chaque extrémité par de la résine polyuréthane. La longueur utile est de 0,27 m et la surface filtrante du module est de 0,38 m^2 . En ce qui concerne le pilote PMI, le module (MI) est constitué de fibres assemblées sous forme d'un faisceau placé verticalement et empoté dans sa partie haute. Elles sont libres au point bas. La surface filtrante du module est de 0,38 m^2 . Le tableau ci-dessous regroupe les principales caractéristiques des deux modules.

Tableau 8 : Caractéristiques des modules utilisés

	MUF20	MI
Type	Fibres creuses	Fibres creuses
Matériaux	Polysulfone	Polysulfone
Seuil de coupure (kDa)	100	100
Diamètre de pore moyen (μm)	0,01	0,01
Diamètre interne des fibres (mm)	0,85	0,65
Diamètre externe des fibres (mm)	1,4	1,16
Surface filtrante (m^2)	0,38	0,38
Nombre de fibres	424	760
Perméabilité à l'eau ($\text{l/h.m}^2.\text{bar}$)	200-300	200-260

II.2. Méthodes analytiques utilisées

II.2.1. pH, température

Le pH est mesuré pour chaque échantillon d'eau d'alimentation à l'aide d'un pH-mètre TOLEDO METTLER FG2. La température est un paramètre important, car elle influe sur la

viscosité de la solution traitée et sur la résistance au transfert. Elle est mesurée en continu à la sortie du perméat à l'aide de sonde de température HANNA HI-147-00.

II.2.2. Conductivité

Pour estimer la quantité de sel dans l'eau d'alimentation, la conductivité est mesurée par un conductimètre Thermoscientific Orion 4 Star-Plus à température de 20°C.

II.2.3. Turbidité

Des analyses sont réalisées sur l'eau d'alimentation et le perméat pour doser des substances insolubles présentes et évaluer la performance du procédé de filtration. Le turbidimètre utilisé est un turbidimètre HACH (2100AN IS Tubidimeter). La gamme de mesures s'étant de 0 à 1000 NTU.

II.2.4. Matières en suspension (MES)

Des mesures de MES sont réalisées sur l'eau brute filtrée avant et en cours de filtration. Le principe de la méthode se base sur la pesée différentielle d'un filtre en fibres de verre avant et après filtration d'une suspension de volume connu. Un filtre en fibre de verre (Whatman GFF, Millipore) est rincé à l'eau osmosée puis séché à 105°C (masse du filtre sec égale à m_i) à l'aide d'une étuve. Un volume V de solution à analyser est filtré sur le disque à l'aide d'une pompe à eau. Le filtre est de nouveau séché à 105°C jusqu'à l'obtention d'une masse constante m_f . La masse de matières en suspension est donnée par l'expression suivant :

$$MES = \frac{m_f - m_i}{V} \quad (\text{éq. 12})$$

II.2.5. Granulométrie

Des analyses granulométriques sont réalisées sur l'eau de mer reconstituée et les suspensions ajoutées dans l'eau de mer reconstituée (bentonite et kieselguhr) pour déterminer la taille moyenne des particules filtrées et évaluer la répartition de tailles des particules. L'appareil utilisé est un granulomètre laser MALVERN MASTERSIZER X permettant une gamme d'analyse comprise 0,04 et 800 μm .

II.2.6. Mesure du carbone organique total et du carbone organique dissous

La matière organique naturelle (MON) est présente dans l'eau d'alimentation sous formes dissoute et particulaire. La matière organique dissoute (MOD) est la partie qui passe à travers un filtre de seuil de coupure 0,45 μm . La MOD comporte aussi des colloïdes et des

espèces moléculaires. La MON est quantifiée en général par des paramètres utilisés en traitement des eaux comme le carbone organique total (COT), le carbone organique dissous (COD) et l'absorption UV à 254 nm.

Les analyses de carbone organique total (COT) et carbone organique dissous (COD) sont réalisées avec un COT mètre (Shimadzu modèle TOC-5000A). Ces analyses sont basées sur le principe de l'oxydation catalytique à haute température. Les échantillons sont chauffés à 680 °C afin de brûler totalement toutes les molécules organiques présentes. La quantité de CO₂ dégagée par la combustion est reliée directement à la quantité de carbone présente dans l'échantillon. Le mode NPOC (non purgable organic carbon) est utilisé. Avant de les analyser, les échantillons sont acidifiés avec de l'acide chlorydrique 2N pour éliminer le carbone inorganique en barbotant au gaz (azote) pendant 15 minutes. Chaque échantillon est analysé trois fois afin de produire une valeur moyenne, avec un coefficient de variation inférieur à 2%.

II.2.7. Spectrophotométrie d'absorbance UV

L'absorption UV est déterminée à 254 nm dans une cuve en quartz de 1 cm à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin ELMER (UV/VIS Lambda 10 Spectrometer). L'eau osmosée est utilisée comme référence. Les échantillons sont préfiltrés à 0,45 µm.

II.2.8. Caractérisation du colmatage d'une eau avant et après la filtration par le Silt Density Index (SDI)

Pour comparer le pouvoir de colmatage des eaux avant et après filtration, le SDI est déterminé par la méthode ASTM D-4189. La description de la méthode est abordée dans la partie I.2.6.1. Dans cette étude, une membrane en ester de cellulose (HAWP Milipore) de diamètre 47 mm et de taille de pores de 0,45 µm est choisie et posée sur un filtre. L'eau d'alimentation sous pression de 2,1 barS (créée par une pompe à engrenages) passe à travers cette membrane. Le SDI est déterminé par l'équation suivante :

$$SDI_t = \frac{1 - \frac{t_1}{t_2}}{t} \times 100$$

avec :

SDI : Silt Density Index (% min⁻¹)

t₁ : temps initial pour filtrer un échantillon de 500 mL (sec)

- t : temps après le départ de la mesure (min)
t₂ : temps pour filtrer un échantillon de 500 mL après le temps t (sec)
(1-t₁/t₂) : pourcentage de colmatage qui doit être inférieur ou égal à 75%

Du fait du colmatage important de l'eau brute à traiter, un SDI₂ (t = 2 minutes) est choisi et un SDI₁₅ (t=15 minutes) pour caractériser le pouvoir colmatant du perméat.

II.2.9. Autopsie membranaire – Analyse en microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à l'EDS

La microscopie électronique à balayage ou MEB est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière et est capable de produire des images de haute résolution de la surface d'un échantillon. Le MEB est couplé à un détecteur de photons X qui permet l'analyse chimique élémentaire (EDS – Xray Energy Dispersives Spectrometry) de la plupart des éléments de la classification périodique à partir du carbone.

L'appareil utilisé dans cette étude est un microscope électronique à balayage (Carl Zeiss-AG EVO40 Series). Un détecteur Rayon X (EDS-analysis) est couplé au microscope afin d'analyser la composition chimique des échantillons.

La membrane à analyser est séchée dans un dessiccateur durant une nuit. Certains échantillons de membranes séchées (sans couche de dépôt ou avec un dépôt très fin sont recouvertes d'un film de cuivre).

II.3. Caractéristiques de l'eau à traiter

Tous les essais sont réalisés avec une solution d'alimentation d'eau de mer reconstituée chargée de solutés. La raison du choix de ce type d'eau est d'éviter la variation importante des caractéristiques de l'eau de mer réelle pendant la période de réalisation des essais s'étendant de Janvier 2009 à Janvier 2011. Elle est préparée à partir de gros sel provenant des marais salants de Guérande (44). Le protocole de préparation et les caractéristiques des solutions préparées sont décrits ci-dessous.

- Protocole de préparation de l'eau de mer reconstituée

De manière à obtenir une eau de mer synthétique avec une salinité voisine de 35 g/l, nous avons préparé une solution saline à base de NaCl analytique dont la salinité est à 35 g/l en dissolvant 35g de NaCl dans 1 litre d'eau déminéralisée. La conductivité de cette solution est mesurée (50,5 mS/cm à 20°C), cette conductivité est prise comme référence pour préparer l'eau de mer synthétique à base de gros sel de Guérande.

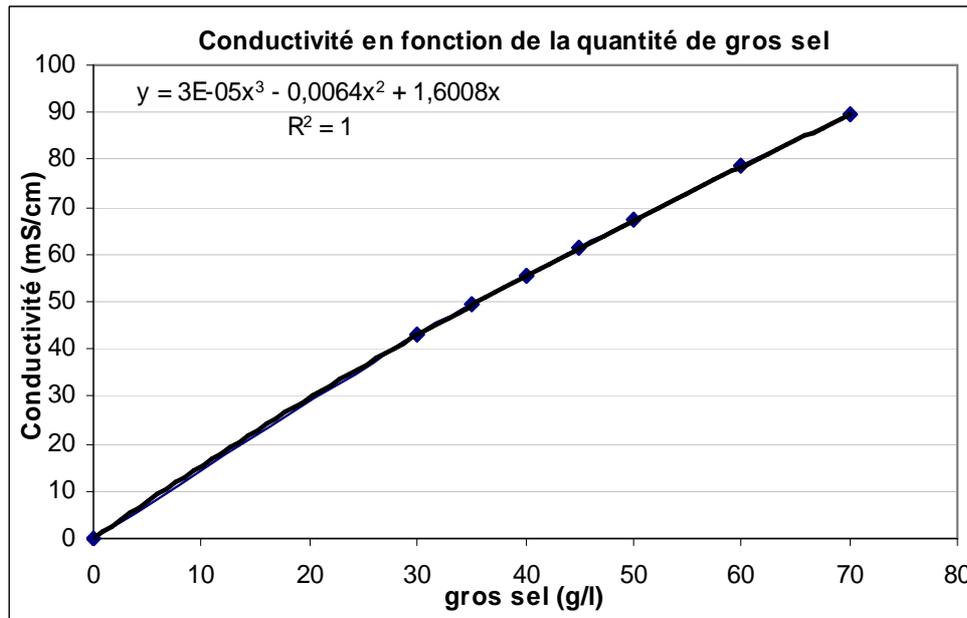


Figure 22 : Courbe d'étalonnage de la conductivité en fonction de la concentration en gros sel de Guérande

Comme le gros sel a une humidité assez importante, il est préalablement séché à l'étuve à 45 °C pendant 12 h. Une série de solutions salines est préparée en dissolvant différentes quantités de gros sel (de 30 g à 70 g) dans de l'eau déminéralisée (chacune quantité de gros sel est dissoute dans 1 litre d'eau déminéralisée). Par la suite, on mesure la conductivité de chaque solution à 20°C. Une courbe d'étalonnage donnant la conductivité en fonction de la concentration en gros sel a été établie (Figure 22). La quantité de gros sel nécessaire à la préparation de la solution d'alimentation à 35 g/l est déduite à partir de la conductivité de référence et de l'équation de régression de la courbe d'étalonnage. Une concentration en gros sel de 36,2g/l correspond à une conductivité de 50,5 mS/cm à 20°C.

- Caractéristiques de l'eau de mer reconstituée

Pour fabriquer 55 l de solution d'eau de mer synthétique (le volume nécessaire à chaque essai de filtration) une quantité de 1991 grammes de gros sel séché à 45°C est dissoute dans 55 l d'eau déminéralisée le jour même de l'expérience en agitant pendant 2 h. Cette solution est ensuite pré-filtrée en utilisant un tamis de 150 µm pour éliminer les grosses particules éventuellement présentes. Les caractéristiques de cette solution sont relativement stables et présentées dans le tableau 9.

Tableau 9. Caractéristiques de l'eau de mer reconstituée

Conductivité (mS/cm) à 20°C	50,5 ± 0,7
pH à 20°C	7,0 ± 0,3
Température (°C)	20,4 ± 0,6
Turbidité (NTU)	63,6 ± 2,3
MES (mg. L ⁻¹)	143 ± 12,8
COT(mg. L ⁻¹)	7,7 ± 1,1
COD (mg.L ⁻¹)	3,4 ± 0,9
UV _{254m-1}	1,2 ± 0,3
SDI ₂ (100ml)	43,9 ± 0,7

L'eau de mer reconstituée a un pH de l'ordre de 7,0 et une concentration en matières en suspension de 143 mg.L⁻¹. Elle présente une turbidité assez élevée (63 NTU) Le test de SDI₁₅ pour cette eau est impossible à réaliser et la valeur de SDI₂ (100 ml) est très élevée (44 en moyenne).

Une analyse granulométrique de l'eau de mer reconstituée a été réalisée pour déterminer le diamètre moyen des particules présentes dans cette eau. La figure 23 représente la répartition en volume et en nombre du diamètre des particules contenues dans l'eau de mer reconstituée. On observe que les grosses particules ($\geq 1,5 \mu\text{m}$) sont très peu nombreuses puisqu'elles n'apparaissent pas sur la courbe de répartition en nombre mais occupent cependant un volume important. Le diamètre moyen en volume des particules est égal à 37 μm et 99% des particules en nombre ont une taille inférieure à 1 μm .

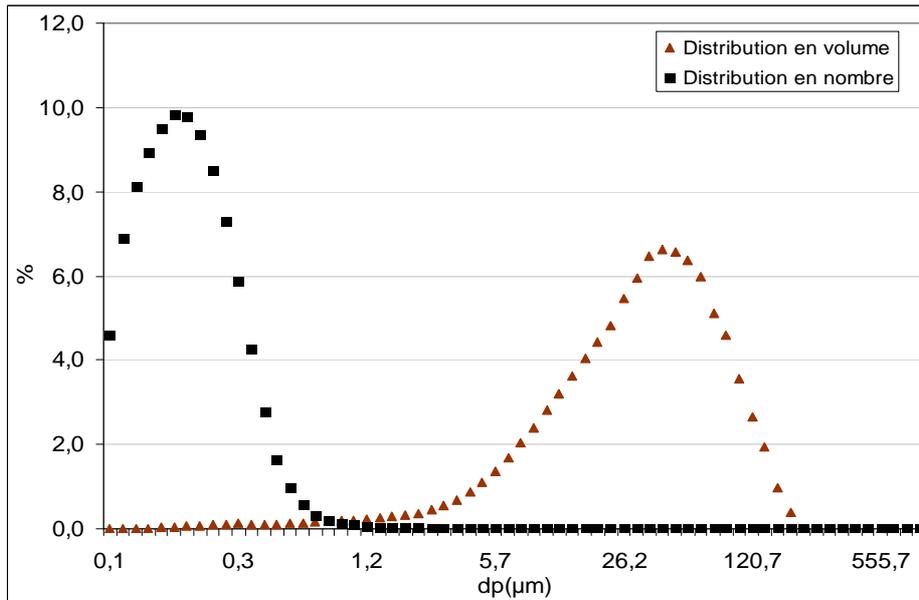


Figure 23 : Distribution de tailles des particules en nombre et en volume dans l'eau de mer reconstituée

II.4. Caractéristiques des particules éventuellement ajoutées dans l'eau de mer reconstituée

Les particules choisies pour tous les expérimentations sont de la bentonite et du kieselguhr (bécogur 100). Le bécogur 100 est un nom commercial du kieselguhr (terre de diatomées) de grande qualité. Il est obtenu à partir de dépôts naturels de petites microalgues mortes sédimentées après avoir été broyées, séchées et calcinées entre 800 et 1200 °C. Ce produit est principalement constitué de crsitobalite (<5%) et de kieselguhr et nous est fourni par la société Begegrow.

La bentonite employée est une montmorillonite sous forme de poudre sèche de la société Riedel De Haën dont la taille des particules s'étant jusqu'à 200 μm.

Avant utilisation, les deux produits sont tamisés avec un tamis de 150 μm pour obtenir des particules donc la taille est inférieure à 150 μm. Les caractéristiques physico-chimiques des particules de bentonite et de kieselguhr sont présentées dans le tableau 10.

Tableau 10 : Caractéristiques physico-chimiques des particules utilisées

Propriétés	Bentonite	Becogur
Aspect	Poudre claire, beige	Poudre rose à rose foncé
pH	8 (10% dans l'eau)	6-8
Masse volumique apparente (g/cm ³)	0,9	0,2-0,3
Densité (g/cm ³)	2,4	2,2

II.4.1. Préparation de la solution mère

Les particules ajoutées dans l'eau de mer reconstituée sont préparées par dilution des suspensions mères de façon à obtenir des concentrations en particules de 0,1 g/l, 0,3 g/l et 1,0 g/l.

Le protocole de préparation des suspensions mères de bentonite et kieselguhr est le suivant : 65 g de bentonite ou de kieselguhr sont mis en suspension dans 1 litre d'eau ultrafiltrée (C = 65 g/l), l'agitation est maintenue pendant une nuit. La suspension décante ensuite pendant quinze minutes. On enlève le surnageant et on récupère le reste de la solution (environ 800 ml). Les concentrations résultantes de ce mode de préparation sont de l'ordre de 60 g/l et de 62 g/l pour la bentonite et le kieselguhr respectivement. La concentration en particules ajoutées sera déterminée précisément avant toute dilution par mesure de matière sèche.

II. 4.2. Répartition granulométrique des particules utilisées

Pour déterminer la taille moyenne des particules employées dans cette étude, des analyses granulométriques ont été effectuées à l'aide d'un granulomètre laser MALVERN permettant une gamme d'analyse comprise entre 0,04 et 800 µm. Les solutions mères sont diluées dans de l'eau déminéralisée de manière à obtenir des solutions de concentration 1g/l en bentonite et 1g/l en kieselguhr. Les figures ci-après représentent la répartition en volume et en nombre des particules contenues dans les suspensions de bentonite (figure 24) et de kieselguhr (figure 25)

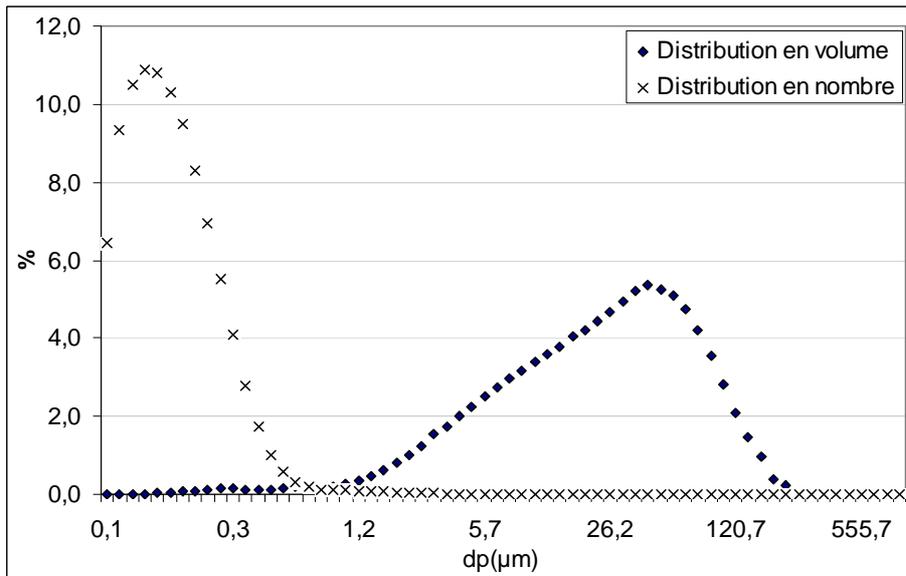


Figure 24 : Distribution de taille des particules de bentonite en nombre et en volume

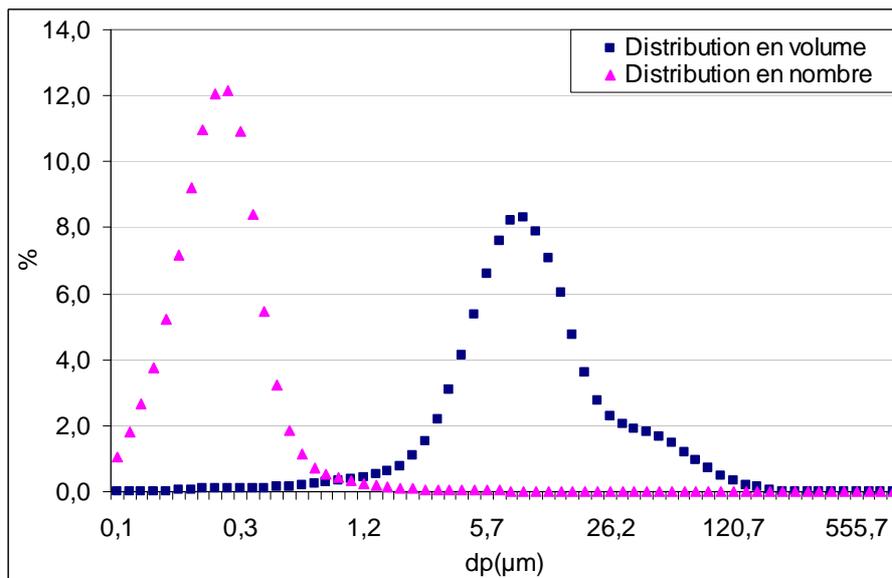


Figure 25 : Distribution de taille des particules de kieselguhr en nombre et en volume

Les diamètres moyens des particules de bentonite et de kieselguhr en volume sont de 23,5 μm et de 13,5 μm respectivement. Les tailles moyennes des particules en nombre sont de 0,11 et 0,14 μm pour la bentonite et le kieselguhr respectivement. En ce qui concerne la forme des particules, les figures 26 et 27 ci-après représentent les images d'analyse MEB des particules de kieselguhr et de bentonite à différents grossissements. Les particules de kieselguhr ont une forme annulaire avec des trous sur leur paroi. Les particules de bentonite ont une forme irrégulière et angulaire.

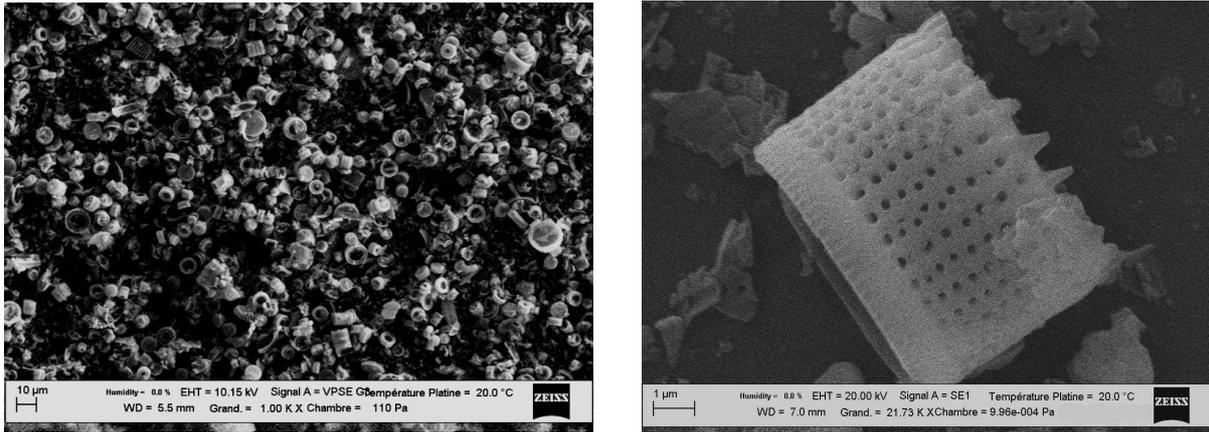


Figure 26. Images MEB des particules de kieselguhr aux différents grossissements (x1000 à gauche, x 22000 à droite)

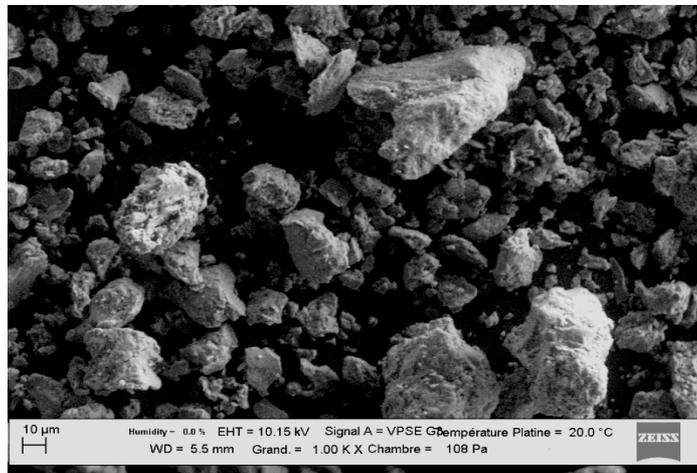


Figure 27. Image MEB des particules de bentonite grossissement 1000

II.5. Procédure de filtration

Filtration de l'eau de mer reconstituée en présence des particules de bentonite et de kieselguhr

Dans un premier temps, pour étudier l'influence de l'ajout de particules sur les performances de filtration, des expérimentations sont réalisées en mode frontal sur le pilote PMI et en mode tangential sur le pilote UF20 avec de l'eau de mer reconstituée en présence des particules. La pression de travail pour les 2 pilotes est de 0,4 bar. Les concentrations de particules ajoutées sont de 0, 1g.L⁻¹ ; 0,3 g.L⁻¹ et 1,0 g.L⁻¹. La vitesse de filtration tangentielle varie de 0,4 à 1,2 m.s⁻¹ (des conditions opératoires détaillées sont présentées dans la partie Résultat et discussions). Pendant les filtrations réalisées sur le pilote PMI, l'air est injecté en bas du module à fibres creuses avec un débit de 400 l.h⁻¹. Des expérimentations sont aussi réalisées en modes frontal et tangential avec l'eau de mer reconstituée décantée (sans

particules ajoutées) et l'eau déminéralisée en présence des particules. La durée totale de chaque manipulation est de 5 à 6 heures.

Filtration de l'eau de mer reconstituée

Pour étudier l'influence des paramètres opératoires sur le colmatage des membranes et la consommation énergétique spécifique, des essais sont réalisés sur les deux pilotes UF20 et PMI. La première série d'essais est effectuée sur le pilote PMI travaillant en mode externe-interne sous une PTM de 0,4 bar. Les paramètres influençant le colmatage des membranes et la performance globale de la filtration comme les fréquences des rétrolavages (RL) (5 minutes, 15 minutes et 1 heure), la durée des rétrolavages (10, 20, 30, 50, 60 et 80 secondes), les modes d'aération (continu ou intermittent), les débits d'aération (260 l.h⁻¹m⁻², 400 l.h⁻¹m⁻², 1050 l.h⁻¹m⁻²) sont étudiés.

La deuxième série d'essais est réalisée sur le pilote UF20 à différentes PTM de 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,6 et 0,8 bar à même vitesse de recirculation (0,85 m/s).

II.6. Calcul de la consommation énergétique spécifique

II.6.1. Cas de la filtration frontale avec le pilote à membrane immergée

a) Pour le système de filtration

Pendant le cycle de filtration :

La consommation énergétique pendant le cycle de filtration (E_f) est calculée de la manière suivante :

$$E_f = \frac{Q_p \cdot P_e \cdot t_f}{\eta} \quad (\text{éq.13})$$

Avec :

E_f : Energie consommée pendant le cycle de filtration (J)

Q_p : débit de perméat (m³.s⁻¹)

P_e : pression en entrée de module (Pa)

t_f : durée du cycle de filtration (s)

η : Rendement de la pompe volumétrique (=0,7)

Pendant le rétrolavage :

$$E_{RL} = \frac{Q_{RL} \cdot PTM_{RL} \cdot t_{RL}}{\eta_{RL}} \quad (\text{éq.14})$$

E_{RL} : Energie consommée par la pompe de rétrolavage (J)

Q_{RL} : Débit de perméat pendant le rétrolavage ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)

PTM_{RL} : PTM de rétrolavage (Pa)

t_{RL} : Durée du rétrolavage (s)

η_{RL} : Rendement de la pompe volumétrique (supposé égal à 0,7)

La consommation énergétique spécifique sur un cycle de filtration plus rétrolavage est calculée de la manière suivante :

$$E_{cy} = \frac{E_f + E_{RL}}{3600 \cdot V_{cy}} \quad (\text{éq.15})$$

V_{cy} : Volume de perméat produit durant 1 cycle de filtration plus rétrolavage (m^3)

E_{cy} : Consommation énergétique spécifique sur un cycle de filtration et rétrolavage ($\text{Wh} \cdot \text{m}^{-3}$).

Volume de perméat net produit

$$V_p = \frac{V_f - V_{RL}}{t_f + t_{RL}} \quad (\text{éq.16})$$

V_f : Volume de perméat produit pendant la filtration (m^3)

V_{RL} : Volume de perméat consommé pendant le rétrolavage (m^3)

t_f : Durée du cycle de filtration (s)

t_{RL} : Durée du rétrolavage (s)

La consommation énergétique spécifique totale liée à la filtration est la suivante :

$$E_{CS} = \frac{\sum E_f + \sum E_{RL}}{3600 \cdot V_p} \quad (\text{éq.17})$$

$\sum E_f$: Energie consommée pendant tous les cycles de filtration (J)

$\sum E_{RL}$: Energie consommée pendant tous les cycles de rétrolavage (J)

E_{CS} : Energie spécifique consommée ($\text{Wh} \cdot \text{m}^{-3}$)

V_p : Volume de perméat produit (m^3)

b) Pour le système d'aération

L'énergie spécifique consommée par l'aération a été déterminée selon l'équation suivante (Judd, 2006) :

$$E_{csa} = \frac{p_1 \cdot T \cdot \lambda}{273 \cdot 10^3 \cdot \eta \cdot (\lambda - 1)} \cdot \frac{Q_A}{Q_p} \cdot \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{(1-1/\lambda)} - 1 \right] \quad (\text{éq. 18})$$

E_{csa} : Energie spécifique consommée par l'aération (kWh.m⁻³)

p_1 : Pression à l'entrée du système d'aération (Pa)

p_2 : Pression de sortie du média poreux (distributeur) (Pa)

T : Température de l'air (K)

λ : Capacité calorifique de l'air ($\lambda = C_p/C_v$) (~1,4 pour l'air)

Q_A : Débit d'air d'aération (m³.s⁻¹)

Q_p : Débit de perméat (m³.h⁻¹)

η : Rendement du système (généralment = 0,7)

L'énergie spécifique totale consommée est : $E_{cst} = E_{cs} + E_{csa}$ (éq. 19)

II.6.2. Cas de la filtration tangentielle avec le pilote UF20

La consommation énergétique liée à la pompe d'alimentation (pour la mise en pression) se calcule de la manière suivante :

$$E_A = \frac{Q_A \cdot P_A}{3,6 \cdot \eta_A \cdot Q_P} \quad (\text{éq. 20})$$

Q_A : Débit d'alimentation (m³.h⁻¹)

P_A : Pression de fonctionnement (MPa)

η_A : Rendement de la pompe d'alimentation

Q_P : Débit de perméat (m³.h⁻¹)

$$E_R = \frac{Q_R \cdot \Delta P}{3,6 \cdot \eta_{PR} \cdot Q_P} \quad (\text{éq.21})$$

Q_R : Débit de recirculation (m³.h⁻¹)

ΔP : Perte de charge dans le module de filtration (MPa)

η_{PR} : Rendement de la pompe de recirculation

Q_P : Débit de perméat (m³.h⁻¹)

L'énergie spécifique totale consommée: est la suivante : $E_T = E_A + E_R$ (éq. 22)

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III. Influence des paramètres opératoires sur les performances de l'UF en lien avec la consommation énergétique spécifique.

III.1. Avant-propos

Les procédés membranaires à basse pression comme l'UF et MF sont plus en plus utilisés comme prétraitement avant OI. L'avantage majeur de ces procédés est la production d'un perméat de qualité indépendante des propriétés d'alimentation. En ce qui concerne la production d'eau potable ou traitement des eaux usées, l'optimisation des conditions opératoires pour réduire le colmatage des membranes et la consommation énergétique a été bien développée. Toutefois, peu de recherches portent sur l'optimisation de ces conditions lors de l'UF de l'eau naturelle salée. Ainsi, cette étude a pour objectif d'étudier l'influence des paramètres opératoires sur les performances de l'UF en lien avec la consommation énergétique spécifique lors de la filtration de l'eau de mer reconstituée en modes tangential et frontal.

Ce travail ayant fait l'objet d'une publication internationale dans la revue **Journal of membrane Science** 2011, 380(1-2), 192-198 (Anthony Massé, Hanh Nguyen Thi, Patrick Legentilhomme, Pascal Jaouen, Dead-end and tangential ultrafiltration of natural salted water : influence of operating parameters on specific energy consumption) les principaux résultats issus de cette étude sont présentés sous leur forme originale, en anglais (pages 88 à 104 du présent document).

III.2. Résumé

La présente étude sert à évaluer la consommation énergétique spécifique de l'ultrafiltration frontale et tangentielle (UF) (100 kDa) des suspensions salées sur une membrane en polysulfone avec des conditions d'aération et de rétrolavage. Pour des PTM s'étendent de 0,2 à 0,8 bar, il a été constaté que la consommation énergétique spécifique lors de l'UF tangentielle a toujours été supérieure à celle obtenue en mode frontal. Pendant l'UF frontale à 0,4 bar avec une fréquence de rétrolavage de 15 minutes, la durée de RL de 30 secondes a permis d'obtenir le flux net de perméat le plus élevé ($27 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) et la plus faible consommation énergétique spécifique (146 Wh.m^{-3}). Le changement de la fréquence de rétrolavages respectivement de 5 ou 60 minutes n'a pas induit une consommation énergétique plus faible. Le bullage situé au dessous du faisceau de fibres représentait plus de 68% de la

consommation énergétique spécifique totale et améliorerait le flux de perméat net seulement en présence de RL. Au cours de l'UF à 0,4 bar avec 30 secondes et 15 minutes de temps de rétrolavage et de fréquence de RL, respectivement, il apparaît que sans bullage, la consommation énergétique spécifique totale est plus faible (35 Wh.m^{-3}). Enfin, la plus faible consommation énergétique spécifique (16 Wh.m^{-3}) a été obtenue pour une UF frontale à 0,4 bar, sans rétrolavage et sans bullage. Dans ces conditions opératoires, le flux net stabilisé de perméat est égal à $16 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

Mots clés : ultrafiltration, membrane immergée, filtration tangentielle, rétrolavage, eau naturelle salée.

Abstract

The present study deals with the specific energetic consumption evaluation of dead-end and tangential ultrafiltration (UF) (100 kDa) of salted suspensions on Polysulfone membrane in regards of backwash and aeration conditions. For TMP ranging from 0.2 to 0.8 bar, it was found that specific energy consumption during tangential UF was always higher than in dead-end mode. During dead-end UF at 0.4 bar with a backwash frequency equal to 15 minutes, the 30 second backwash duration allowed obtaining the highest net permeate flux ($27 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) and the lowest specific energy consumption (146 Wh.m^{-3}). Changing the backwash frequency to respectively 5 or 60 minutes did not induce lower energy consumption. The bubbling located at the bottom of fibre bundle accounted for more than 68% of the total specific energy consumption and enhanced the net permeate flux only in the presence of backwash. During the UF at 0.4 bar with 30 seconds and 15 minutes of backwash time and frequency respectively, the total energy consumption appeared lower (35 Wh.m^{-3}) without bubbling. Finally, the lowest specific energy consumption (16 Wh.m^{-3}) was obtained for dead-end UF at 0.4 bar without backwashing or bubbling; in these operating conditions, stabilized net permeate flux was equal to $16 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

Keywords: ultrafiltration, submerged membrane, cross-flow filtration, backwash, natural salted water.

III.3. Introduction

In desalination, aquaculture and ship ballasting applications, low pressure UF/MF is often used for seawater pre-treatment. For example, before reverse osmosis (RO), UF/MF can be used to remove phytoplankton, micro-algae, silica and a part of organic matter (Pearce, 2007; Prishasto *et al.*, 2009; Castaing *et al.*, 2010). Ultrafiltration (UF) / Microfiltration (MF) is sometimes considered as an expensive technology compared to other options such as filtration on granular media and coagulation. Nevertheless, different authors consider membrane processes as the best pre-treatment before RO due to low footprint, reduction of RO membrane replacement rate, higher RO permeate flux, reduction of RO disinfection and cleaning and high robustness (Fritzman *et al.*, 2007; Lorain *et al.*, 2007; Pearce, 2008; Voutchkov, 2010). Membrane pre-treatment allows obtaining relatively high and constant quality of permeate and avoids severe RO fouling (Pearce *et al.*, 2004; Ma *et al.*, 2007). MF membranes can also be used (Vial *et al.*, 2002, Vial *et al.*, 2003; Kim and Yoon, 2005) but UF

membranes before RO seem, for a lot of cases, a good compromise between Microfiltration and Nanofiltration thanks to a relatively high contaminant removal (viruses and micro-algae) and permeate production (Greenlee *et al.*, 2009). Membrane pre-treatments generally consist in hollow-fiber membranes operating in inside-out (pressure membrane) or outside-in (submersible membrane) mode (Pearce *et al.*, 2004; Wolf *et al.* 2005; Xu *et al.*, 2008).

Thus, submerged (Adelaïde-Australia, Yu Huan-China) or pressure (Fukuoka-Japan, Palm Jumeirah – United Arab Emirates, Colakoglu-Turkey) UF/MF membranes equip large SWRO plants which daily produce several thousands of cubic meter of desalted water. For RO desalting units, the fouling of UF/MF membranes remains an economic key issue. From a general point of view, whatever the porous membrane, the fouling is minimized by controlling hydrodynamics conditions of filtration (Morineau-Thomas *et al.*, 2000; Gaucher *et al.*, 2002a; Gaucher *et al.*, 2002b) or removed by membrane cleaning and backwashes.

Hollow fiber membranes are widely used in MBR for urban and marine wastewater treatment (Visvanathan *et al.*, 2002; Spérandio *et al.*, 2005; Judd, 2006; Massé *et al.*, 2006; Pulefou *et al.*, 2008; Visvanathan *et al.*, 2008) and relatively well studied concerning optimization of operating parameters such as backwash and filtration steps (duration, frequency, intensity) (Judd, 2006). Nevertheless, few extrapolations, from wastewater to seawater UF/MF can be made due to differences of foulants and salinity. As a consequence, the backwash/filtration steps during direct UF/MF of seawater (without concentrated biological medium such as MBR) must yet be optimized.

Backwash duration and frequency of UF/MF membranes used as pre-treatment often range from 10 to 60 seconds and 10 to 60 minutes respectively (Halpern *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2006). Pervov *et al.* (2003) optimized filtration and backwash duration for low pressure UF (spiral wound modules) of Caspian seawater.

Chua *et al.* (2003) evaluated performances of different seawater pre-treatment systems such as hollow fiber UF membranes used in outside-in mode (pressurized module). Authors reported that increasing backwash duration was more effective on membrane plugging control than increasing air scouring duration. No significant process improvement appeared beyond backwash flow rate equal to 2 times the feed one.

Choi *et al.* (2009) developed an energy management algorithm, for submerged MF systems, in order to optimize aeration rate in view of energy saving. Authors mentioned that although this technique was originally developed for surface water treatment, same technique may be used for seawater filtration. The control algorithm allowed a reduction of the energy consumption of microfiltration unit.

Ye *et al.* (2010) studied the effects of filtration duration, backwash duration, and backwash strength on filtration performance of submerged hollow fibre membranes systems used as pretreatment for seawater reverse osmosis. Permeate backwash allows removal of the fouling layer and a reduction of fouling velocity. Long term filtration steps without backwash accelerate the fouling. High backwash strength did not lead to a lower fouling velocity during filtration. Castaing *et al.* (2010, 2011) showed that dead-end ultrafiltration with polysulfone hollow fiber membrane having a molecular weight cut-off which not exceeds 300 kDa allowed a total retention of micro-algae, 86% of total suspended solid and more than 70% of total organic carbon from seawater. Such process could be implemented in aquaculture or desalination field.

Nevertheless, a lot of works dealing with membrane pretreatments evaluate influence of operating conditions on rejection rate and process sustainability but fewer being dedicated to energetic consumption.

Thus, the aim of the present work is to investigate the specific energetic consumption of natural salted water ultrafiltration for dead-end (from external to internal fiber) and tangential filtration (from internal to external fiber) using a 100 kDa Polysulfone membrane. Effects of filtration and backwash duration as well as air scouring have been studied.

III.4. Material and methods

III.4.1. Experimental set-up

Energetic consumption of two ultrafiltration pilot plants, fitted with hollow fiber membranes have been compared (figure 28).

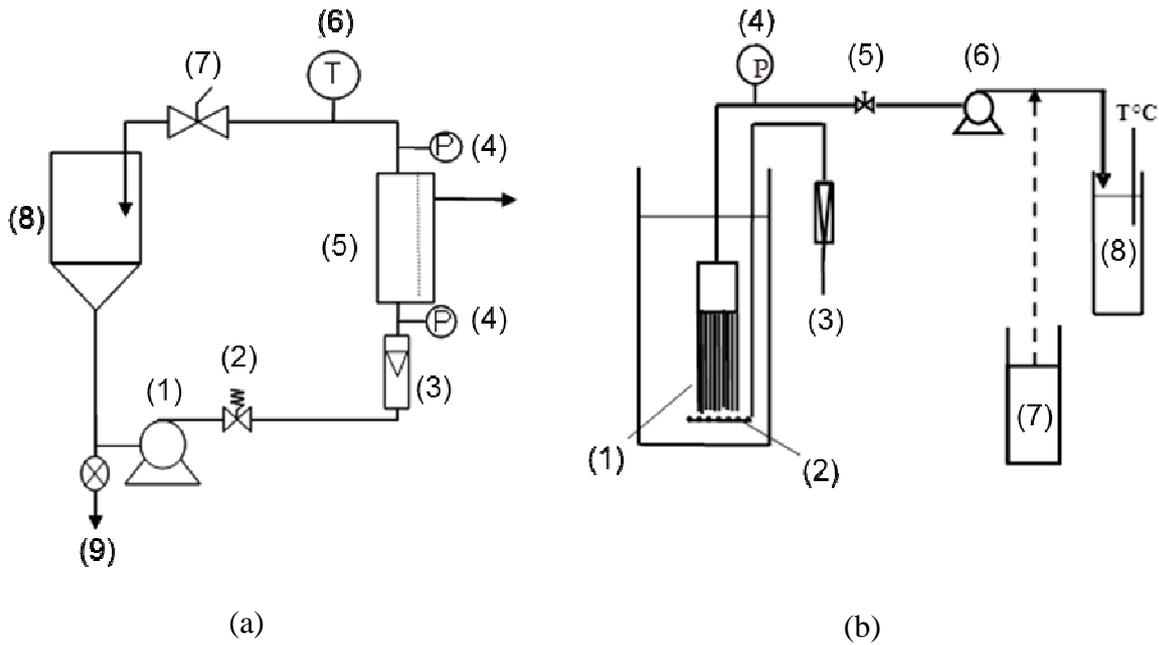


Figure 28: Scheme of experimental tangential (a) and dead-end (b) filtration pilot plant.

Pilot (a): (1) recirculation pump, (2) security valve, (3) flowmeter, (4) pressure gauges, (5) membrane, (6) thermometer, (7) valve, (8) feed tank, (9) drain.

Pilot (b): (1) membrane, (2) air diffuser, (3) compressed air, (4) pressure gauge, (5) valve, (6) suction pump, (7) backwash water tank, (8) permeate tank

Dead-end or tangential ultrafiltration was operated using the same hollow fiber membrane (polysulfone, membrane surface area equal to 0.38 m^2 , Molecular Weight Cut-Off equal to 100 kDa). Concerning tangential filtration, the fiber bundle was embedded at each side of the filtration module versus one side for dead-end filtration where the lumen fiber has been clogged at the other side. According to membrane supplier instructions, the tangential ultrafiltration was operated with a feeding flow rate equal to $0.8 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. The fouling on submerged fiber bundle is expected to be prevented thanks to shear stress created by air bubbling on membrane surface and fiber movement. Air was injected through a porous medium located at the bottom of the membrane module. The value of air flow rate, ranged from 0.26 to $1.00 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$, is classically encountered in bioreactor of wastewater treatment fitted with submerged hollow fiber membranes (Judd, 2006).

All filtration experiments have been operated at constant transmembrane pressure and temperature (20°C) during 4 to 5 h. Permeate backwashes, at 1 bar, were operated on dead-end ultrafiltration pilot plant each 5, 15 or 60 minutes during 10, 20, 30, 50, 60 or 80 seconds.

III.4.2. Salted suspension characteristics

The salted suspensions used for ultrafiltration study are reconstituted from non-refined sea salt. Salt is dried at 45°C during 12 h before preparing 35 g_{salt}/L of seawater suspensions and then filtered through 150 µm. The characteristics of suspension are gathered in table 11.

Tableau 11: Reconstituted suspension characteristics

Description	Concentration
Salinity (g.L ⁻¹)	35.0 ± 0.0
Conductivity (mS.cm ⁻¹) at 20°C	50.5 ± 0.7
pH	7.0 ± 0.3
Total Suspended Solids (TSS) (mg.L ⁻¹)	143 ± 12.8
Turbidity (NTU)	63.6 ± 2.3
Total Organic Carbon (TOC) (mg.L ⁻¹)	7.7 ± 1.1
Dissolved Organic Carbon (DOC) (mg.L ⁻¹)	3.4 ± 0.9

The mean Total Suspended Solids (TSS), has been obtained after sample filtration on glass fibre (Whatman GFF, Millipore) and is equal to 143 mg.L⁻¹, in average. Total Organic Carbon (TOC) concentration is determined by a Shimadzu TOC 5000 Analyser and is equal to 7.7 mg.L⁻¹ in average. Dissolved Organic Carbon arises from filtration of suspensions on 0.45 µm filter. It is equal to 3.4 mg.L⁻¹ in average. The mean diameter of particles is equal to 37 µm (expressed in equivalent volume diameter) and not exceeds 1 µm when it is expressed in equivalent number diameter. The characteristics of this prepared seawater are close to some natural seawater (Zhang *et al.*, 2006).

III.4.3. Energy consumption calculation

All the energetic consumptions have been calculated for stabilized operating parameters. Concerning all the experiments, the permeate flux was pseudo-stabilized after 220 minutes of filtration; in the present study, the pseudo-stabilized permeate flux has been defined as the steady state permeate flux. The net permeate flux defined in this study corresponds to the permeate flux from which the backwash flux has been removed.

III.4.3.1. Tangential ultrafiltration

The experimental tangential ultrafiltration pilot plant is composed of a single pump (figure 28). Nevertheless, most of time, tangential UF at industrial scale operates with a volumetric pump feeding a re-circulating loop. Thus, the calculation of energetic consumption related to tangential UF has been done by supposing a pilot plant including two pumps (figure 29).

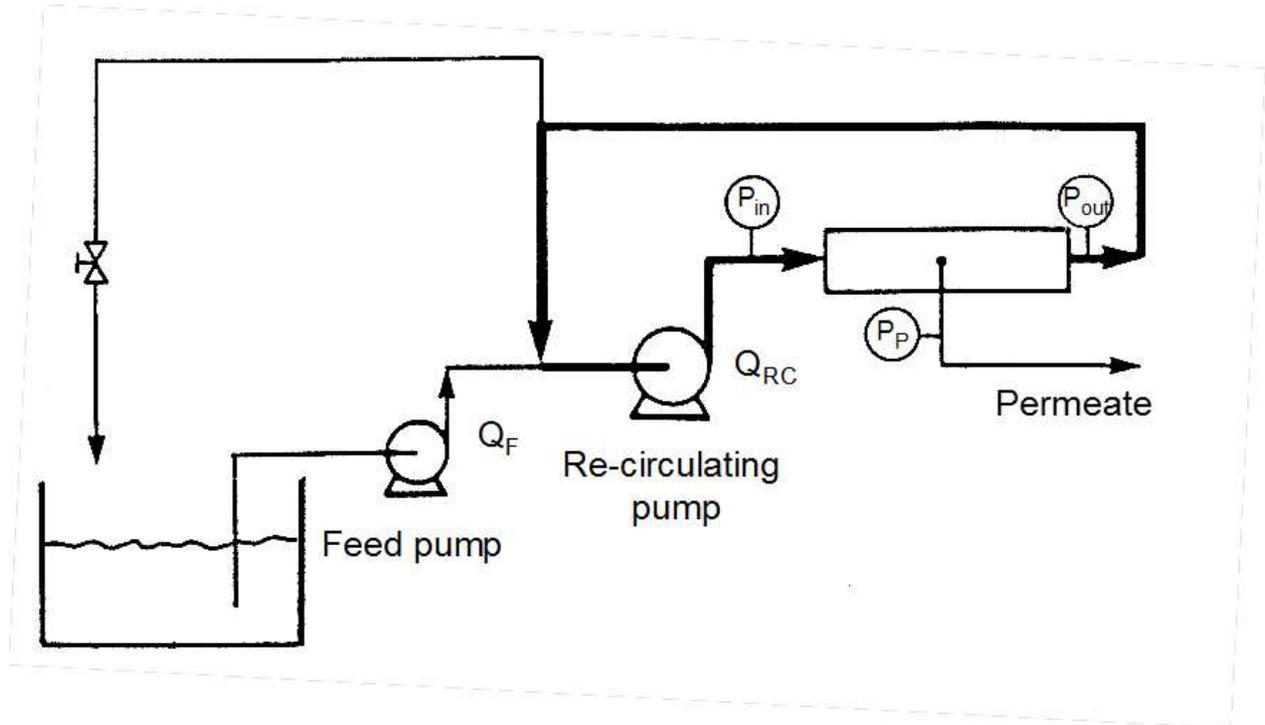


Figure 29: Scheme of tangential UF pilot plant used for energy consumption calculations

Thus, the total specific energy consumption (E_{TF}) expressed in $Wh.m^{-3}$ corresponds to energy consumption of feed pump and re-circulating pump according to equation 23:

$$E_{TF} = \frac{Q_F \cdot \Delta P_F}{3600 \cdot \eta_F \cdot \bar{Q}_P} + \frac{Q_{RC} \cdot \Delta P_{RC}}{3600 \cdot \eta_{RC} \cdot \bar{Q}_P} \quad (\text{éq. 23})$$

Where Q_F and Q_{RC} are the feeding and re-circulating flow-rates respectively ($m^3.s^{-1}$), $\eta_{F,RC}$, the feed and re-circulating pump yields respectively (for the present work, the pump yields have been taken equal to 0.5 and 0.8 for re-circulating and feed pump respectively (Poulain, 2004; De Chargère and Rey, 2009), \bar{Q}_P the mean net permeate flow-rate taking into account the permeate consumption during backwash ($m^3.s^{-1}$), $\Delta P_{F,RC}$, the pressure head loss through feed and re-circulating pumps (Pa) (figure 29).

According to membrane supplier instructions, the module has always been fed at $0.8 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. The specific energy consumption is calculated from mean net permeate flux (\bar{Q}_p) obtained on lab-scale ultrafiltration unit when the membrane entrance is directly fed by raw seawater. However, a recirculating loop is placed in the industrial configuration; the liquid inside the loop will be slightly more concentrated than raw seawater depending on recirculating rate. So the mean net permeate flux of industrial units will be probably slightly lower than for lab-scale unit.

III.4.3.2. Dead-end ultrafiltration

During dead-end filtration, the pumping consumes energy during both filtration and backwash steps. The pumping specific energy ($\text{Wh} \cdot \text{m}^{-3}$) can be written according to equation (24):

$$E_{\text{DeF}} = \left[\frac{\bar{Q}_p \cdot \Delta P_p \cdot \Delta t_{\text{Fil}}}{3600 \cdot \eta_s} + \frac{\bar{Q}_{\text{BW}} \cdot \Delta P_p \cdot \Delta t_{\text{BW}}}{3600 \cdot \eta_s} \right] / \left[\bar{Q}_p \cdot \Delta t_{\text{Fil}} - \bar{Q}_{\text{BW}} \cdot \Delta t_{\text{BW}} \right] \quad (\text{éq. 24})$$

With $\bar{Q}_{p,\text{BW}}$, the mean permeate or backwash flow-rate respectively ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), ΔP_p , the pressure head loss through the suction pump (Pa), $\Delta t_{\text{Fil,BW}}$, the time of filtration or backwash step (s), η_s , the suction pump yield (supposed equal to 0.7 (Fletcher *et al.*, 2007)). The pump yield is defined as the ratio between the supplied energy to the pump and that absorbed by the fluid.

Specific energy consumption ($\text{kWh} \cdot \text{m}^{-3}$) due to air bubbling has been evaluated according to equation 25 (Verrecht *et al.*, 2006):

$$E_B = \frac{P \cdot T \cdot \lambda}{2.73 \cdot 10^5 \cdot \eta \cdot (\lambda - 1)} \frac{Q_A}{Q_p} \left[\left(\frac{10^4 \cdot y + P}{P} \right)^{1-1/\lambda} - 1 \right] \quad (\text{éq. 25})$$

Where P is the blower inlet pressure (Pa), T, the air temperature (K), λ the ratio of specific heat capacity at constant pressure to specific heat capacity at constant volume (≈ 1.4), η , the blower efficiency (generally ≈ 0.7 (Paranjape *et al.*, 2010)), Q_A the aeration flow-rate (m^3/h), Q_p the permeate flow-rate ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) and y the membrane aerator depth (m).

III.5. Results and discussion

As previously shown (Castaing *et al.*, 2010), micro-algae and suspended solid coming from seawater will be totally, or for a high part, retained by a 100 kDa Polysulfone membrane. Inside the range of study, suspended solids retention has been found to be independent of transmembrane pressure. Thus, in the present study, the energetic aspects of tangential and dead-end ultrafiltration processes will be investigated independently of retention yield.

Moreover, it is out of the scope of this work to consider the capital cost but it should be mentioned, from a practical aspect, that energy consumption is just one parameter of the decision making the process economically viable. Indeed, minimizing specific energy consumption may not always be the best choice especially for high capital cost.

III.5.1. Tangential and dead-end ultrafiltration without bubbling or backwash: permeate flux and specific energy consumption

First of all, seawater suspensions have been ultrafiltered in both modes, dead-end and tangential, for different transmembrane pressures ranged from 0.2 to 0.8 bar, without bubbling or backwashes (figure 30).

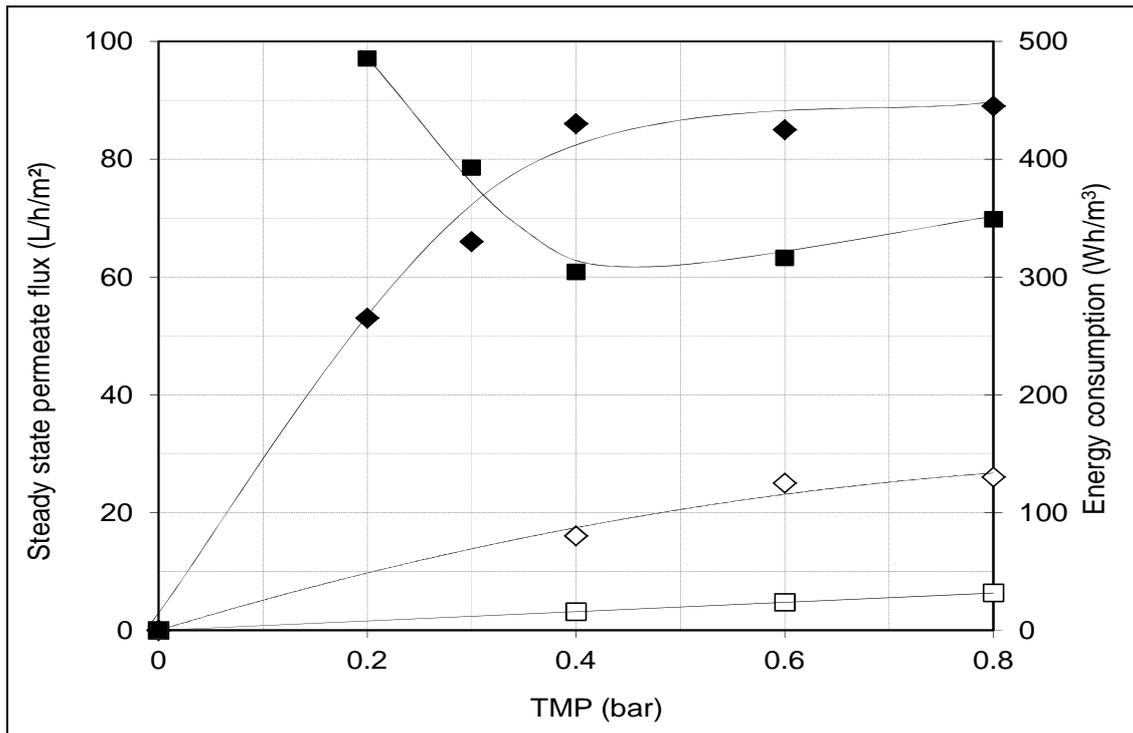


Figure 30: Steady state permeate flux (◆,◇) and energy consumption (■,□) during dead-end (hollow spots) and tangential (full spots) ultrafiltration. Experiments without bubbling or backwashes

As classically observed, an increase of transmembrane pressure induces an increase of net steady state permeate flux before reaching stabilisation. At 0.8 bar, the permeate flux stabilizes around 25 and 90 L.h⁻¹.m⁻² for dead-end and tangential filtration respectively. Transmembrane pressure acts differently on energy consumption of tangential and dead-end ultrafiltration. In the investigated range of TMP, an increase of transmembrane pressure induces an increase of energy consumption in the case of dead-end ultrafiltration contrary to tangential filtration for which optimum energy consumption is located around 0.4 bar. In fact, independently of transmembrane pressure, membrane module has always been fed at 0.8 m³.h⁻¹ and the head loss in the module kept almost constant (18-22 kPa). Thus, energy consumption due to re-circulating pump is inversely proportional to the permeate flow-rate (equation 23). The outlet pressure of feed pump has been taken equal to the outlet module pressure (P_B) (figure 29). Consequently, an increase of transmembrane pressure induces an increase of the outlet pressure of the module (head loss in membrane module is almost kept constant). Thus, energy consumption due to feed pump increases with an increase of transmembrane pressure. Finally, it is to be noted that re-circulating pump is the main responsible for energy consumption of tangential ultrafiltration process, mainly due to the low pump yield often less or equal to 0.5 and the high flow rate comparatively to the feed pump ones. Concerning dead-

end ultrafiltration operating without backwash, the specific energy consumption is directly proportional to the head loss through the suction pump and independent of permeate flux.

As a consequence, the specific energy consumption is the lowest (16 Wh.m⁻³) for dead-end ultrafiltration at 0.4 bar. Such values of energy consumption have been reported by Gander *et al.*(2000). Thus, the transmembrane pressure, equal to 0.4 bar, has been chosen for subsequent ultrafiltration experiments; dead-end ultrafiltration at 0.2 bar being not technically feasible with the pilot plant used in the present study.

III.5.2. Dead-end ultrafiltration

III.5.2.1. Backwashes effect on permeate flux and specific energy consumption

Backwashes are often used to maintain sustainable permeate flux during the treatment of wastewater by membrane bioreactor (Van Kaam, 2005; Judd, 2006). Three different backwash operating parameters are often fixed: intensity, frequency and duration.

III.5.2.1.1 Influence of backwash duration

The effect of backwash duration on permeate flux and energy consumption has been studied during dead-end ultrafiltration at 0.4 bar (figure 31). The same bubbling flow rate (1.00 m³.h⁻¹.m⁻²) and backwash frequency (15 minutes) have been used for all experiments.

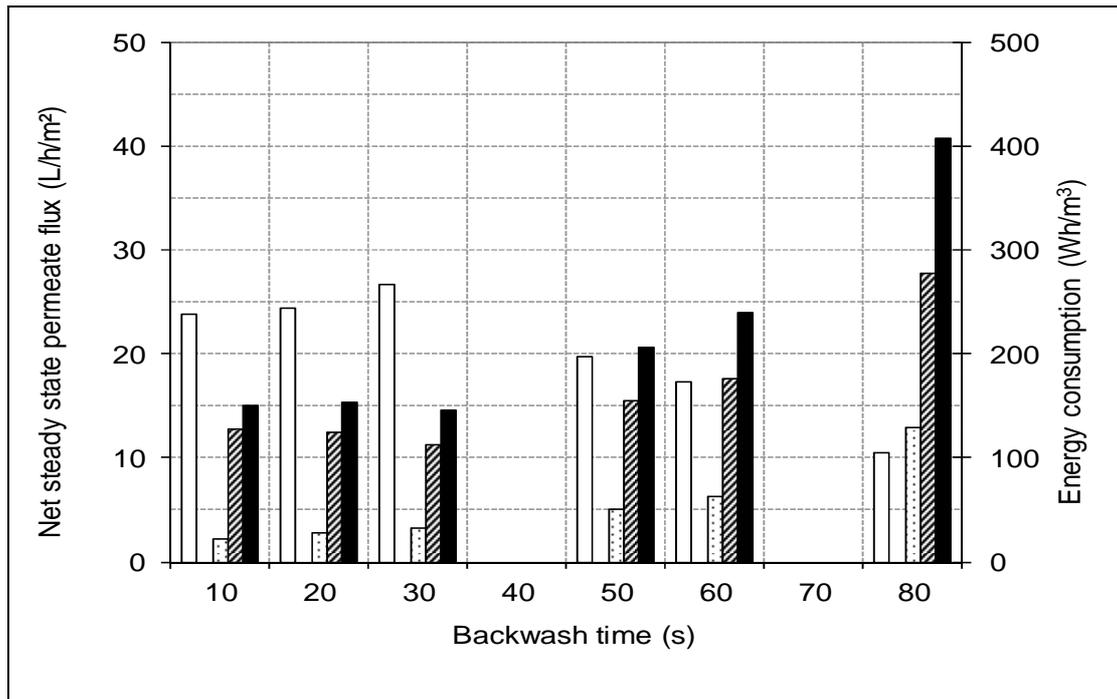


Figure 31: Net steady state permeate flux (white spots) and pumping (dotted spots), bubbling (hatched spots) and total (full spots) specific energy consumption versus backwash time. Dead-end UF at 0.4 bar, backwash frequency equal to 15 minutes, air bubbling flow rate equal to $1.00 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$

Net steady state permeate flux is the highest, $27 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^2$, for ultrafiltration operating with 30 seconds of backwash. For the lowest values, ranged from 10 to 30 seconds, an increase of backwash time induces a slight increase of net permeate flux. On the contrary, an increase of backwash time from 50 to 80 seconds induces a decrease of net permeate flux due to a high consumption of permeate. Thus, for 80 seconds of backwash duration, the net permeate flux equal to $11 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^2$ is lower than that obtained during dead-end ultrafiltration at 0.4 bar without backwash nor bubbling ($16 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^2$).

From an energetic point of view, the optimum conditions correspond to 30 seconds of backwash time; thus, the total energetic consumption is equal to $146 \text{ Wh} \cdot \text{m}^{-3}$ mainly thanks to a lowest specific energetic bubbling consumption equal to $113 \text{ Wh} \cdot \text{m}^{-3}$. Concerning the energetic consumption induced by pumping, it increases from 22 to $130 \text{ Wh} \cdot \text{m}^{-3}$ when backwash time grows from 10 to 80 seconds. Finally, independently of backwash time ranged from 10 to 80 seconds, the bubbling accounts for more than 68% of the total specific energetic consumption.

III.5.2.1.2 Influence of backwash frequency

The influence of backwash frequency, ranged from 5 to 60 minutes, on process performances (permeate flux and energy consumption) has been evaluated for dead-end ultrafiltration at 0.4 bar; the same bubbling flow rate at the bottom of fiber bundle ($1.00 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$) and backwash duration (30 s) have been used for all experiments (figure 32).

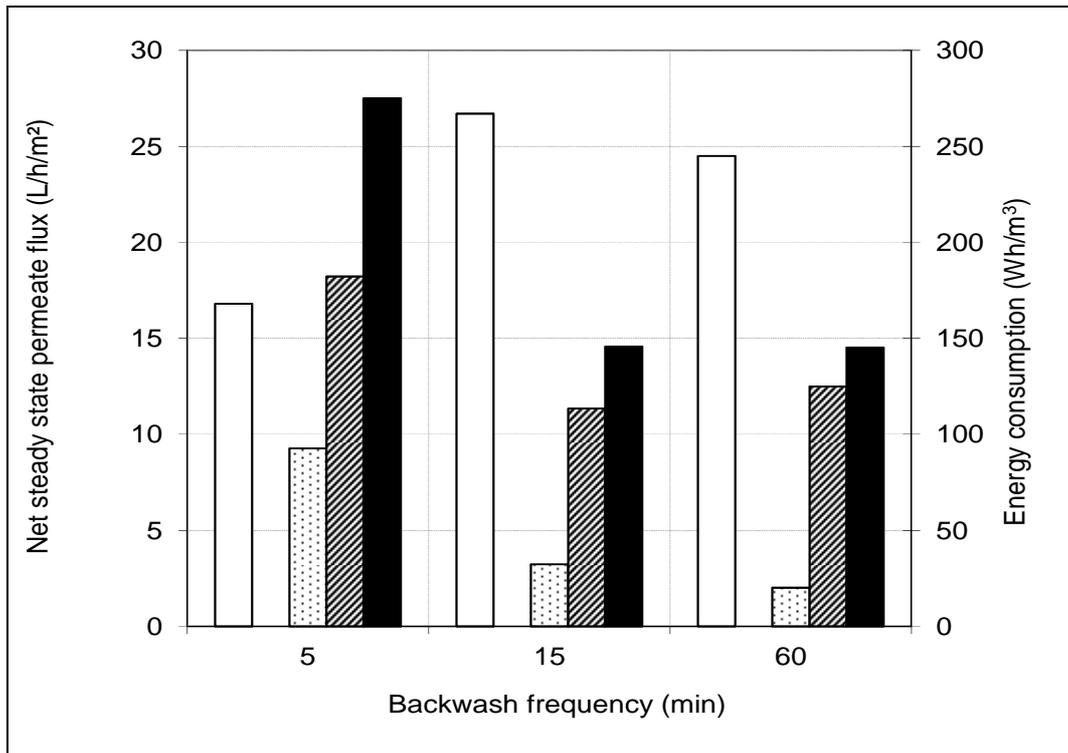


Figure 32: Net steady state permeate flux (white spots) and pumping (dotted spots), bubbling (hatched spots) and total (full spots) specific energy consumption versus backwash frequency. Dead-end UF at 0.4 bar, backwash time equal to 30 seconds, air bubbling flow-rate equal to $1.00 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$

The net steady state permeate flux depends on backwash frequency: the permeate flux is equal to 17, 27 and 24 $\text{L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ for respectively 5, 15 and 60 minutes of backwash frequency. It must be pointed out that a high backwash frequency (each 5 minutes) not really increases the net steady state permeate flux comparatively to UF without backwash (17 $\text{L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ versus 16 $\text{L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ without backwash) because of too high permeate consumption during backwash. On the contrary, a low backwash frequency (each 60 minutes), could not allow a better removing of the fouling matter compared to backwash frequency equal to 15 minutes.

The total specific energy consumption is the lowest and similar for 15 and 60 minutes of backwash frequency. Backwash each 60 minutes induces the lowest pumping energy (20 Wh.m^{-3}) whereas 15 minutes lead to the lowest bubbling energy (113 Wh.m^{-3}). A decrease of backwash frequency from 15 to 5 minutes induces an increase of specific energy consumption from 146 to 275 Wh.m^{-3} .

III.5.2.2 Air bubbling effect on permeate flux and energy consumption

Similarly to a lot of submerged membrane bioreactors, air bubbling has been used in the present work in order to prevent fouling. However, total specific energy consumption could increase because bubbling induces an increase of energy consumption which could not be compensated by the increase of produced permeate. Thus, air bubbling effect on permeate flux and specific energy consumption has been studied (figure 33).

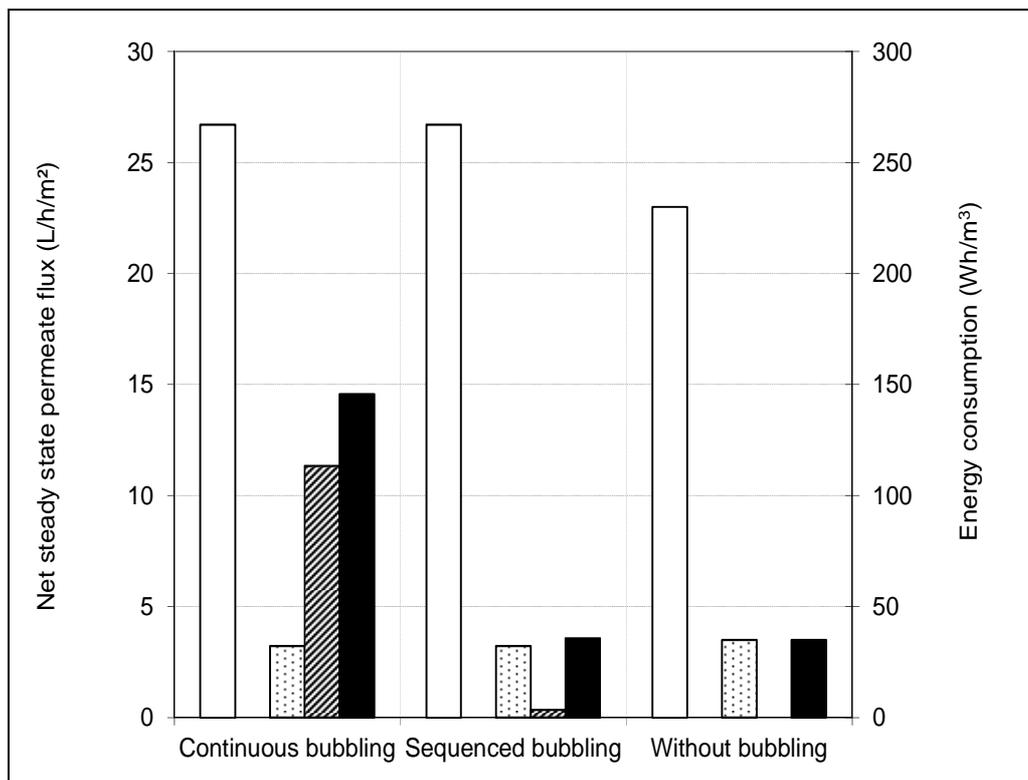


Figure 33: Net steady state permeate flux (white spots) and pumping (dotted spots), bubbling (hatched spots) and total (full spots) specific energy consumption versus type of bubbling (continuous, sequenced (only during backwash), and without bubbling). Dead-end UF at 0.4 bar, backwash time and frequency equal to 30 seconds and 15 minutes respectively, air bubbling flow rate equal to $1.00 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$

As it can be observed in figure 33 and previously reported (Ueda *et al.*, 1997; Chang *et al.*, 2000^a; Chang *et al.* 2000^b; Liu *et al.*, 2000; Madec *et al.*, 2000; Chang *et al.*, 2001; Hong

et al., 2002; Cui *et al.* 2003; Delgado *et al.*, 2004; Wicaksana *et al.*, 2006), the bubbling, continuous or sequenced, slightly enhance the steady permeate flux. No difference exists between continuous and sequenced bubbling concerning the value of permeate flux which is equal to $27 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$: bubbling only during the backwash step seems to be as efficient to remove the fouling as a permanent bubbling (during filtration and backwash). Nevertheless, the fouling velocity, *ie* permeate flux drop between two successive backwashes, obtained on the 3 last cycles of filtration/backwash (from 220 to 270 minutes of filtration) was equal to $8.10^{-3} \text{ L.m}^{-2}.\text{min}^{-2}$ for sequenced and continuous bubbling against $5.10^{-3} \text{ L.m}^{-2}.\text{min}^{-2}$ when bubbling was over (figure 34).

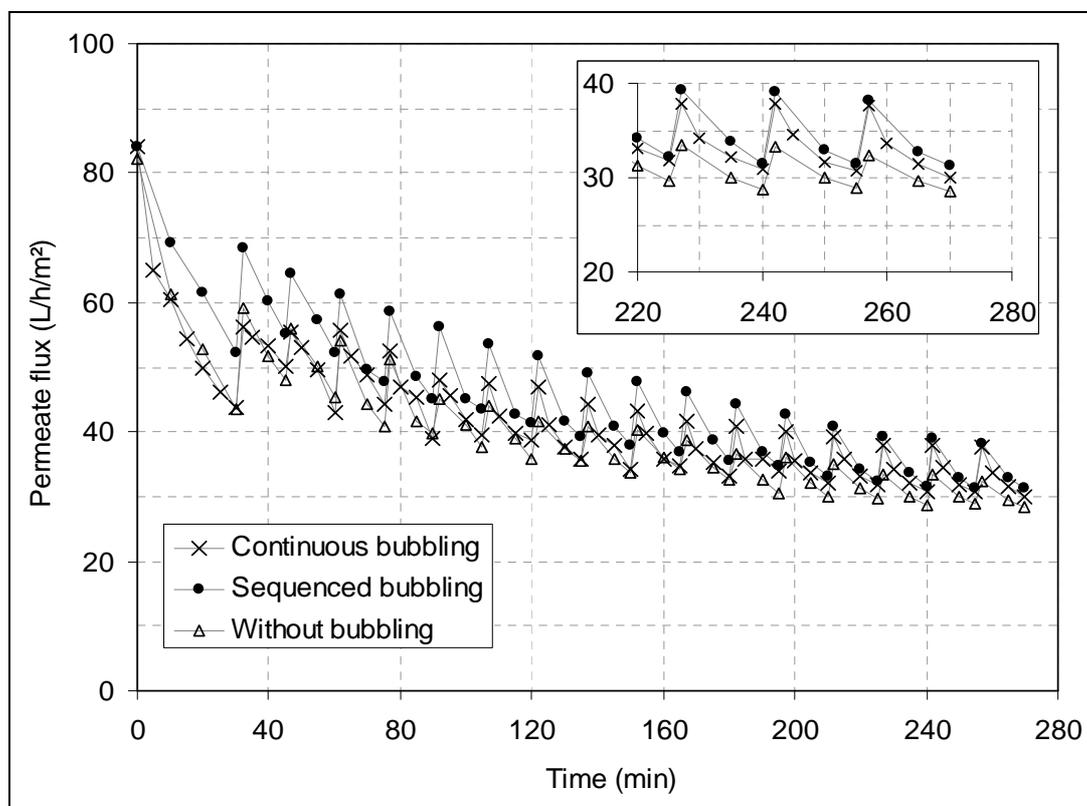


Figure 34: Evolution of permeate flux during dead-end UF at 0.4 bar (Backwash time and frequency equal to 30 seconds and 15 minutes respectively, air bubbling flow rate equal to $1.00 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ for continuous, and sequenced (only during backwash) bubbling)

The recovered permeate flux after a backwash is higher using continuous or sequenced bubbling (122% on the 3 last cycles, in average) than without bubbling (113% on the 3 last cycles, in average). Thus, backwash appears to be the less efficient when bubbling is over but, in this case, the drop of permeate flux during filtration step was the slowest. It is also interesting to remark that the drop of net permeate flux for sequenced bubbling experiments is

close to that obtained without bubbling, at the beginning of filtration cycles (before 220 minutes) and comes progressively close to that of continuous bubbling experiments at the end.

Nevertheless, it is to note that for the three experiments (no bubbling, sequenced and continuous bubbling) the initial water membrane permeabilities were similar (5% of maximum difference). A same membrane has been used for no bubbling and continuous bubbling whereas a new membrane, but with the same supplier, material and mean molecular weight cut-off, has been used for sequenced bubbling. The sequenced bubbling began from 30 minutes of ultrafiltration and only during backwashes for sequenced bubbling experiment. Thus, the membrane replacement could explain the permeate flux differences, between no bubbling and sequenced bubbling conditions during the first 30 minutes of ultrafiltration.

Moreover, at the beginning of ultrafiltration, permeate flux values for continuous bubbling overlaps without bubbling ones contrary to pseudo-stabilized state of permeate fluxes where the continuous bubbling allows increasing the efficiency of backwash. So, an increase of residual fouling on membrane surface seems to induce a more important loss of backwash efficiency if no bubbling operates comparatively to a backwash alone.

Continuous (during filtration and backwash steps) or sequenced (only during backwash step) bubbling does not allow to sufficiently increase permeate flux since the specific energy consumption remains as high as 35 Wh.m^{-3} (figure 33). However, the energy consumption due to bubbling is high which induces much higher total specific energy consumption for continuous bubbling compared to the sequenced one. In conclusion, it seems better to operate without bubbling in order to minimize the specific energy consumption to 35 Wh.m^{-3} .

On the other hand, in the case of a dead-end ultrafiltration without backwashes, bubbling does not allow to enhance the permeate flux (for air bubbling flow-rate ranged from 0 to $1.00 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) (figure 35).

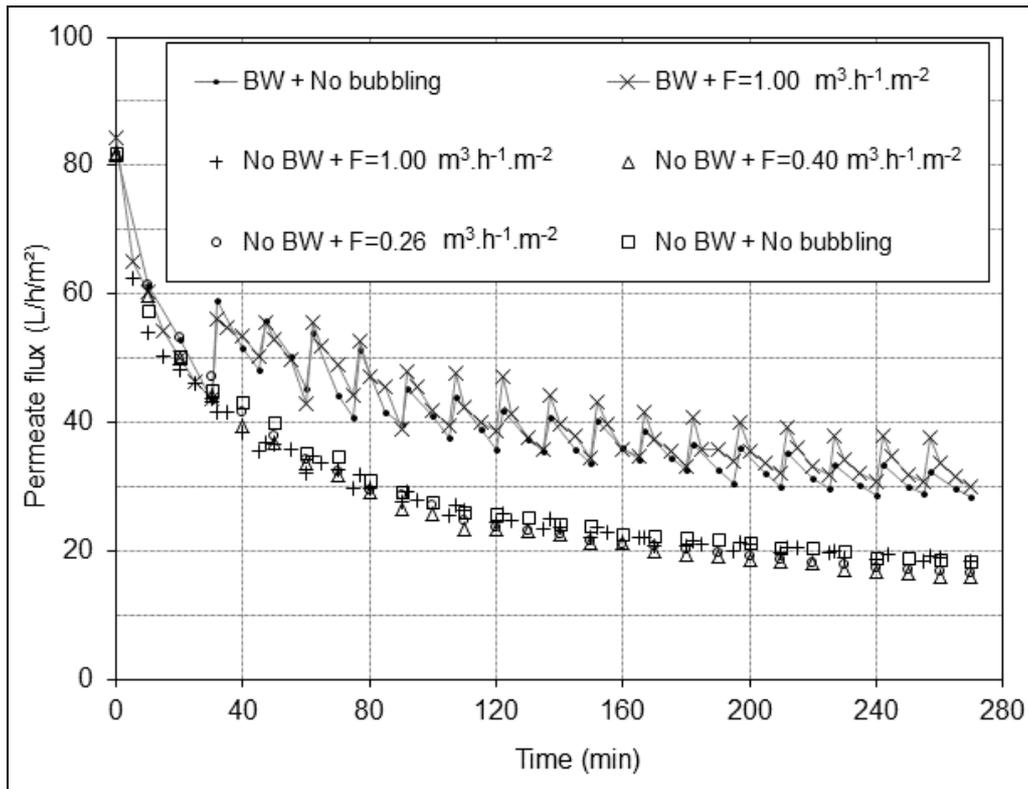


Figure 35: Evolution of permeate flux during dead-end ultrafiltration at 0.4 bar with backwash (BW- frequency and duration equal to 15 minutes and 30 seconds respectively) or without backwash (No BW) for different aeration flux (F) ranged from 0 to 1.00 m³.h⁻¹.m⁻²

In fact, for dead-end ultrafiltration without backwashes, a bubbling flow-rate equal to 1.00 m³.h⁻¹.m⁻² approximately induces the same value of stabilized permeate flux equal to 16 L.h⁻¹.m⁻². It is to be noted that same results have been obtained for 0.6 and 0.8 bar of transmembrane pressure in the case of UF without backwashes: whatever the bubbling flow-rate under the submerged fiber bundle, ranged from 0 to 1.00 m³.h⁻¹.m⁻², the value of steady state permeate flux was similar (data for 0.6 and 0.8 bar are not shown in the present paper) (voir Annexe).

It is also obvious that for a same air bubbling (1.00 m³.h⁻¹.m⁻²), the backwash allows stabilization of net permeate flux at higher value than without backwash.

In conclusion, bubbling seems to be a good mean to enhance the backwash step but would not allow preventing the fouling that occurs during filtration step. Thus, gas bubbles could enhance backwash action by moving away the foulants from membrane surface. On the other hand, bubbling without backwashes does not seem to be useful for permeate flux enhancement.

III.6. Conclusions

The present work investigates the influence of optimal backwash and filtration duration of seawater dead-end and tangential ultrafiltrations (100 kDa). Among all tested backwash durations, 30 seconds allowed to obtain the highest net permeate flux ($27 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) and the lowest specific energy consumption (146 Wh.m^{-3}). A backwash frequency equal to 5 or 60 minutes did not allow decreasing the specific energy consumption. The specific energy consumption during dead-end UF was always lower than for tangential mode. Dead-end ultrafiltration, at 0.4 bar, without bubbling nor backwashes induced the lowest specific energy consumption equal to 16 Wh.m^{-3} ; permeate backwashes or bubbling at the bottom of fiber bundle induce a high consumption of produced permeate and/or an increase of energy consumption. So, it seems interesting to ultrafilter the natural salt water without backwash or bubbling if the permeate fluxes can be maintained for long term experiments. This would suggest that the operation is below the critical flux as previously defined by Field *et al.* (1995), Howell (1995) and Bessièrè *et al.* (2005). So, the present work must be complemented by long term ultrafiltration by studying thoroughly the critical flux concept and the performance drifts notably after cleaning procedures.

IV. Etude du rôle des particules initialement présentes ou ajoutées dans l'eau de mer lors de l'ultrafiltration de milieux complexes salés.

IV.1. Avant propos

Considérée comme une alternative attractive et efficace, l'UF est progressivement utilisée comme procédé de prétraitement de l'eau de mer dans des installations de dessalement par OI. La seule limitation lors de l'utilisation de ce procédé est le colmatage membranaire. L'étude bibliographique sur le colmatage de membranes UF/MF causé par la matière organique naturelle provenant de l'eau de surface a montré que les substances humiques et les fractions hydrophiles sont les principales espèces colmatantes. Plusieurs études ont été consacrées à l'utilisation d'adsorbants afin d'éliminer la matière organique dans l'eau douce mais peu d'études portent sur l'adsorption de la matière organique marine.

L'objectif de ce travail est d'évaluer le rôle de particules ajoutées (bentonite et kieselguhr) sur le colmatage membranaire et l'élimination de matières organiques lors de l'ultrafiltration de l'eau de mer reconstituée.

Ce travail ayant fait l'objet d'une publication internationale soumise à la revue **Journal of Membrane Science** Novembre, 2011 (Anthony Massé, Hanh Nguyen Thi, Guillaume Roelens, Patrick Legentilhomme, Pascal Jaouen, Role of particles, initially present or added to suspensions, during the dead-end and tangential ultrafiltration of complex salted water,) les principaux résultats de cette étude sont présentés sous leur forme originale, en anglais (pages 107 à 123 du présent document)

IV.2. Résumé

Dans cette étude, le rôle des composants naturels de l'eau de mer et de particules ajoutées sur le flux de perméat et la rétention de matières organiques lors de l'ultrafiltration de l'eau de mer reconstituée a été investigué. L'ultrafiltration (100 kDa) a été menée suivant deux modes, frontal et tangentiel, sur des membranes fibres creuses en polysulfone. Le flux de perméat obtenu lors d'ultrafiltration tangentielle est environ 3 fois plus élevé par rapport à celui obtenu en mode frontal. Il en est de même lors de l'ultrafiltration de l'eau de mer décantée (51 L.h⁻¹.m⁻² en ultrafiltration tangentielle, 17 L.h⁻¹.m⁻² en ultrafiltration frontale) et de l'eau de mer non décantée (55 L.h⁻¹.m⁻² pour ultrafiltration tangentielle, 22 L.h⁻¹.m⁻² pour ce qui concerne le mode frontal). Contrairement à l'ultrafiltration tangentielle, pendant la filtration frontale, l'ajout de bentonite ou de kieselguhr en suspension à une concentration

comprise entre de 0,13 et 1,13 g.L⁻¹ dans l'eau de mer non décantée n'agit pas de manière significative sur les flux de perméat. Le taux de rétention de carbone organique total (COT) est à environ de 80% quel que soit (i) le mode d'ultrafiltration, (ii) la concentration en suspension varient de 0,13 à 1,13 g.L⁻¹ et (iii) la vitesse de recirculation varient de 0,4 à 1,2 m.s⁻¹ dans le cas de l'ultrafiltration tangentielle. A différentes concentrations de particules ajoutées, la rétention de carbone organique dissout et colloïdal (COD) a été plus élevée en ultrafiltration tangentielle (37-49%) qu'en ultrafiltration frontale (30-44%). Ajouter de la bentonite ou du kieselguhr ou augmenter la vitesse de recirculation (pour l'ultrafiltration tangentielle) a induit une diminution de l'élimination COD. L'ajout de bentonite conduit à une élimination de COD la plus faible.

Mots clés : ultrafiltration, membrane fibres creuses, eau naturelle salée, bentonite, kieselguhr

Abstract

The role of natural compounds of seawater and added particles on ultrafiltration (UF) permeate flux and organic matter rejection has been investigated. Ultrafiltration (100 kDa) has been conducted in both dead-end and tangential modes on polysulfone hollow fibre membranes. Permeate fluxes are approximately 3 times higher for tangential comparatively to dead-end ultrafiltration and similar between settled seawater (51 L.h⁻¹.m² for tangential, 17 L.h⁻¹.m² for dead-end ultrafiltration) and non-settled ultrafiltration (55 L.h⁻¹.m² for tangential, 22 L.h⁻¹.m² for dead-end ultrafiltration). Adding bentonite or kieselguhr from 0.13 to 1.13 g.L⁻¹ of suspended solids to non-settled seawater do not act significantly on permeate fluxes of dead-end contrary to tangential ultrafiltration. The total organic carbon (TOC) removal was equal to approximately 80% whatever (i) the mode of ultrafiltration; (ii) the suspended solid concentration ranged from 0.13 to 1.13 g.L⁻¹ and (iii) the recirculation velocity ranged from 0.4 to 1.2 m.s⁻¹ in the case of tangential ultrafiltration. Dissolved and colloidal organic carbon (DOC) removal was greater using tangential ultrafiltration (37-49%) than dead-end ultrafiltration (30-44%) at different concentrations of added particles. Bentonite or kieselguhr addition or recirculation velocity increase (for tangential ultrafiltration) induced a decrease of DOC removal. Addition of bentonite leads to the worst DOC removal.

Keywords: ultrafiltration, hollow fibre membrane, natural salted water, bentonite, kieselguhr.

IV.3. Introduction

Due to water scarcity and quality deterioration, one of the major challenges of the coming decades is the access to fresh water. Desalination of seawater which accounts for 98% of the available water on earth could cover the worldwide water needs and could be an interesting alternative for water supply (Maurel, 2006 ; Greenlee *et al.*, 2009). Today, desalination plants provide approximately 1-2% of the world's drinking water supply. This trend increases exponentially during the past years (Vouchtkov, 2011). Among the processes of desalination, reverse osmosis (RO) represents currently 50% of worldwide units and still carries on developing. However, the disadvantage of this process is the sensitiveness of the membrane to fouling. To overcome this phenomenon, pre-treatments are often necessary before reverse osmosis and represent a key step in seawater desalination (Pearce *et al.*, 2004 ; Gaid *et al.*, 2007 ; Ma *et al.*, 2007). In fact, most RO system failures can be linked to pre-

treatment failings (Pearce, 2007a). Furthermore, the pre-treatments can represent from 10 to 40% of the total specific energy consumption of desalination units (Pearce, 2007a).

Nowadays, porous membrane processes, microfiltration and ultrafiltration, are often used as a pre-treatment for large scale units in order to provide a better and reliable product quality at the RO inlet while ensuring a high productivity (Fritzmann *et al.*, 2007 ; Lorain *et al.*, 2007 ; Pearce, 2007c ; Pearce, 2008 ; Prihasto *et al.*, 2009 ; Castaing *et al.*, 2010 ; Voutchkov, 2010; Castaing *et al.*, 2011 ; Sabiri *et al.*, 2011). For instance, porous membranes are used as seawater pre-treatment for capacity ranged from 6 700 to 140 000 cubic meter per day, at Colakoglu Steel Mill (Turkey), Yu-Han (China), Kindasa (Saudi Arabia), Fukuoka (Japan) and Ad Dur (Bahrain). Ultrafiltration membranes are more often used than microfiltration ones. Indeed, several studies have shown that ultrafiltration could induce better results in terms of water quality and hydraulic performances with some low use of coagulant (Van Hoof *et al.*, 2001 ; Brehant *et al.*, 2002 ; Vial *et al.*, 2004). Thus, for applications related to micro-algae rejection, ultrafiltration is widely used (Rossignol *et al.*, 2000 ; Morineau-Thomas *et al.*, 2002).

Several years ago, pressure driven inside feed configuration accounts for about 30%, submerged membranes, 30%, and pressure driven outside feed, 40%, of all membrane configurations used for seawater pre-treatments (Spérandio *et al.*, 2005 ; Wolf *et al.*, 2005 ; Jude, 2006 ; Massé *et al.*, 2006 ; Pearce, 2007b ; Pulefou *et al.*, 2008 ; Xu *et al.*, 2008). Most of membranes used for seawater pre-treatments are polymeric such as polyethersulfone, polyvinylidene fluoride, polysulfone and cellulose acetate. Hollow fibers also dominate the market. Thus, in the present study, polysulfone hollow fiber membranes have been used for dead-end and tangential ultrafiltration (100 kDa) of natural salted water.

Suspended particles from seawater can be either organic or inorganic and usually include debris, plankton, detritus and silt. These are 90% larger than 1 μm and seem to represent with colloids, the main species which are responsible for membrane fouling, particularly the natural organic matter (NOM) (Jarusutthirak *et al.*, 2002 ; Lee *et al.*, 2006 ; Moonkhum *et al.*, 2010). Thus, as previously shown, dead-end ultrafiltration with polysulfone hollow fiber membrane having a molecular weight cut-off equal to 300 kDa allowed 86% of total suspended solid rejection and more than 70% of total organic carbon from seawater (Castaing *et al.*, 2011). Other works investigate the fouling of micro- or ultrafiltration membranes by NOM coming from surface water and showed that humic substances and hydrophilic fractions seem to be the main foulants (Lee *et al.*, 2004 ; Huang *et al.*, 2007 ; Fan *et al.*, 2011).

Adsorbent particles are sometimes added to suspensions in order to remove organic matter but few studies deal with the adsorption of marine organic matter. Most of literature results also assign the best organic rejection rate or permeate flux to the adsorption by adsorbents like montmorillonite (Kim *et al.*, 1994 ; Lin *et al.*, 2006 ; Jermann *et al.*, 2008). Arnarson and Keil (2000) studied the influence of pH, temperature and ionic strength on adsorption mechanisms by montmorillonite. Several authors added powder activated carbon (PAC) to surface water or suspensions and found a decrease of fouling (Campos *et al.*, 1998, Gai *et al.*, 2008) or an increase of organic matter rejection rate (Mozia *et al.*, 2004 ; Zhang *et al.*, 2006). Pontié *et al.* (2009) found that an addition of Montmorillonite to humic acid solutions allowed reducing the drop of permeate flux during the ultrafiltration. Yiantsios and Karabelas (2001) shown that the deposit of humic acids on membrane surface was avoided in the case of addition of PAC to humic acid solutions. Al-Bastaki *et al.* (2004) found an increase of dye rejection rate contained in wastewater during the ultrafiltration in the presence of bentonite.

Thus, the addition of particles to the suspension to be filtered by membranes generally induces an increase of organic rejection rates thanks to the adsorption but could also induce a decrease due to scouring effect on membrane surface. Nevertheless, as shown by Vyas *et al.* (2000), during the cross-flow microfiltration of suspensions containing lactalbumin particles, the addition of large particles, when the steady-state flux, is obtained could increase the permeate flux thanks to scouring effect. But, on the other hand, an increase of particles concentration would decrease the steady-state permeate flux. Thus, during the ultrafiltration of natural salted water in the presence of particles, several phenomena could take place: adsorption, scouring, deposit consolidation, etc. which could act on hydraulic performances and rejection rates.

The present article investigates the role of particles, initially present or added to suspensions, on fouling of hollow fibre polysulfone membrane and organic matter removal, during the tangential and dead-end ultrafiltration of salted suspensions.

IV.4. Material and methods

IV.4.1. Experimental set up

Two pilot plants have been used in order to evaluate the influence of added particles to a reconstituted seawater suspension for dead-end and tangential ultrafiltration (Massé *et al.*, 2011) (figure 36).

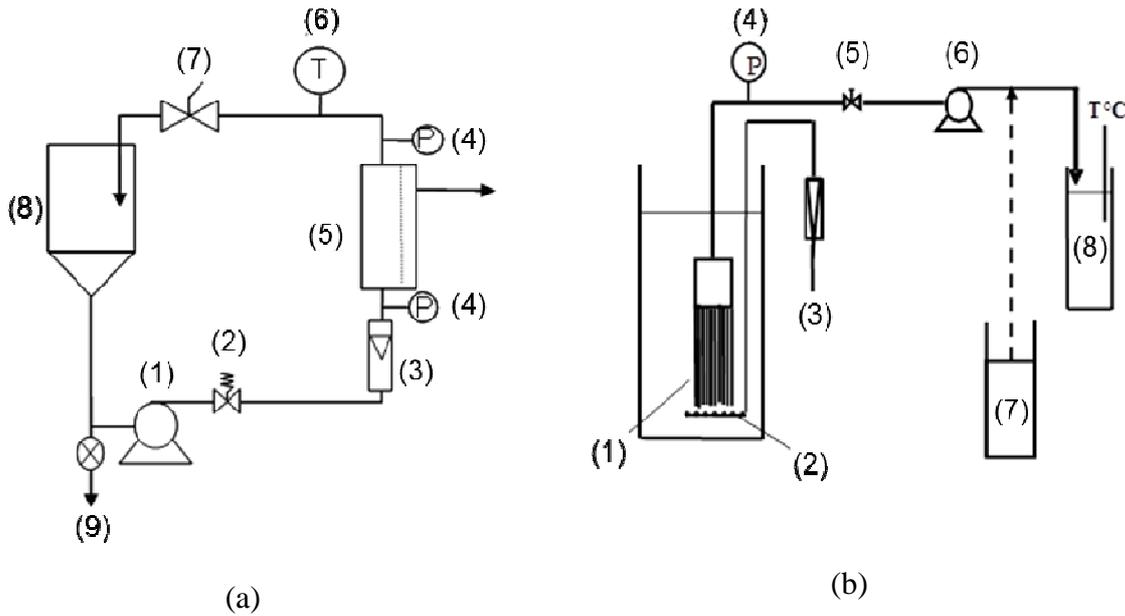


Figure 36: Scheme of experimental tangential (a) and dead-end (b) ultrafiltration pilot plants

Both pilot plants were fitted with the same kind of hollow fiber membrane operating at 0.4 bar, 20°C during 5 or 6 hours (Table 12). The hydrophilized polysulfone hollow fiber membranes had a double skin, on the external and internal surfaces.

Tableau 12. Characteristics and operating conditions of studied membrane

Membrane configuration	Hollow fibre
Material	Polysulfone
Membrane surface (m ²)	0.38
Molecular Weight Cut-Off (kDa)	100
Pure water permeability (L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹)	200-300

In the dead-end ultrafiltration pilot plant, the fouling on submerged fiber bundle is expected to be prevented thanks to shear stress created by air bubbling on membrane surface and induced fibers movement. Air was injected through a porous media located at the bottom of the submerged hollow fiber membrane module at a flow rate of $1.00 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$; no backwash was used during all ultrafiltration experiments. According to the manufacturer instructions, all tangential ultrafiltrations, except for the evaluation of tangential velocity impact, were operated at a feed velocity equal to $0.85 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ corresponding to a Reynolds number near equal to 720, thus in laminar regime.

IV.4.2 Characteristics of salted water suspensions

Suspensions used for ultrafiltration study are reconstituted from non-refined sea salt (from Guérande, France). Salt is dried at 45°C during 12 h before preparing $35 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ of reconstituted non-settled seawater (NS-SW) and then filtered through a strainer of mesh size equal to $150 \mu\text{m}$. During the study, settled seawater during one week (S-SW) has also been prepared. A volume of 55 liters of NS-SW and S-SW was prepared for each ultrafiltration experiment (table 13). Non settled seawater is mainly composed of mineral matter. Dissolved and colloidal organic matters (size less than $0.45 \mu\text{m}$) are as low as $3.4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ for settle and non-settled seawater. During the 5-6 hours of ultrafiltration, the concentration of suspended solids in the feed tank remained relatively constant (a maximum concentration variation less than 10% between the beginning and the end of experiments is observed). Moreover, on the basis of a literature review, the Molecular Weight distributions of seawater, measured by high-pressure size exclusion chromatography (HPLC-SEC), are ranged from 0.1 to 100 kDa (Shon *et al.*, 2009 ; Tansakul *et al.*, 2011).

Tableau 13: Feed suspension characteristics

	Non-settled Seawater	Settled Seawater
Salinity ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	35.0 ± 0.0	35.0 ± 0.0
Conductivity ($\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$) at 20°C	50.5 ± 0.7	50.2 ± 0.5
pH	7.0 ± 0.3	7.0 ± 0.2
Total Suspended Solids (TSS) ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	143 ± 12.8	14.6 ± 1.2
Turbidity (NTU)	63.6 ± 2.3	1.8 ± 0.1
Total Organic Carbon (TOC) ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	7.7 ± 1.1	2.3 ± 0.3
Dissolved Organic Carbon (DOC) ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	3.4 ± 0.9	1.4 ± 0.04
Mean particle diameter (distribution in volume) (μm)	36.7 ± 4.3	-

IV.4.3 Particle characterisation

Two types of particles have been used in the present study: bentonite (Riedel de Haën) and kieselguhr (Becogur 200 - Begerow). Suspensions have been prepared by adding dry powder of bentonite and kieselguhr to demineralized water or seawater followed by a continuous mixing during 12 h in order to homogenize the suspensions.

The particle size distributions of demineralized water and non-settled seawater suspensions have been evaluated by mean of a laser granulometer “Malvern Mastersizer” (table 14).

Tableau 14: Mean particle diameters in demineralized water and non-settled seawater (added particle concentration equal to 1 g.L⁻¹)

	Demineralized water		Non-settled seawater	
	Kieselguhr	Bentonite	Kieselguhr	Bentonite
Mean particle diameter (μm) (in volume)	13.5 ± 0.3	23.5 ± 2.8	17.1 ± 2.2	21.2 ± 0.9
Mean particle diameter (μm) (in number)	0.19 ± 0.06	0.11 ± 0.01	0.18 ± 0.01	0.14 ± 0.06

Particles initially present in non-settled seawater are in average bigger than bentonite and kieselguhr ones. Thus, mean particle diameters from demineralized water suspensions are smaller or similar in size to that of non-settled seawater.

The shapes of additional particles were observed by a Scanning Electron Microscopy (SEM) (figure 37).

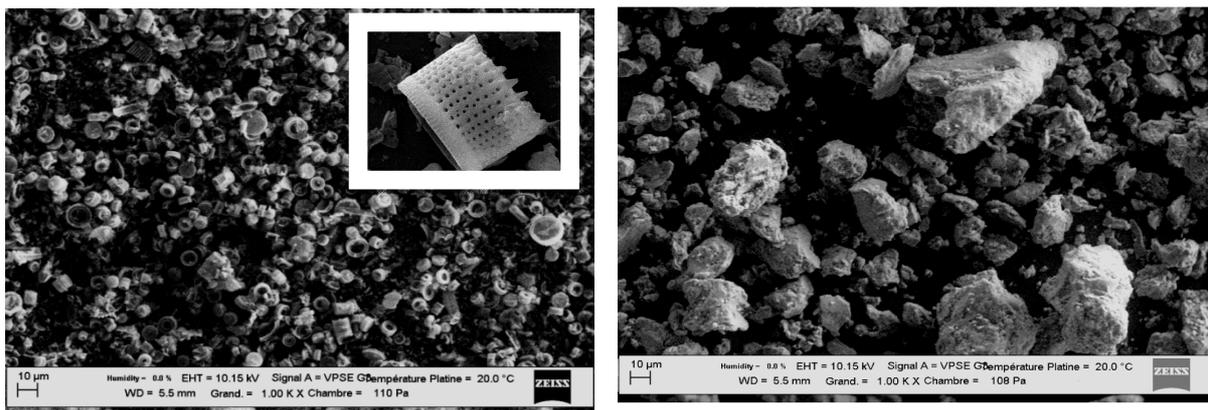


Figure 37: Scanning Electron Microscopy images of bentonite (left) and kieselguhr (right) particles (1000 magnification).

The shape of bentonite particles is irregular and angular. The kieselguhr has mainly an annular shape presenting a lot of holes in the wall.

IV.4.4 Analytical methods

Turbidity has been measured by a turbidimeter HACH (2100AN IS Turbidimeter). Total Organic Carbon (TOC) and Dissolved Organic Carbon (DOC) were determined with a TOC analyzer (TOC 500A-SHIMADZU, JAPAN). DOC has been determined after filtration on a 0.45 µm filter. The organic matter rejection rates (OM_{removal}) by ultrafiltration membrane have been calculated from equation (26):

$$OM_{\text{removal}}(\%) = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \times 100 \quad (\text{éq. 26})$$

with $C_{0,p}$ the organic matter concentrations in the feed and permeate respectively.

IV.5. Results and discussions

IV.5.1 Hydraulic performances

Non-settled and settled reconstituted seawater suspensions have been filtered in dead-end and tangential ultrafiltration (figure 38).

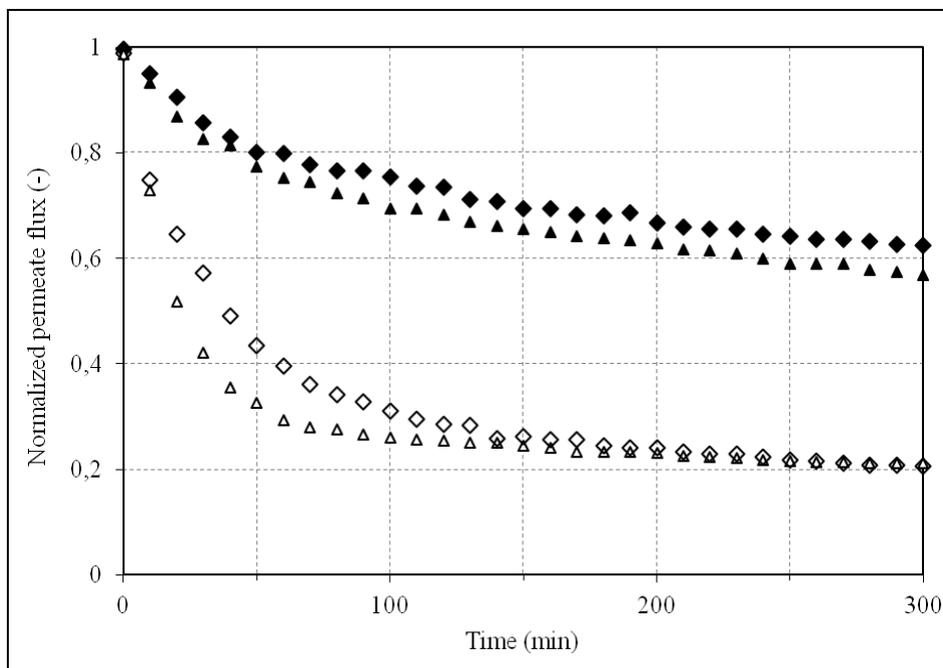


Figure 38: Variation of normalized permeate flux during dead-end (hollow spots) and tangential (full spots) ultrafiltration of settled (▲,△) and non-settled (◆,◇) reconstituted suspensions

The tangential and dead-end ultrafiltration of non-settled seawater lead to respectively pseudo steady-state normalized permeate fluxes equal to 0.63 and 0.20 after 300 minutes of experiments. Thus, the permeate flux is approximately 3 times higher for tangential ultrafiltration whereas, for a same suspended solid concentration of feeding, there are more suspended solids at the surface membrane (fiber lumen) due to water permeation. In fact, in the case of tangential ultrafiltration, the concentration of suspended solids in the fiber lumen increases along the fibers contrary to dead-end mode where the concentration stay approximately constant due to the immersion of bundle inside the 55 liters of suspension. As previously shown (Morineau-Thomas *et al.*, 2000 ; Gaucher *et al.*, 2002), the hydrodynamic conditions of ultrafiltration play a role on membrane fouling. For the present study, the conditions applied to tangential ultrafiltration seem to allow higher permeate fluxes comparatively to dead-end mode. Moreover, the removal of 115 mg of suspended solids per liter of suspension, i.e. the difference between average suspended solid concentration of settled and non-settled seawater, do not induce a enhancement of hydraulic performances of tangential and dead-end ultrafiltration. In both cases, the permeate flux values are not much linked to the original particle concentrations ranged from 15 to 130 mg.L⁻¹. Provided that the results would be confirmed, we could even think that, for tangential ultrafiltration, the original particles of reconstituted seawater could allow a slight decrease of membrane fouling since pseudo-stabilized permeate flux are 1.1 time higher for non-settled comparatively to settled suspensions. The particles could structure the fouling cake from a different mechanism and act as filtration aids which would increase the cake porosity, or could act as abrasive particles at the membrane surface. From a practical point of view, for instance in the case of seawater desalination pre-treatment before reverse osmosis and if characteristics of seawater are similar to those investigated in this study, it will not be necessary to settle seawater in order to enhance pretreatment permeate fluxes since all the permeates have similar DOC concentration around 1 mg.L⁻¹.

Bentonite and kieselguhr particles have been added to the reconstituted seawater in order to evaluate their impact on membrane fouling during dead-end and tangential ultrafiltration (figure 39).

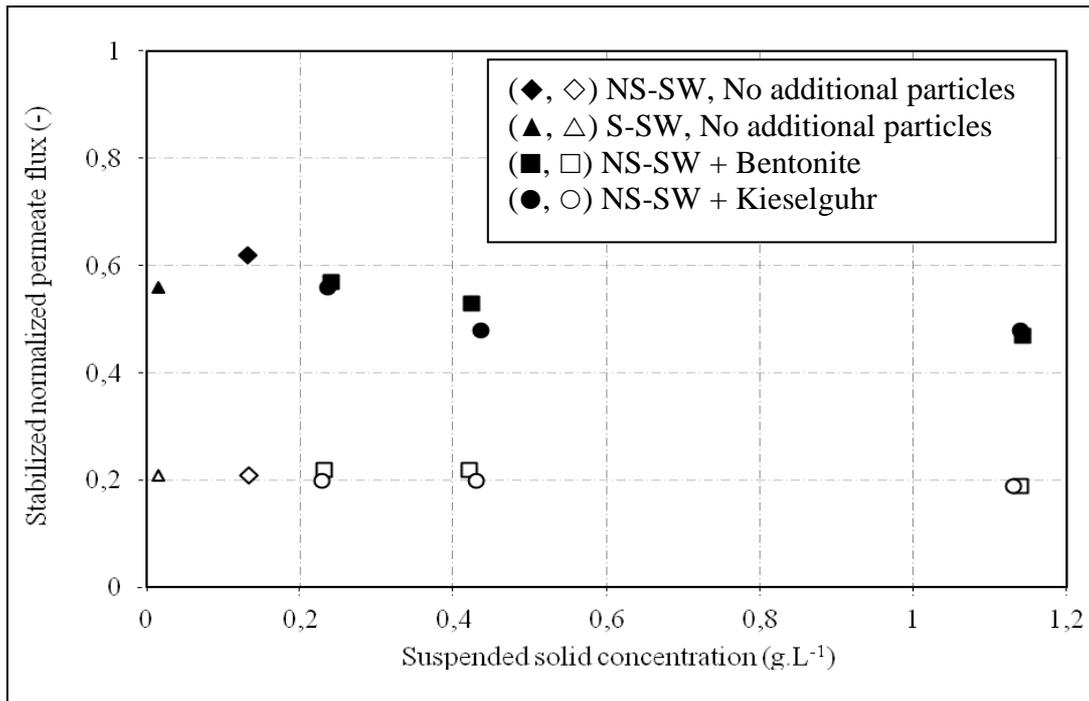


Figure 39: Effect of added particles on pseudo-stabilized normalized permeate flux at different suspended solid concentrations for dead-end (hollow spots) and tangential (full spots) ultrafiltration of settled (S-SW) and non-settled seawater (NS-SW)

As previously discussed, the stabilized permeate fluxes are quasi-similar between non-settled and settled suspensions for a given mode of ultrafiltration, dead-end or tangential. The addition of bentonite or kieselguhr does not act similarly in the case of dead-end or tangential ultrafiltration. The addition of 5.5 to 55.0 grams of bentonite or kieselguhr in the 55 liters of prepared suspensions, i.e. suspended solid concentrations ranged from 0.23 to 1.13 g.L⁻¹, does not modify the stabilized permeate flux for dead-end ultrafiltration. The intensity of bubbling at the bottom of the fiber bundle could be sufficient to avoid particles (original suspended solids, bentonite or kieselguhr) to take a wide part in membrane fouling comparatively to dissolved organic matter. Nevertheless, it could be difficult for water to flow through the fibres located in the middle of the bundle due to the presence of other fibers, which could induce lower global permeate fluxes in the case of dead-end ultrafiltration whereas the same membrane surface has been used for both modes of ultrafiltration. It worth to note that the global hydrophobicity and effective charge of seawater suspensions could be modified by addition of particles. It seems that these changes could not highly influence the hydraulic performances in the case of dead-end ultrafiltration.

On the contrary, the stabilized normalized permeate flux during tangential ultrafiltration decreases from 0.62 to 0.48 respectively when the suspended solids concentration increases from 0.23 to 1.13 g.L⁻¹. However, no real permeate flux distinction

can be made between the ultrafiltration of bentonite or kieselguhr suspensions whereas both kinds of particles have different sizes. As bentonite and kieselguhr particles have also different densities, the number of particles inside the suspensions is different but does not seem to influence differently the membrane fouling during tangential ultrafiltration.

The same experiment, ultrafiltration of bentonite and kieselguhr suspensions at different concentrations, has been carried out by changing seawater by demineralized water, in order to study the influence of colloids and soluble compounds present in seawater on ultrafiltration behaviour (figure 40).

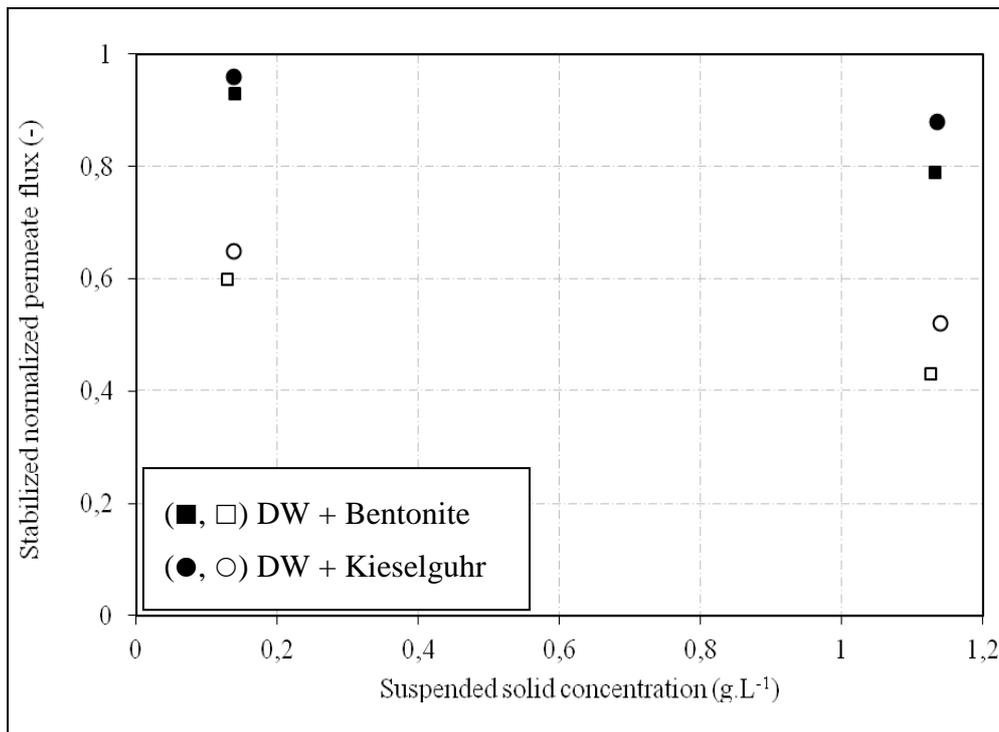


Figure 40: Effect of added particles on pseudo-stabilized normalized permeate flux at different suspended solid concentrations for dead-end (hollow spots) and tangential (full spots) ultrafiltration of demineralized water suspensions (DW)

As expected, the permeate fluxes obtained with dead-end ultrafiltration are lower than for tangential ones. However, the permeate fluxes obtained during the ultrafiltration of reconstituted seawater is always lower than during the ultrafiltration of demineralized water suspensions whatever the particle concentration and the mode of filtration, dead-end or tangential. Thus, at 1.13 g.L⁻¹ of suspended solids, the permeate fluxes obtained in the case of tangential ultrafiltration are 1.6 to 1.8 times higher, depending on bentonite or kieselguhr particles, for demineralized water comparatively to reconstituted seawater suspensions; in the case of dead-end ultrafiltration, the permeate fluxes are 2.3 to 2.7 times higher.

It worth to note that in order to prepare 1.13 g.L^{-1} of suspended solids, we have to add to the 55 liters of suspension to be ultrafiltered, 62.1 grams of bentonite or kieselguhr in the case of demineralized water suspensions and 55.0 grams in the case of seawater suspensions. So, it appears that the values of permeate fluxes are more influenced by compounds initially present in reconstituted salted water rather than added particles such as bentonite and kieselguhr.

At a value of 0.14 gram of suspended solids, it means 0.14 gram of bentonite or kieselguhr, by liter of demineralized water, the permeate fluxes are quasi similar for both kinds of particles and for a given mode of ultrafiltration; the permeate fluxes are always higher for tangential comparatively to dead-end ultrafiltration. Moreover, at this low suspended solid concentration of 0.14 g.L^{-1} , the membrane fouling is more intense when compounds are initially present in seawater than when particles are added to demineralized water. Fouling is more stringent for bentonite comparatively to kieselguhr. The former could be more abrasive due to higher particle size.

Finally, for dead-end ultrafiltration, the results show that an addition of bentonite or kieselguhr to demineralized water induces a decrease of stabilized permeate fluxes contrary to seawater case. For seawater suspensions, original or bentonite or kieselguhr particles could act on membrane fouling, but this effect could be soft compared with that of dissolved organic matter such that no decrease of permeate flux would be visible at the time of particles addition.

Particle size from seawater equal to $36.7 \mu\text{m}$ on average is higher than bentonite ($23.5 \mu\text{m}$) and kieselguhr ($13.5 \mu\text{m}$) and could act differently on the membrane fouling; these particles could be more abrasive than bentonite and kieselguhr due to a higher contact surface between membrane and particles. In the case of tangential ultrafiltration, the intensity of abrasion could depend on tangential velocity value. As advocated by membrane manufacturer, the ultrafiltrations were operated at a tangential velocity equal to 0.85 m.s^{-1} . For this velocity, the hydrodynamic regime is laminar (Reynolds number near equal to 720). It could be temporarily interesting to operate with a higher or lower tangential velocity if permeate fluxes were increased. Thus, the recirculation velocities have been modified in order to evaluate the role of velocity on permeate fluxes (figure 41).

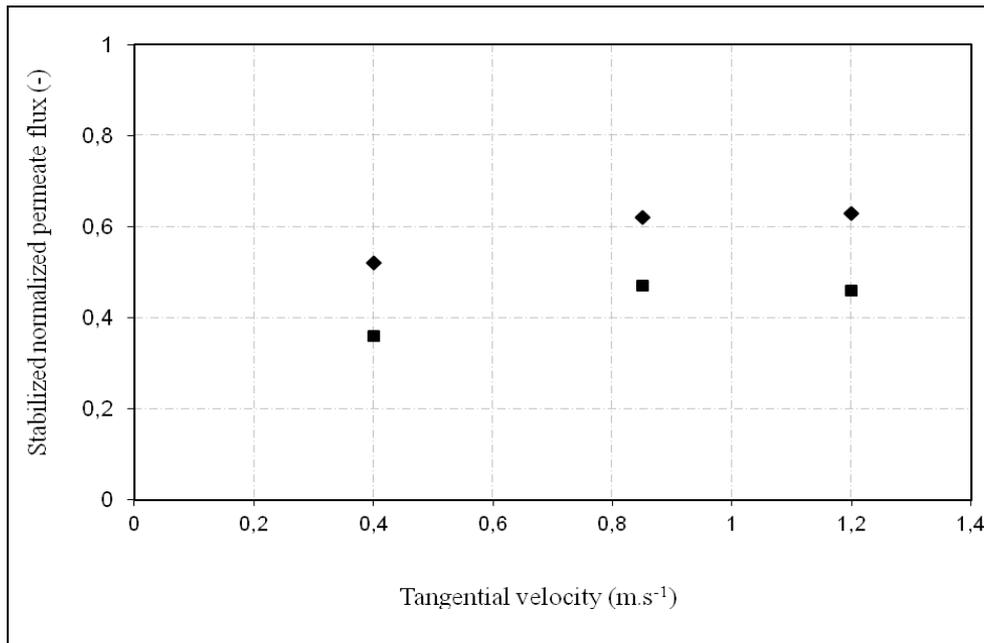


Figure 41: Effect of tangential velocity on pseudo-stabilized normalized permeate flux during the tangential ultrafiltration at 0.4 bar of non-settled seawater alone (◆) and non-settled seawater with bentonite (■) in order to obtain a suspended solid concentration equal to 1g.L⁻¹

In fact, the permeate fluxes profile of both types of suspensions is quasi similar, for non-settled seawater with or without addition of bentonite; an increase of tangential velocity from 0.40 to 0.85 m.s⁻¹ induces an increase of stabilized permeate flux. Nevertheless, increasing the tangential velocity above 0.85 m.s⁻¹ does not allow further increase of permeate flux. The optimal energetic consumption for tangential ultrafiltration seems to be approximately obtained at 0.85 m.s⁻¹ whatever the suspended solid concentrations ranged from 0.14 to 1.14 g.L⁻¹. Adding bentonite to suspensions does not induce an increase of permeate flux even at high tangential velocity for which an additional abrasive role of bentonite does not seem to take place.

IV.5.2 Organic matter rejection rate

Contrary to permeate fluxes, the TOC rejection rates seem to be similar between dead-end and tangential ultrafiltration (figure 42).

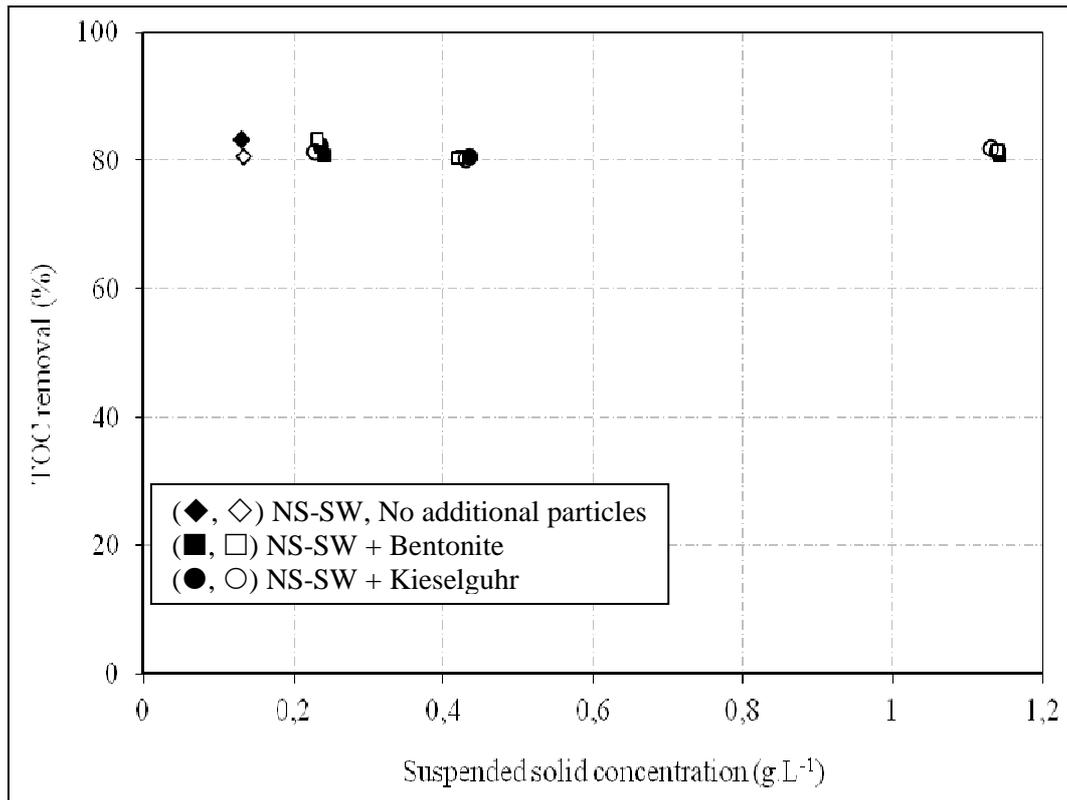


Figure 42: Effect of added particles on the total organic carbon (TOC) removal for the dead-end (hollow spots) and tangential (full spots) ultrafiltration of non-settled seawater (NS-SW).

The TOC rejection rate is always equal to approximately 80% for suspended solid concentration ranged from 0.1 to 1.2 g.L⁻¹. Thus, the addition of particles does not modify the TOC rejection rate. For information, the suspended solid concentration of permeate was obviously equal to zero, independently of suspended solid concentration. The different hydrodynamic conditions between dead-end and tangential ultrafiltration do not widely impact on TOC rejection rates. The organic matter present in reconstituted seawater is mainly particular with a size greater than 0.45 μm . All particular organic matter of seawater must be retained in both cases, dead-end and tangential ultrafiltration, as the same molecular weight cut-off and membrane material have been used (100 kDa, polysulfone). So, even if the rejection rate of DOC is different for both modes of ultrafiltration, it does not widely impact on TOC rejection rate.

Nevertheless, the DOC rejection rates seem to be linked to the suspended solid concentration of reconstituted seawater and different according to the mode of ultrafiltration even if the DOC rejection rates are approximately always equal to 40% (figure 43).

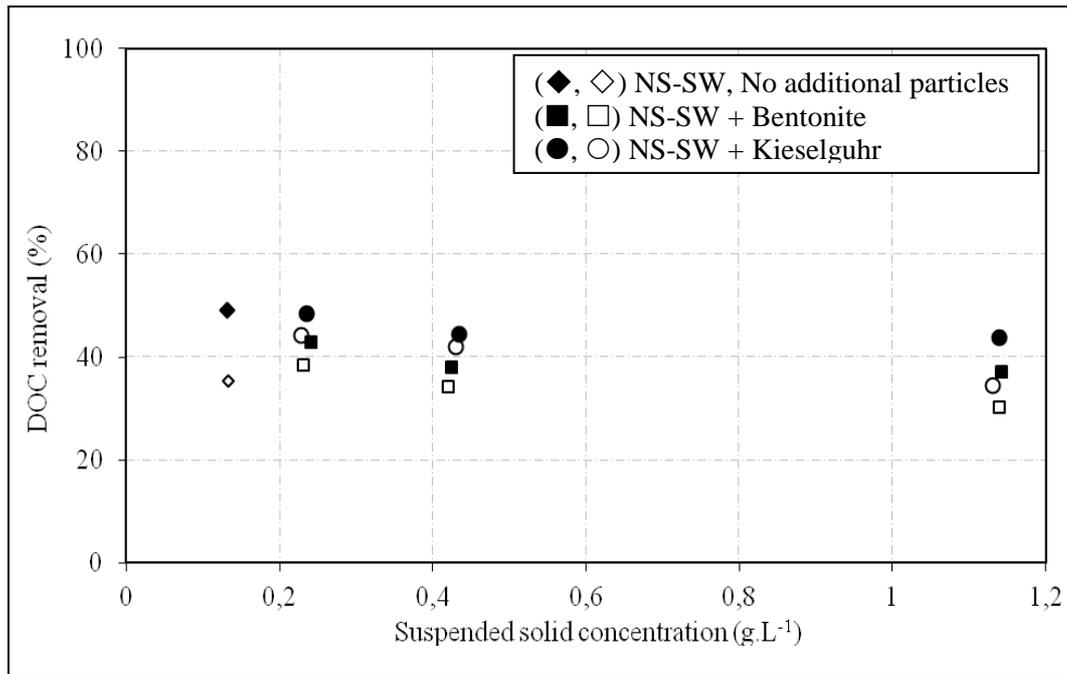


Figure 43: Effect of added particles on the dissolved organic carbon (DOC) removal for the dead-end (hollow spots) and tangential (full spots) ultrafiltration of non-settled seawater (NS-SW)

Dead-end ultrafiltration of non-settled seawater alone induces slightly less removal of DOC than tangential mode. In the case of particle adding, bentonite or kieselguhr, the same phenomenon has been observed: dead-end ultrafiltration induces less DOC removal than tangential mode. For dead-end ultrafiltration, fouling is prevented by air bubbling at the bottom of the membrane bundle. Thus, the hydrodynamic conditions are different between tangential and dead-end ultrafiltrations. The abrasion intensity on the fiber bundle side could be higher in the case of dead-end ultrafiltration due to bubbling and particle addition, which could facilitate the transmission of DOC through the membrane.

Moreover, an increase of bentonite or kieselguhr concentration to the reconstituted suspensions reduces the DOC rejection rates for both modes of ultrafiltration. The increase of kieselguhr or bentonite concentration could induce a slight increase of membrane surface abrasion and allow the transmission of DOC through the membrane. The changes in dissolved organic matter rejection after addition of particles could be due to a change of hydrophobicity and charge of suspensions, in addition to the deposit abrasion or consolidation role of particles.

Finally, the DOC removal is always higher in the case of kieselguhr particles comparatively to bentonite one. Two experiments have been carried out in order to evaluate the power of both kinds of particles on DOC adsorption. Bentonite and kieselguhr have been

added to 2 non-settled seawater suspensions before 3 hours of mixing. At the end of experiments, DOC removals have been calculated from DOC concentration before and after particles adding (figure 44).

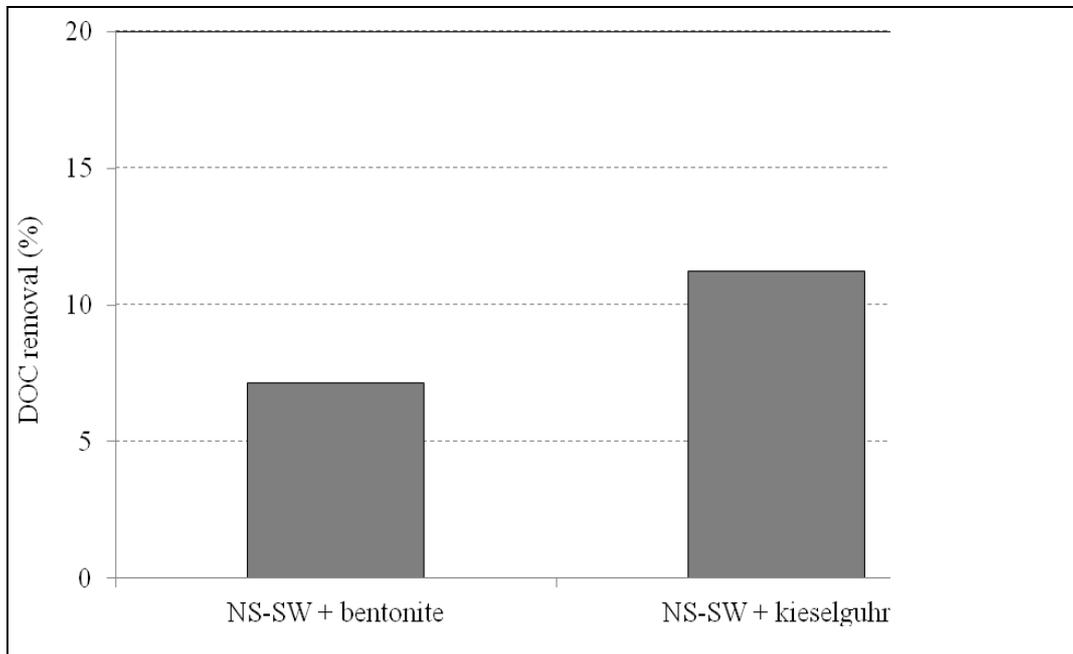


Figure 44: DOC removal after 3 hours of magnetic mixing of suspensions prepared with non-settled seawater (NS-SW) and bentonite or kieselguhr in a beaker. The initial suspended solid concentrations in each case are equal to 1.13 g.L^{-1} . The DOC concentration of non-settled seawater is equal to 1.96 mg.L^{-1}

Zermane *et al.* (2005) obtained approximately 25% of humic acids removal ($\text{UV}_{254\text{nm}}$ measurements), 3 hours after adding of 0.1 gram of commercial K-10 Montmorillonite to 100 mL of synthetic seawater (pH equal to 7, salinity equal to 37 g.L^{-1}) doped with humic acids at 5 mg.L^{-1} . Concerning the present study, 7 and 11% of DOC have been removed after 3 hours of contact between non-settled seawater and bentonite or kieselguhr placed in a beaker, which confirms the adsorption of organic matter by added particles. The present results show that, for a same mass of added particles, kieselguhr adsorbs more DOC than bentonite. Thus, during the ultrafiltration, the global DOC removal will be due to the removal by the membrane and the adsorption by the added particles. The adsorption by kieselguhr being higher than by bentonite, the global DOC removal is higher during the ultrafiltration in presence of kieselguhr. Nevertheless, adding too high quantity of particles could induce a higher abrasion of membrane surface, the frequency of impact of particles on membrane surface will be higher, and could induce a decrease of DOC removal.

In order to evaluate the influence of a change of hydrodynamic conditions on organic matter removal, experiments of tangential ultrafiltration have been carried out by operating at different recirculation velocities (figure 45).

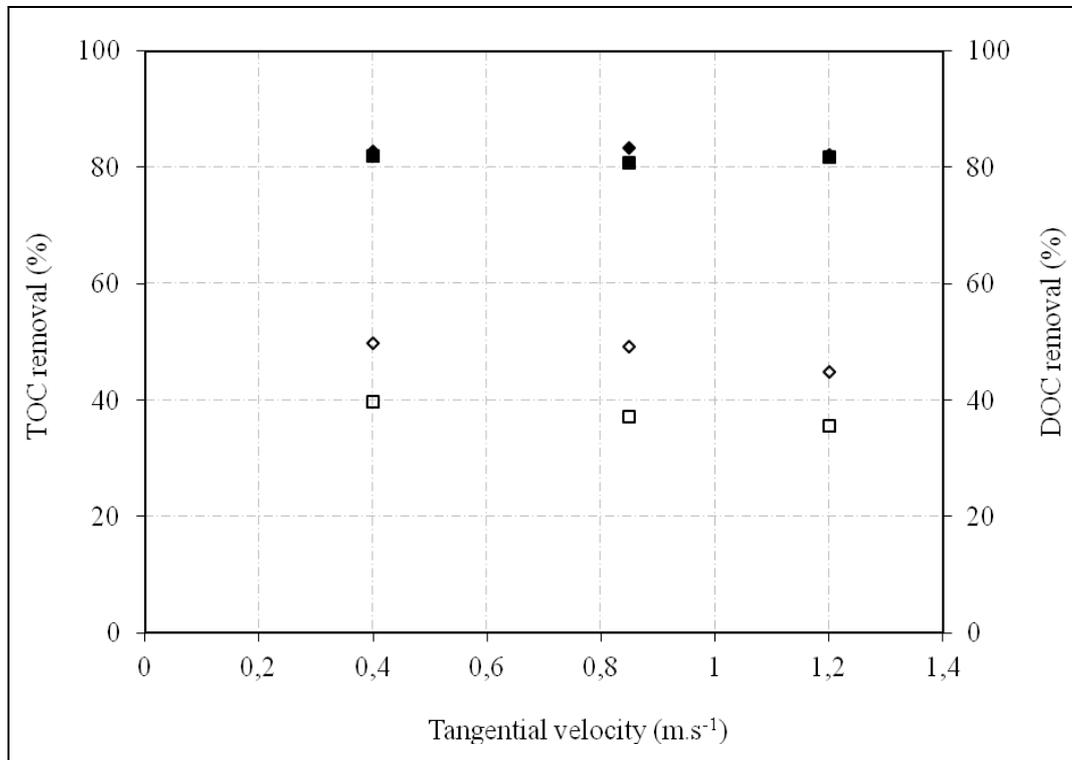


Figure 45: Effect of tangential velocity on the removal of Total Organic Carbon (full spot) and Dissolved Organic Carbon (hollow spot) during the tangential ultrafiltration at 0.4 bar of seawater alone (◆,◇) and seawater with bentonite (■,□) in order to obtain a suspended solid concentration equal to 1g.L⁻¹.

An increase of tangential velocity does not modify the TOC removal efficiency during the ultrafiltration of seawater alone or seawater plus bentonite suspensions. Nevertheless, the behavior of DOC removal efficiency was different during the ultrafiltration of both suspensions; the DOC removal is lower in the presence of bentonite and seems to decrease as the tangential velocity increases. An increase of tangential velocity induces an increase of turbulence inside membrane lumen which could limit the fouling and induces a higher DOC transmission. If cake deposit takes place on membrane surface, a different structuration of cake (porosity, thickness) at high velocity could allow the transmission of DOC through the membrane. With a similar consideration, bentonite could participate to a higher abrasion at high velocities and allow the transmission of dissolved organic compounds which lead to a worse DOC rejection rate.

IV.6. Conclusion

Seawater suspensions have been ultrafiltered in dead-end and tangential modes at 0.4 bar through a polysulfone hollow fibre membrane with a molecular weight cut-off equal to 100 kDa. The role of natural compounds of seawater and added particles such as bentonite and kieselguhr on permeate flux and organic matter rejection has been investigated.

Stabilized permeate fluxes are approximately 3 times higher for tangential ultrafiltration comparatively to dead-end mode and similar between settled and non-settled seawater ultrafiltration. During dead-end and tangential ultrafiltration of seawater with or without addition of bentonite or kieselguhr, two kinds of phenomena could act on hydraulic performances and organic matter removal: abrasion of membrane surface and adsorption of organic matter. Thus, permeate fluxes obtained with non-settled seawater are equal or higher than with settled seawater. Addition of bentonite or kieselguhr inside non-settled seawater does not have a visible impact on permeate flux of dead-end ultrafiltration contrary to tangential mode. Dissolved and colloidal organic matters seem to induce more stringent fouling than suspended solids in the range of studied concentrations (0.13 to 1.13 g.L⁻¹).

Concerning organic matter removal, the TOC removal was equal to approximately 80% whatever (i) the mode of ultrafiltration, dead-end or tangential, (ii) the suspended solid concentration ranged from 0.13 to 1.13 g.L⁻¹ and (iii) the recirculation velocity ranged from 0.4 to 1.2 m.s⁻¹ in the case of tangential ultrafiltration. DOC removal was better for tangential ultrafiltration. Bentonite or kieselguhr addition or recirculation velocity increase (for tangential ultrafiltration) induced a decrease of DOC removal. Addition of bentonite induced the worst DOC removal.

CONCLUSION GENERALE

Améliorer le traitement de l'eau est un défi majeur pour le XXIème siècle. Les procédés membranaires sont l'un des éléments de réponse. En effet, ils sont considérés comme un moyen de traitement efficace dans la mesure où ils permettent de produire une eau de bonne qualité, quelle que soit la qualité de l'eau d'entrée en retenant une grande partie des matières indésirables (colloïdes, particules,). Dans la filière de dessalement par osmose inverse (OI), les membranes d'ultrafiltration/microfiltration sont de plus en plus utilisées comme une alternative aux procédés de pré-traitement conventionnels de l'eau de mer avant OI (filtre à sable) grâce notamment à leur capacité élevée à retenir des contaminants particulaires (microalgues, phytoplancton, débris, micro-organismes) et colloïdaux (matières organiques)

Néanmoins, le facteur limitant de ce type de procédés est le colmatage des membranes. La maîtrise de ce phénomène reste toujours un problème prépondérant pour améliorer les performances du système de filtration en termes de sélectivité, productivité, nettoyabilité et coûts d'investissement et de fonctionnement. Plusieurs études sont consacrées au colmatage des membranes lors de la filtration de l'eau douce, alors qu'il n'y a que peu de référence concernant le colmatage par des eaux naturelles salées.

Dans cette optique, les travaux expérimentaux ont été réalisés sur deux pilotes de filtration membranaire à l'échelle laboratoire fonctionnant suivant deux modes de filtration : frontal et tangentiel. Le pilote fonctionnant en mode tangentiel était équipé d'un module à fibres creuses en permettant une filtration interne/externe. Celui fonctionnant en mode frontal était équipé d'un module immergé permettant une filtration externe/interne et d'un système d'aération à la base du module. Les membranes fibres creuses utilisées avaient un seuil de coupure de 100kD et de surface filtrante égale à 0,38 m². Deux fluides ont été utilisés : i) l'eau de mer reconstituée à base de sel gris naturel dont les caractéristiques physico-chimiques sont relativement stables ; ii) l'eau de mer reconstituée en présence de microparticules inertes (bentonite et kieselguhr)

Le travail s'est attaché à :

- étudier les performances d'unités d'UF en lien avec la consommation énergétique dans le cas de filtration d'eau de mer reconstituée à base de sel gris naturel. Il s'agissait d'investiguer l'influence de plusieurs paramètres opératoires (la pression transmembranaire (PTM), les fréquences des rétrolavages (RL), la durée des RL, les modes d'aération (continu

ou intermittent), les débits d'aération) sur le colmatage des membranes et les performances globales de filtration,

- étudier le rôle des microparticules ajoutées dans l'eau de mer reconstituée sur le colmatage et le dépôt à la surface de la membrane ainsi que la qualité de l'eau ultrafiltrée.

Les principaux résultats de cette étude sont synthétisés ci-dessous :

Filtration de l'eau de mer reconstituée

Une série d'essais d'UF (tangentielle et frontale) a été réalisée avec l'eau de mer reconstituée à différentes PTM de 0,2 à 0,8 bar et sans rétrolavage ni bullage. Les résultats ont montré que l'augmentation de PTM entraîne une augmentation du flux de perméat et qu'à 0,8 bar, les flux de perméation semblent se stabiliser à $25 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ et $90 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ pour la filtration frontale et la filtration tangentielle respectivement. Lors de la filtration frontale, l'augmentation de la PTM induit une augmentation de la consommation énergétique, contrairement à la filtration tangentielle où la consommation énergétique atteint la valeur optimale à la PTM de 0,4 bar. La consommation énergétique spécifique dans le cas de la filtration frontale est toujours plus faible par rapport à celle observée en filtration tangentielle. La valeur la plus faible, 16 Whm^{-3} , est obtenue dans le cas de la filtration en mode frontale et à la PTM de 0,4 bar. Les expérimentations menées ont permis de choisir la PTM (0,4 bar) pour les études ultérieures d'UF concernant l'influence des paramètres de filtration (durée, fréquences de filtration et rétrolavage, bullage) et des caractéristiques morphologiques et physico-chimiques des microparticules ajoutées à la charge initiale sur le colmatage des membranes.

Les travaux expérimentaux se sont ensuite focalisés sur les paramètres opératoires influençant le colmatage des membranes et les performances globales en lien avec la consommation énergétique lors de l'UF frontale. Les essais ont été menés sur le pilote à membranes immergées permettant d'ultrafiltrer une eau de mer reconstituée à une PTM de 0,4 bar. Les paramètres hydrauliques et opératoires comme les fréquences des rétrolavages (RL) (5 minutes, 15 minutes et 60 minutes) la durée des rétrolavages (RL) (10 s à 80 s), les modes d'aération (continu ou intermittent), les débits d'aération ($0,26$, $0,4$ et $1,0 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) ont été étudiés. Ces expériences menées à l'échelle laboratoire ont montré que :

- A même flux de bullage ($1,0 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}.\text{m}^{-2}$), même fréquence de RL (15 minutes) et avec un bullage continu, plus la durée de RL augmente et moins la chute de flux de

perméat est importante dans la gamme des durées de RL de 10 à 30 s. Ainsi, une légère augmentation du flux net de perméat net a été observée. L'augmentation de la durée des RL de 50 s à 80 s n'est pas intéressante car le flux net de perméat diminue à cause de la consommation élevée de perméat pour le RL. La consommation énergétique spécifique semble atteindre la valeur optimale (146 Whm^{-3}) quand la durée de RL est de 30 s.

- A même durée de RL (30 s) et avec un bullage continu, le flux net de perméat dépend de la fréquence de RL. Ainsi des valeurs de flux net de perméat égales à 17, 27 et $24 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ont été obtenues pour des fréquences de 5, 15 et 60 minutes respectivement. Le colmatage des membranes, exprimé par la chute de flux de perméat pseudo-stabilisé, est toujours moins important dans le cas d'un essai avec RL. Une augmentation de 30 à 100% du flux de perméat stabilisé a été obtenue suivant la fréquence de RL. Le colmatage des membranes s'intensifie quand la fréquence de RL est faible (60 minutes). Bien qu'une fréquence de RL élevée aide à diminuer le colmatage des membranes, il est à noter qu'elle n'améliore pas nettement le flux net de perméat par rapport à la filtration sans RL à cause de la consommation élevée de perméat pendant le RL. Aux fréquences de RL de 15 minutes et 60 minutes, la consommation énergétique spécifique est la plus faible et similaire. Une baisse du temps de filtration de 15 minutes à 5 minutes induit une augmentation de la consommation énergétique qui passe de 146 à 275 Whm^{-3} .

- La variation du débit de bullage n'a aucun effet sur la baisse de l'intensité du colmatage de la membrane lors de la filtration sans RL

- Lors d'un RL toutes les 15 minutes pendant 30 secondes, une aération continue et intermittente permet d'augmenter légèrement le flux de perméat par rapport au cas sans aération. Le flux net de perméat obtenu dans les deux modes de bullage (continue et intermittent) est identique ($27 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$), ce qui montre que le bullage utilisé uniquement pendant la phase de RL (mode intermittent) est aussi efficace que l'aération en mode continu pour la réduction du colmatage à la surface de la membrane. Le flux retrouvé juste après le RL dans le cas d'un bullage continu ou intermittent est toujours plus élevé que celui sans aération. L'aération semble un bon moyen pour améliorer l'efficacité de l'étape de RL en évacuant des substances colmatantes de la surface de la membrane. Pour autant elle ne permet pas d'éviter le

colmatage pendant l'étape de filtration. La consommation énergétique spécifique est la moins élevée (35Whm^{-3}) dans le cas d'une ultrafiltration sans aération.

Ultrafiltration d'eau de mer reconstituée en présence de particules inertes

Dans l'objectif d'étudier l'influence des particules sur le colmatage des membranes et leur impact sur la rétention de composés organiques, des essais de filtration ont été menés en modes frontal et tangentiel avec la même eau de mer reconstituée en présence de particules de bentonite et de kieselguhr aux concentrations de 0,1 , 0,3 et 1,0 g.L^{-1} . L'effet des concentrations de particules ajoutées, des vitesses de recirculation en cas de filtration tangentielle, des caractéristiques morphologiques des particules sur les performances d'ultrafiltration a été suivi. Les résultats obtenus sont les suivants :

- Les flux de perméat stabilisés obtenus lors de la filtration de l'eau de mer reconstituée en mode tangentiel sont environ 3 fois plus élevés que ceux obtenus en mode frontal. Le même résultat a été également observé lors de l'ultrafiltration d'eau de mer reconstituée décantée.
- Pendant l'ultrafiltration frontale et tangentielle de l'eau de mer avec ou sans ajout de bentonite ou kieselguhr, deux phénomènes pourraient agir sur les performances hydrauliques et la rétention des matières organiques : l'abrasion de la surface de la membrane et l'adsorption de la matière organique. Ainsi, les flux de perméat obtenus lors de la filtration de l'eau de mer non décantée sont égaux ou supérieurs à ceux de l'eau de mer décantée.
- Contrairement à la filtration tangentielle, l'ajout de bentonite ou de kieselguhr dans l'eau de mer non décantée n'a pas eu d'impact visible sur les flux de perméat lors de filtration frontale. Les matières organiques dissoutes et colloïdales semblent entraîner un colmatage plus sévère que les solides en suspension dans la gamme de concentrations étudiées (0,13 à 1,13 g.L^{-1}).
- En ce qui concerne la rétention des matières organiques, le taux de rétention en carbone organique total (COT) était égale à environ 80% quel que soit (i) le mode d'ultrafiltration (frontal ou tangentiel), (ii) la concentration en matière en suspension variant de 0,13 à 1,13 g.L^{-1} et (iii) la vitesse de recirculation dans le cas de l'ultrafiltration tangentielle variant de 0,4 à 1,2 m.s^{-1} . La rétention en carbone

organique dissous (COD) a été meilleure pour l'ultrafiltration tangentielle. Ajouter de la bentonite ou du kieselguhr ou augmenter la vitesse de recirculation (pour l'ultrafiltration tangentielle) a induit une diminution de la rétention en COD. L'ajout de bentonite a mené au plus faible taux de rétention en COD.

Ainsi, le travail effectué a permis de mieux comprendre la contribution des particules et des paramètres opératoires sur les performances de filtrations frontale et tangentielle d'eau de mer reconstituée. Il apparaît que la filtration frontale avec une membrane immergée sans rétrolavage ni bullage engendre une consommation énergétique la plus faible. Il serait intéressant d'effectuer des études de filtration dans ces conditions avec l'eau de mer réelle sur de longues durées d'expérience. Une étude approfondie des flux critiques et des dérives de performance notamment après des procédures de nettoyage pourrait constituer un pertinent compléter ce travail.

NOMENCLATURE

Abréviations

COD, DOC	Carbone organique dissous
COT, TOC	Carbone organique total
DW	Demineralized water
éq	équation
FI	Fouling index
HPLC-SEC	High Performance Liquid Size Exclusion Chromatography
MEB, SEM	Microscope électronique à balayage
MES	Matière En Suspension
MF	Microfiltration
MFI	Modified Fouling Index
MOD	Matière Organique Dissoute
MON	Matière Organique Naturelle
MOP	Matière Organique Particulaire
NF	Nanofiltration
NID	Azote Inorganique Dissous
NOD	Azote Organique Dissous
NS-SW	Non-settled Seawater
OI	Osmose Inverse
PAN	Polyacrylonitrile
PI	Plugging Index
PID	Phosphore Inorganique Dissous
POD	Phosphore Inorganique Dissous
PS	Polysulfone
PTM	Pression TransMembranaire
RL, BW	Rétrolavage
SDI	Silt Density Index
SW	Seawater
UF	Ultrafiltration
UV	Ultraviolet

Lettres latines

A	surface de la membrane	m^2
Ao	surface de la membrane du test de MFI	m^2
C _m	concentration d'une substance donnée à la membrane	$mol.m^{-3}$
C _p	concentration d'une substance donnée dans le perméat	$mg.L^{-1}, mol.m^{-3}$
Co, C _r	concentration d'une substance donnée dans le rétentat	$mg.L^{-1}, mol.m^{-3}$
d _p	diamètre de particule	m
D	coefficient de diffusion	$m^2.s^{-1}$
E _B	Consommation énergétique spécifique liée au bullage	$kWh.m^{-3}$
E _{DeF, E_{TF}}	Consommation énergétique spécifique pour les pompes de filtration frontale et tangentielle	$Wh.m^{-3}$
I	indice de colmatage	m^{-1}
J	densité de flux volumique	$m^3.m^{-2}.s^{-1}$
Jo	flux de perméat initial	$m^3.m^{-2}.s^{-1}$
K	constante du modèle de filtration	
Lp	perméabilité hydraulique de la membrane	$m.Pa^{-1}.s^{-1}$
n	exposant dépendant du modèle de colmatage	
P	pression d'entrée du système d'aération	Pa
PTM	pression transmembranaire	Pa
Pf	pression de filtration	Pa
Pr, Pb	pression de rétrolavage	Pa
Q _A	débit d'air de bullage	$m^3.h^{-1}$
Q _p	débit de perméat	$m^3.h^{-1}$
$\overline{Q}_P, \overline{Q}_{BW}$	débit moyen de perméat et de perméat servant au RL	$m^3.s^{-1}$
Q _{R, Q_{RC}}	débit de récirculation	$m^3.h^{-1}, m^3.s^{-1}$
Q _{A, Q_F}	débit d'alimentation	$m^3.h^{-1}, m^3.s^{-1}$
Ra	résistance due à l'adsorption	m^{-1}
Rb	résistance due au blocage des pores	m^{-1}
Rc	résistance additionnelle due au colmatage	m^{-1}
Rd	résistance due au dépôt de particules en surface	m^{-1}
Rcp	résistance due à la couche de polarisation	m^{-1}
Rm	résistance hydraulique de la membrane	m^{-1}

Rt	résistance hydraulique globale	m^{-1}
S	surface de la membrane	m^2
T	température absolue de l'air	K
t	temps de filtration	s
v	vitesse de recirculation	$m.s^{-1}$
V	volume de perméat filtré/cumulé	m^3
V_f	volume de perméat pendant le cycle de filtration	m^3
V_{RL}	volume de peméat consommé pendant le RL	m^3
V_p	volume de perméat net produit	m^3
Wd	facteur de stabilité des particules	

Lettres grecques

α	résistance spécifique du gâteau	$m.kg^{-1}$
δ	épaisseur de la couche de polarisation	m
δ_L	épaisseur de la couche limite	m
ΔP_p	perte de charge due à la pompe de succion	Pa
$\Delta t_{Fil, BW}$	intervalle du temps de filtration, rétrolavage	s
ε	porosité du dépôt	
μ	viscosité dynamique de l'eau	Pa.s
ρ_p	masse volumique des particules	$kg.m^{-3}$
η_F	rendement de la pompe d'alimentation	
η_{RC}	rendement de la pompe de recirculation	
η_s	rendement de la pompe de succion	
λ	capacité calorifique de l'air	

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Adikane H.V., Singh R.K., Nene S.N.**, Recovery of penicillin G from fermentation broth by microfiltration. *Journal of Membrane Science* 162, pp. 119–23 (1999)
- Akdemir E.O., Ozer A.**, Investigation of two ultrafiltration membranes for treatment of olive oil mill wastewater, *Desalination* 249, pp. 660-666 (2009)
- Al-Akoum O., Ding L.H., Jaffrin M.Y.**, Microfiltration and ultrafiltration of UHT skim milk with a vibrating membrane module, *Separation and Purification Technology* 28, pp. 219–234 (2002)
- Al-Bastaki N., Banat F.**, Combining ultrafiltration and adsorption on bentonite in a one-step process for the treatment of colored waters, *Resources, Conservation and Recycling* 41, pp. 103-113 (2004)
- Aluwihare L.I, Repecta D.J.**, A comparison of chemical characteristics of oceanic DOM and extracellular DOM produced by marine algae, *Marine Ecology Progress Series*, 186, pp. 105-117 (1999)
- Anselme C., Jacob E.P.**, *Water treatment membrane processes*, McGraw-Hill New York (1996)
- Aoustin E., Schafer A. , Fane A.G., Waite T.D.**, Ultrafiltration of natural organic matter, *Separation and Purification Technology* 22-23, pp. 63-78 (2001)
- Aranha-Creado H., Peterson J., Huang P.Y.**, Clearance of murine leukaemia virus from monoclonal antibody solutions by a hydrophobic PVDF microporous membrane filter. *Biologicals* 26, pp. 167–172 (1998)
- Arévalo J., Garralón G., Plaza F., Moreno B., Pérez J., Gómez M.A.**, Wastewater reuse after treatment by tertiary ultrafiltration and a membrane bioreactor (MBR): a comparative study, *Desalination* 243, pp. 32-41 (2009)
- Arnal J.M., García-Fayos B., Sancho M., Verdú G., Lora J.**, Design and installation of a decentralized drinking water system based on ultrafiltration in Mozambique, *Desalination* 250, pp. 613-617 (2010).
- Arnarson T.S., Keil R.G.**, Mechanisms of pore water organic matter adsorption to montmorillonite, *Marine Chemistry* 71, pp. 309-320 (2000)
- Avula R.A, Nelson H.M., Singh R.K.**, Recycling of poultry process wastewater by ultrafiltration, *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 10, pp. 1-8 (2009)
- Bacchin P., Aimar P., Sanchez V.**, Model for colloidal fouling of membranes, *AIChE Journal*, 41(2), pp. 368-376 (1995)

- Bacchin P., Aimar P., Sanchez V.**, Influence of surface interaction on transfer during colloid ultrafiltration, *Journal of Membrane Science*, 115(1), pp. 49-63 (1996)
- Baldock J.A., Masiello C.A., Gélinas Y., Hedges J.I.**, Cycling and composition of organic matter in terrestrial and marine ecosystems, *Marine Chemistry* 92, pp. 39– 64 (2004)
- Baker R.W.**, *Membrane technology and applications*, 2nd edition, John Wiley & Son, Ltd (2004)
- Bellara S.R., Cui Z.F., Pepper D.S.**, Gas sparging to enhance permeate flux in ultrafiltration using hollow fibre membranes, *Journal of Membrane Science* 121, pp. 175-184 (1996)
- Benítez F.J., Acero J.L., Leal A.I.**, Application of microfiltration and ultrafiltration processes to cork processing wastewaters and assessment of the membrane fouling, *Separation and Purification Technology* 50, Issue 3, pp. 354-364 (2006)
- Benkahla Y.K., Ould_Dris A., Jaffrin M.Y.**, Cake growth mechanism in cross flow microfiltration of mineral suspension, *Journal of Membrane Science* 98, pp. 107-117 (1995).
- Benner R., Biddanda B., Black B., McCarthy M.**, Abundance, size distribution, and stable carbon and nitrogen isotopic compositions of marine organic matter isolated by tangential-flow ultrafiltration, *Marine Chemistry* 57, pp. 243-263 (1997)
- Bessière Y., Bacchin P., Jefferson B.**, Dead-End filtration of natural organic matter: experimental evidence of critical conditions, *Desalination* 175, pp. 29-36 (2005)
- Bick A., Jaime G., Plazas T.J.G., Yang F., Raveh A., Hagin J., Oron G.**, Immersed Membrane BioReactor (IMBR) for treatment of combined domestic and dairy wastewater in an isolated farm: An exploratory case study implementing the Facet Analysis (FA), *Desalination* 249, pp. 1217-1222 (2009)
- Bienati B., Bottino A., Capannelli G., Comite A.**, Characterization and performance of different types of hollow fibre membranes in a laboratory-scale MBR for the treatment of industrial wastewater, *Desalination* 231, pp. 133-140 (2008)
- Boerlage S.F.E., Kennedy M.D., Aniye M.P., Abogrean E.M., El-Hodali D.E.Y., Tarawneh Z.S., Schippers J.C.**, Modified Fouling Index ultrafiltration to compare pretreatment processes of reverse osmosis feedwater, *Desalination* 131(1-3), pp. 201-214 (2000)
- Boerlage S.F.E., Kennedy M.D., Dickson M.R., El-Hodali D.E., Schippers J.C.**, The modified fouling index using ultrafiltration membranes (MFI-UF): characterisation, filtration mechanisms and proposed reference membrane, *Journal of Membrane Science*, 197 (1-2), pp.1-21 (2002)

- Boerlage S.F.E., Kennedy M.D., Aniye M.P., Abogrean E., Tarawneh Z.S., Schippers J.C.**, The MFI-UF as a water quality test and monitor, *Journal of Membrane Science*, 211(2), pp. 271-28 (2003)
- Bonnélye V., Guey L., Del Castillo J.**, UF/MF as RO pre-treatment: the real benefit, *Desalination* 222, pp. 59-65 (2008)
- Bourden S., Ben Aim R., Mietton-Peuchot M.**, Etude par capteur optique du dépôt formé lors de la filtration d'une suspension de bentonite sur fibre creuse, *Revue de science de l'eau* 6, pp. 115-129 (1993)
- Bourgeois K.N., Darby J.L., Tchobanoglous G.**, Ultrafiltration of wastewater: effects of particles, mode of operation and backwash effectiveness, *Water Research* 35 (1), pp. 77-90 (2001)
- Bourseau P., Chabeaud A., Vandanjon L., Massé A., Jaouen P., Fleurence J., Bergé J-B.**, Enzymatic hydrolysis combined to membranes for upgrading seafood by-products, Chapter 12, in "Added Value to Fisheries Wastes", Editor J.P. Bergé, Research Signpost – India publishers (2008)
- Bowen W.R., Calvo J.I., Hernandez A.J.**, Steps of membrane blocking in flux decline during protein microfiltration, *Journal of Membrane Science*, 101, pp. 153–165 (1995)
- Bresnan E., Hay S., Hughes S.L., Fraser S., Rasmussen J., Webster L., Slessor G., Dunn J., Heath M.R.**, Seasonal and interannual variation in the phytoplankton community in the north east of Scotland, *Journal of Sea Research* 61, pp. 17-25 (2009)
- Brehant A., Bonnelye V., Perez M.**, Comparison of MF/UF pretreatment with conventional filtration prior to RO membranes for surface seawater desalination, *Desalination* 144, 1-3 pp. 353-360 (2002).
- Bruchet A., Laîné J.M.**, Efficiency of membrane processes for taste and odor removal, *Water Science and Technology* 51, pp. 257-265 (2005).
- Buisson H., Côté P., Praderie M., Paillard H.**, The use of immersed membranes for upgrading wastewater treatment plants. *Water Science and Technology* 37, pp. 89-95 (1998)
- Campos C., Marinãs B.J., Snoeyink V.L., Laîné J.M.**, Adsorption of trace organic compounds in CRISTAL® processes, *Desalination* 117, pp. 265-271 (1998)
- Carroll T., Booker N.A., Meier-Haack J.**, Polyelectrolyte-grafted microfiltration membranes to control fouling by NOM on drinking water, *Journal of Membrane Science* 203, pp. 3-13 (2002)

- Cassano A., Drioli E., Galaverna G., Marchelli R., Di Silvestro G., Cagnasso P.**, Clarification and concentration of citrus and carrot juices by integrated membrane processes, *Journal of Food Engineering* 57, pp. 153–163 (2003)
- Cassano A., Conidi C., Drioli E.**, Clarification and concentration of pomegranate juice (*Punica granatum L.*) using membrane processes, *Journal of Food Engineering* 107, pp. 366-373 (2011)
- Castaing J.B., Massé A., Pontié M., Séchet V., Haure J., Jaouen P.**, Investigating submerged ultrafiltration (UF) and microfiltration (MF) membranes for seawater pretreatment dedicated to total removal of undesirable micro-algae, *Desalination* 253, pp. 71- 77 (2010)
- Castaing J.B., Massé A., Séchet V., Sabiri N.-E., Pontié M., Haure J., Jaouen P.**, Immersed hollow fibers microfiltration (MF) for removing undesirable micro-algae and protecting semi-closed aquaculture basins, *Desalination* 276, pp. 386-396 (2011)
- Chabeaud A., Fouchereau-Péron M., Le Gal Y., Ravallec-Plé R., Bergé J.P., Picot L., Piot J.M., Batista I., Thorkelsson G., Delannoy C., Jakobsen G., Johansson I.**, Fractionation of fish protein hydrolysates by ultrafiltration and nanofiltration: impact on peptidic populations, *Desalination* 244, pp. 303-320 (2009)
- Chan R., Chen V., Bucknall M.P.**, Ultrafiltration of protein mixtures: measurement of apparent critical flux, rejection performance, and identification of protein deposition, *Desalination* 146, pp. 83-90 (2002)
- Chang S., Fane A.G.**, Filtration of biomass with axial inter-fibre upward slug flow: performance and mechanisms, *Journal of Membrane Science* 180, pp. 57-68 (2000)
- Chang S., Fane A.G.**, The effect of fibre diameter on filtration and flux distribution-relevance to submerged hollow fibre modules, *Journal of Membrane Science* 184, pp. 221-231 (2001)
- Chang S., Fane A.G.**, Filtration of biomass with lab-scale submerged hollow fibre membrane module:effect of operational conditions and module configuration, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 77, pp. 1030-1038 (2002)
- Cheang B., Zydney A.L.**, A two-stage ultrafiltration process for fractionation of whey protein isolate, *Journal of Membrane Science*, 231, pp. 159-167 (2004,)
- Chen H., Belfort G.**, Surface modification of poly(ethersulfone) ultrafiltration membranes by low-temperature plasma-induced graft polymerization, *Journal of Applied Polymer Science* 72 (13), pp. 1699-1711 (1999)

- Chen J.P., Kim S.L., Ting Y.P.**, Optimization of membrane physical and chemical cleaning by a statistically designed approach, *Journal of Membrane Science* 219 (1-2), pp. 27-45 (2003)
- Chen V., Fane A., Madaeni S., Wenten I.**, Particle deposition during membrane filtration of colloids-transition between concentration polarisation and cake formation, *Journal of Membrane Science* 125, pp.109-122 (1997)
- Childress A.E., Deshmukh S.S.**, Effet of humic substances and anionic surfactants on the surface charge and performance of reverse osmosis membrane, *Desalination* 118, pp. 167-174 (1998)
- Cho J., Amy G., Pellegrino J.**, Membrane filtration of natural organic matter: factors and mechanisms affecting rejection and flux decline with charged ultrafiltration (UF) membrane, *Journal of Membrane Science* 164, pp. 89-110 (2000)
- Chotani J.K., Dodge T.C., Gaertner A.L., Arbige M.V.**, *Industrial Biotechnology: Discovery to Delivery in Kent and Riegek's Handbook of industrial chemistry and biotechnology*, New York, Springer Science & Business Media LLC (2007)
- Choi B.B., Choi Y.J., Choi J.S., Lee S., Oh H.J.**, Energy management in submerged microfiltration systems by optimum control of aeration, *Desalination* 247, pp. 233-238 (2009)
- Choi H., Kim H.S., Yeom I.T., Dionysiou D.D.**, Pilot plant study of an ultrafiltration membrane system for drinking water treatment operated in the feed-and-bleed mode, *Desalination* 172, pp. 281-291(2005)
- Chua K.T., Hawlader M.N.A., Malek A.**, Pretreatment of seawater: Results of pilot trials in Singapore, *Desalination* 159, pp. 225-243 (2003)
- Chudacek M.W., Fane A.G.**, The dynamics of polarization in stirred and unstirred ultrafiltration, *Journal of Membrane Science* 21, pp.145-160 (1984)
- Clarke T.E., Heath C.**, Ultrafiltration of skim milk in flat-plate and spiral-wound modules, *Journal of Food Engineering* 33, pp. 373–383 (1997)
- Connell H., Zhu J., Bassi A.**, Effect of particle shape on crossflow filtration flux, *Journal of Membrane Science* 153, pp. 121- 139 (1999)
- Copin-Montégut G.**, *Chimie de l'eau de mer*, Institut Océanographique, Paris (1996)
- Costa A.R., Pinho M.N.**, Effect of membrane pore size and solution chemistry on the ultrafiltration of humic substances solutions *Journal of Membrane Science* 255, pp. 49–56, (2005)

- Côté P., Mourato D., Güngerich C., Russell J., Houghton E.**, Immersed membrane filtration for the production of drinking water: case studies, *Desalination* 117, pp. 181-188 (1998)
- Crozes G., Anselme C., Mallevalle J.**, Effect of adsorption of organic matter on fouling of ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science* 84, pp. 61-77 (1993)
- Crozes G.F, Jacangelo J.G., Anselme C., Laine J.M.**, Impact of ultrafiltration operating conditions on membrane irreversible fouling, *Journal of Membrane Science* 124, pp. 63-76 (1997)
- Cui Z.F., Wright K.L.T.**, Flux enhancement with gas sparging in downwards crossflow ultrafiltration: performance and mechanism, *Journal of Membrane Science* 117, pp. 109-116 (1996)
- Davis R.H.**, Modelling of fouling of crossflow microfiltration membrane, *Separation and Purification Methods*, 21(2), pp. 75-126 (1992)
- De Barros S.T.D., Andrade C.M.G., Mendes E.S., Peres L.**, Study of fouling mechanism in pineapple juice clarification by ultrafiltration, *Journal of Membrane Science* 215, pp. 213-224 (2003)
- De Bruijn J., Venegas A., Borquez R.**, Influence of crossflow ultrafiltration on membrane fouling and apple juice quality, *Desalination* 148, pp. 131–136 (2002)
- De Chargères B., Rey R.**, Pompes volumétriques pour liquides, *Techniques de l'Ingénieur*, BM 4 320, pp. 1-20 (2009)
- Decarolis J., Hong S., Taylor J.**, Fouling behaviour of a pilot scale inside-out hollow fiber UF membrane during dead-end filtration of tertiary wastewater, *Journal of Membrane Science* 191 (1-2), pp.165-178 (2001)
- Delgado S., Diaz F., Vera L., Diaz R., Elmaleh S.**, Modelling hollow-fibre ultrafiltration of biologically treated wastewater with and without gas sparging, *Journal of Membrane Science* 228, pp. 55-63 (2004)
- Derjaguin B., Landau L.**, Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes", *Acta Physico Chemica URSS* 14, pp. 633-662 (1941)
- Di Zio A., Prisciandar M., Barba D.**, Disinfection of surface waters with UF membranes, *Desalination* 179, pp. 297-305 (2005)
- Di Profio G., Ji X., Curcio E., Drioli E.**, Submerged hollow fiber ultrafiltration as seawater pretreatment in the logic of integrated membrane desalination systems, *Desalination* 269, pp. 128-135 (2011)

- Domany Z., Galambos I., Vatai J., Bekassy-Molnar E.**, Humic substances removal from drinking water by membrane filtration, *Desalination* 145, pp. 333–337 (2002)
- Druffel E.R.M., Williams P.M., Bauer J.E., Ertel J.R.**, Cycling of dissolved and particulate organic matter in the ocean, *Journal of Geophysical Research*, 97, pp. 15639-15659 (1992)
- Ducom G., Puech F.P., Cabassud C.**, Air sparging with flat sheet nanofiltration: a link between wall shear stresses and flux enhancement, *Desalination* 145, pp 97-102, (2002)
- Edwards, D., Donn, A., Meadowcroft, C.**, Membrane solution to a “significant risk” *Cryptosporidium* groundwater source, *Desalination* 137, pp. 193–198 (2001)
- Euzenat O, Guibert A, Combes D.**, Production and purification of *Bacillus subtilis* C4 levansucrase: kinetic characterization of the enzyme. *Annals of New York Academy of Science* 864, pp. 288–294 (1998)
- Fan L., Harris J.L., Roddick F.A., Booker N.A.**, Influence of the characteristics of natural organic matter on the fouling of microfiltration membranes, *Water Research* 35, pp. 4455-4463 (2001)
- Field R.W., Wu D., Howell J.A., Gupta B.B.**, Critical flux concept for microfiltration fouling, *Journal of Membrane Science* 100, pp. 259-272 (1995)
- Fletcher H., Mackley T., Judd S.**, The cost of a package plant membrane bioreactor, *Water Research* 41, pp. 2627-2635 (2007)
- Frenander U., Jönsson A.S.**, Cell harvesting by cross-flow microfiltration using a shearenhanced module. *Biotechnology and Bioengineering* 52, pp. 397–403(1996)
- Fritzmann C., Löwenberg J., Wintgens T., Melin T.**, State-of-the-art of reverse osmosis desalination, *Desalination* 216, pp. 1-76 (2007)
- Furukawa D. H.**, Final project report: A global perspective of low pressure membrane, National Water Research Institute (2008)
- Gai X-J., Kim H-S.**, The role of powdered activated carbon in enhancing the performance of membrane systems for water treatment, *Desalination* 225, pp. 288-300 (2008)
- Gaid K., Treal Y.**, Le dessalement des eaux par osmose inverse: l'expérience de Véolia Water, *Desalination* 203, pp. 1-14 (2007)
- Gander M., Jefferson B., Judd S.**, Aerobic MBRs for domestic wastewater treatment: a review with cost considerations, *Separation and Purification Technology* 18, pp. 119-130 (2000)
- Gaucher C., Jaouen P., Comiti J., Legentihomme P.**, Determination of cake thickness and porosity during cross-flow ultrafiltration on a plane ceramic membrane surface using an electrochemical method, *Journal of Membrane Science* 210, pp. 245-258 (2002a)

- Gaucher C., Legentilhomme P., Jaouen P., Comiti J.**, Hydrodynamics study in a plane ultrafiltration module using an electrochemical method and particle image velocimetry visualization, *Experiments in Fluids* 32, pp. 283-293 (2002b)
- Glucina K., Laine J.M., Durand-Bourlier L.**, Assessment of filtration mode for the ultrafiltration membrane process, *Desalination* 118, pp. 205-211 (1998)
- Grace H.P.**, Structure and performance of filter media, *AIChE Journal* 2(3), pp. 307-336 (1956)
- Grandison A.S., Youravong W., Lewis M.J.**, Hydrodynamic factors affecting flux and fouling during ultrafiltration of skimmed milk, *Le Lait* 80, pp. 165–174 (2000)
- Greenlee L.F., Lawler D.F., Freeman B.D., Marrot B., Moulin P.**, Reverse osmosis desalination: water sources, technology, and today's challenges, *Water Research* 43, pp. 2317-2348 (2009)
- Gupta B.S., Hasan S., Hashim M.A., Cui Z.F.**, Effects of colloidal fouling and gas sparging on microfiltration of yeast suspension, *Bioprocess and Biosystems Engineering* 27, pp. 407-413 (2005)
- Habarou H.**, Suivi et caractérisation du colmatage par les matières organiques naturelles des membranes de microfiltration et d'ultrafiltration : application à la production d'eau potable, Thèse de doctorat, Université de Poitiers (2004)
- Hagen K.**, Removal of particles, bacteria and parasites with ultrafiltration for drinking water treatment, *Desalination* 119, pp. 85-91 (1998)
- Halpern D.F., McArdle J., Antrim B.**, UF pre-treatment for SWRO: pilot studies, *Desalination* 182, pp. 323-332 (2005)
- Hamachi M., Mietton-Peuchot M.**, Experimental investigations of cake characteristics in crossflow microfiltration, *Chemical Engineering Science* 54, pp. 4023- 4030 (1999)
- Hansell D.A., Carlson C.A.**, *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*, Elsevier Science, pp. 59-90 (2002)
- Hermans.P.H, Bredée H.L.**, Principles of the mathematical treatment of constant-pressure filtration, *Journal of the Society of Chemical. Industry* 55T, pp. 1-4 (1936)
- Hirata, T., Hashimoto, A.**, Experimental assessment of the efficacy of microfiltration and ultrafiltration for *Cryptosporidium* removal. *Water Science and Technology* 38, pp. 103–107 (1998)
- Ho C., Zydney A.L.**, A combined pore blockage and cake filtration model for protein fouling during microfiltration, *Journal of Colloid and Interface Science* 232, pp. 389-399 (2000)

- Hong S., Elimelech M.**, Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science* 132, pp.159-181 (1997)
- Hong S, Krishna P., Hobbs C., Kim D., Cho J.**, Variations in backwash efficiency during colloidal filtration of hollow-fiber microfiltration membranes, *Desalination* 173, pp. 257-268 (2005)
- Howe K.J., Clark M.M.**, Fouling of microfiltration and ultrafiltration membranes by natural waters, *Environmental Science & Technology* 36, pp. 3571-3576 (2002)
- Howell J.A.**, Sub-critical flux operation of microfiltration, *Journal of Membrane Science* 107, pp. 165-171 (1995)
- Hong S.P., Bae T.H., Tak T.M., Hong S., Randall A.**, Fouling control in activated sludge submerged hollow fiber membrane bioreactor, *Desalination* 143, pp. 219-228 (2002)
- Huber S.A.**, Evidence for membrane fouling by specific TOC constituents, *Desalination* 119, pp. 229-234, (1998).
- Huang H., Lee N., Young T., Gary A., Lozier J.C., Jacangelo J.G.**, Natural organic matter fouling of low-pressure, hollow fiber membranes: Effects of NOM source and hydrodynamic conditions, *Water Research* 41, pp. 3823-3832 (2007)
- Hwang K.J., Liu H.C.** Cross-flow microfiltration of aggregated submicron particles, *Journal of Membrane Science* 201, pp. 137-148 (2002)
- Hwang K.J., Wu Y.S, Lu W.M**, The surface structure of cake formed by uniform-sized rigid spheroids in cake filtration, *Powder Technology* 87, pp 161-168 (1996)
- Hwang K.J., Chan C.S, Tung K.L.**, Effect of backwash on the performance of submerged membrane filtration, *Journal of Membrane Science* 330, pp. 349–356 (2009)
- Jacangelo J.G., Trussell R.R., Watson M.**, Role of membrane technology in drinking water treatment in the United States, *Desalination* 113, pp. 119-127 (1997)
- Jarusutthirak C., Amy G., Croué J.-P.**, Fouling characteristics of waste water effluent organic matter (EfOM) isolates on NF and UF membrane, *Desalination* 145, 247-255 (2002).
- Jaouen P.**, Etude des techniques de séparation par membrane dans le domaine des pêches et des cultures marines, Thèse de doctorat, Ecole Centrale-Université de Nantes (1989)
- Jermann D., Pronk W., Kägi R., Halbeisen M., Boller M.**, Influence of interactions between NOM and particles on UF fouling mechanisms, *Water Research* 42, pp. 3870-3878 (2008)
- Jones K.L., O'Melia C.R.**, Ultrafiltration of protein and humic substances: effect of solution chemistry on fouling and flux decline, *Journal of Membrane Science* 193, pp. 163-173 (2001)

- Jucker C., Clark M.M.**, Adsorption of aquatic humic substances on hydrophobic ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science* 97, pp. 37-52 (1994)
- Judd S.**, *The MBR book, Principles and Applications of Membrane Bioreactors in water and wastewaters treatment*, Elsevier, Oxford (2006)
- Katsoufidou K., Yiantsios S.G., Karabelas A.J.** A study of ultrafiltration membrane fouling by humic acids and flux recovery by backwashing: Experiments and modeling. *Journal of Membrane Science* 266(1-2), pp. 40-50 (2005)
- Katsoufidou K., Yiantsios S.G., Karabelas A.J.**, An experimental study of UF membrane fouling by humic acid and sodium alginate solutions: the effect of backwashing on flux recovery, *Desalination* 220, pp. 214–227 (2008)
- Kennedy M., Kim S.M., Mutenyo I., Broens L., Schippers J.**, Intermittent crossflushing of hollow fiber ultrafiltration systems, *Desalination* 118 (1-3), pp. 175-187 (1998)
- Kennedy M.D., Kamanyi J., Salinas Rodriguez S.G., Lee N.H., Schippers J.C., Amy G.** Water treatment by microfiltration and ultrafiltration in *Advanced membrane technology and applications*, John Wiley & Sons, New Jersey, pp. 31-170 (2008)
- Kilduff J.E., Mattaraj S., Sensibaugh J., Piercacci J.P., Yuan Y., Belfort G.**, Modeling flux decline during nanofiltration of NOM with poly(arylsulfone) membrane modified using UV assisted graft polymerisation, *Environmental Engineering Science* 19(6), pp. 477-495 (2002)
- Kim C.H., Hosomi M., Murakami A., Okada M.**, Effects of clay on the fouling by organic substances in potable water treatment by ultrafiltration, *Water Science & Technology* 30 pp. 159-168 (1994)
- Kim H.R., Lee R.**, Application of a pulsed electric field to cross-flow ultrafiltration of protein solution, *Biotechnology and Bioprocess Engineering* 4(1), pp. 46-50 (1999)
- Kim S.H., Yoon J.S.**, Optimization of microfiltration for seawater suffering from red-tide contamination, *Desalination* 182, pp. 315-321 (2005)
- Khirani S., Ben Aïm R., Manero M.-H.**, Improving the measurement of the Modified Fouling Index using nanofiltration membranes (NF-MFI), *Desalination* 191, pp. 1-7 (2006)
- Kulovaara M., Metsamuuronen S., Nystrom M.**, Effects of aquatic humic substances on a hydrophobic ultrafiltration membrane, *Chemosphere* 38, pp.3485-3496 (1999)
- Kumar S.M., Madhu G.M, Roi S.**, Fouling behaviour, regeneration options and on-line control of biomass-based power plant effluents using microporous ceramic membrane, *Separation and Purification Technology* 57, pp. 25-36 (2007)

- Kuriyel R, Zydney A.L.**, Sterile filtration and virus filtration, In Downstream processing of proteins: Methods and Protocols, Totowa: Humana Press, pp. 185–194 (2000)
- Kwon D.Y., Vigneswaran S.**, Influence of particle size and surface charge on critical flux of crossflow microfiltration, *Water Science and Technology* 38(4-5), pp. 481-488 (1998)
- Laborie S.**, Décolmatage de membranes d'ultrafiltration par un écoulement intermittent gaz-liquide. Application à la production d'eau potable, Thèse de Doctorat, INSA Toulouse (1998)
- Laorko A., Li Z., Tongchitpakdee S., Chantachum S., Youravong W.**, Effect of membrane property and operating conditions on phytochemical properties and permeate flux during clarification of pineapple juice, *Journal of Food Engineering* 100, pp. 514–521 (2010)
- Le Clech P., Jefferson B. et Judd S.J.**, A comparison of submerged and sidestream tubular membrane bioreactor configurations, *Desalination* 173(2), pp. 113-122 (2005)
- Lee N., Amy G., Croué J.-P., Buisson H.**, Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM), *Water Research* 38 pp. 4511-4523 (2004)
- Lee N., Amy G., Croué J.-P.**, Low-pressure membrane (MF/UF) fouling associated with allochthonous versus autochthonous natural organic matter, *Water Research* 40, pp. 2357-2368 (2006)
- Li Q.Y., Cui Z.F., Pepper D.S.**, Enhancement of ultrafiltration by gas sparging with flat sheet membrane modules, *Separation and Purification Technology* 14, pp. 79-83 (1998)
- Lignot B., Lahogue V., Bourseau P.**, Enzymatic extraction of Chondroitin Sulfate from skate cartilage and concentration-desalting by ultrafiltration. *Journal of Biotechnology* 103, pp. 281-284 (2003)
- Lin C. F., Huang Y. J., Hao O.J.**, Ultrafiltration processes for removing humic substances: effect of molecular weight fractions and PAC treatment, *Water Research* 33, pp. 1252-1264 (1999)
- Lin S-H., Hsiao R-C., Juang R-S.**, Removal of soluble organics from water by hybrid process of clay adsorption and membrane filtration, *Journal of Hazardous Materials B135*, pp. 134-140 (2006)
- Liu S., Carroll M., Iverson R., Valera C., Vennari J., Turco K.**, Development and qualification of a novel virus removal filter for cell culture applications, *Biotechnology Progress* 16, pp. 425–434 (2000)
- Liu R., Huang X., Wang C., Chen L., Ad Qian Y.**, Study on hydraulic characteristics in a submerged membrane bioreactor process, *Process Biochemistry* 36, pp. 249-254 (2000).

- Lorain O., Hersant B., Persin F., Grasmick A., Brunard N., Espenan J.M.**, Ultrafiltration membrane pre-treatment benefits for reverse osmosis process in seawater desalting. Quantification in terms of capital investment cost and operating cost reduction, *Desalination* 203, pp. 277-285 (2007).
- Lowe J., Hossain M.M.**, Application of ultrafiltration membranes for removal of humic acid from drinking water, *Desalination* 218, pp. 343-354 (2008)
- Ma W., Zhao Y., Wang L.**, The pretreatment with enhanced coagulation and a UF membrane for seawater desalination with reverse osmosis, *Desalination* 203, pp. 256-259 (2007)
- Madaeni S.S., Fane A.G., Grohmann G.S.**, Virus removal from water and wastewater using membranes, *Journal of Membrane Science* 102, pp. 65-75 (1995).
- Madaeni S.S.**, The effect of operating condition on critical flux on membrane filtration of latexes, *Trans IChemE* 75(B), pp. 266-269 (1997)
- Madaeni S.S.**, The application of membrane technology for water disinfection, *Water Research* 33, pp. 301-308 (1999)
- Madaeni S.S.**, The effect of large particles on microfiltration of small particles, *Journal of Porous Material* 8, pp 143-148 (2001)
- Madec A., Buisson H., Ben Aïm R.**, Aeration to enhance membrane critical flux – Proceedings of the World Filtration Congress (Brighton, UK) pp.199-203 (2000)
- Mänttari M., Pihlajamäki A., Nyström M.**, Effect of pH on hydrophobicity and charge and their effect on the filtration efficiency of NF membranes at different pH, *Journal of Membrane Science* 280, pp. 311-320 (2006)
- Marshall A.D., Muno P.A., Trägårdh G.**, The effect of protein fouling in microfiltration and ultrafiltration on permeate flux, protein retention and selectivity: A literature review, *Desalination* 91, pp. 65-108 (1993)
- Massé A.**, Bioréacteur à membranes immergées pour le traitement des eaux résiduaires urbaines: spécificités physico-chimiques du milieu biologique et colmatage – Thèse de doctorat, INSA Toulouse (2004)
- Massé A., Spérandio M., Cabassud C.**, Comparison of sludge characteristics and performance of a submerged membrane bioreactor and an activated sludge process at high solids retention time, *Water Research* 40, pp. 2405-2415 (2006)
- Massé A., Nguyen-Thi H., Legentilhomme P., Jaouen P.**, Dead-end and tangential ultrafiltration of natural salted water: influence of operating parameters on specific energy consumption, *Journal of Membrane Science* 380, pp. 192-198 (2011)

- Massé A., Nguyen-Thi H., Roenlens G., Legentilhomme P., Jaouen P.** Role of particles, initially present or added to suspensions, during the dead-end and tangential ultrafiltration of complex salted water, soumise à *Journal of Membrane Science*, Novembre 2011.
- Maurel A.**, Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres et autres procédés non conventionnels d'approvisionnement en eau douce, Lavoisier, Tec et doc, 2^{ème} édition, pp. 1-285 (2006)
- Maubois J.L., Moquot G., Thapon J.L.**, Préparation de préfromage à partir de préfromage liquide obtenu par ultrafiltration du lait, *Le Lait* 5, pp.495–533 (1971)
- Marselina Y., Le-Clech P., Stuetz R., Chen V.**, Detailed characterisation of fouling deposition and removal on a hollow fibre membrane by direct observation technique, *Desalination* 231, pp. 3–11 (2008)
- Mehaie M.A.**, Manufacture of fresh soft white cheese (Domiaty-type) from ultrafiltered goats' milk, *Food Chemistry* 79, pp. 445-452 (2002)
- Mercier-Bonin M., Gésan-Guiziu G., Fonade C.**, Application of gas/liquid two-phase flows during crossflow microfiltration of skimmed milk under constant transmembrane pressure conditions, *Journal of Membrane Science* 218 (1-2), pp. 93-105 (2003)
- Metsämuuronen S., Howell J., Nyström M.**, Critical flux in ultrafiltration of myoglobin and baker's yeast, *Journal of Membrane Science* 196, pp. 13-25 (2002)
- Metsämuuronen S., Nyström M.**, Critical flux in ultrafiltration protein solution, *Desalination* 175, pp. 37-47 (2005)
- Mhurchu J.N., Foley G.**, Dead-end filtration of yeast suspensions: Correlating specific resistance and flux data using artificial networks, *Journal of Membrane Science* 175, pp. 325-333 (2006)
- Mierzwa J.C., Hespanhol I., Da Silva M.C.C., Rodrigues L.D.B., Giorgi C.F.**, Direct drinking water treatment by spiral-wound ultrafiltration membranes, *Desalination* 230, pp. 41-50 (2008)
- Mohammadi T., Esmaelifar A.**, Wastewater treatment of a vegetable oil factory by a hybrid ultrafiltration-activated carbon process, *Journal of Membrane Science* 254, pp. 129-137 (2005)
- Moonkhum M., Lee Y.G., Lee Y.S., Kim J.H.**, Review of seawater natural organic matter fouling and reverse osmosis transport modeling for seawater reverse osmosis desalination, *Desalination and Water Treatment* 15, pp. 92-107 (2010)

- Morão A., Brites Alves A.M, Cardoso J.P.,** Ultrafiltration of demethylchlortetracycline in industrial fermentation broths, *Separation and Purification Technology* 22–23, pp. 459–466, (2001)
- Morineau-Thomas O., Lelievre C., Rossignol N., Jaouen P., Legentilhomme P.,** Comparaison de deux types d'écoulements (tangential plan et tourbillonnaire) dans des modules d'ultrafiltration. Influence de la contrainte pariétale, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 78, pp. 248-260 (2000)
- Mosset A., Bonnelye V., Petry M., Sanz M.A.,** The sensitivity of SDI analysis: from RO feed water to raw water, *Desalination* 222, pp. 17-23 (2008)
- Mousa H.A,** Investigation of UF membranes fouling by humic acid, *Desalination* 217, pp. 38–51 (2007)
- Moza S., Tomaszewska M.,** Treatment of surface water using hybrid process – adsorption on PAC and ultrafiltration, *Desalination* 162, pp. 23-31 (2004)
- Nabais A.M.A, Cardoso J.P.,** Purification of benzylpenicillin filtered broths by ultrafiltration and effect on solvent extraction, *Bioprocess Engineering* 21, pp. 157–163 (1999)
- Nakatsuka S., Nakate I., Miyano T.,** Drinking water treatment by using ultrafiltration hollow fiber membranes, *Desalination* 106, pp. 55-61 (1996)
- Nyström M., Järvinen P.,** Modification of polysulfone ultrafiltration membranes with UV irradiation and hydrophilicity increasing agents, *Journal of Membrane Science* 60, pp. 275–296 (1991)
- Ochoa N.A, Masuelli M., Marchese J.,** Effect of hydrophilicity on fouling of an emulsified oil wastewater with PVDF/PMMA membranes, *Journal of Membrane Science* 226, pp. 203–211 (2003)
- Paranjape S., Reardon R., Cheathan J.,** Energy-Efficient MBRs, A well thought-out design can minimize a membrane bioreactor's energy demand, *Water Environment and Technology* 22, pp. 47-51 (2010)
- Park N., Lee Y., Lee S., Cho J.,** Removal of taste and odour model compound (2,4,6-trichloroanisole) by tight ultrafiltration membranes, *Desalination* 212, pp. 28-36 (2007).
- Pearce G., Talo S., Chida K., Basha A., Gulamhusein A.,** Pretreatment options for large scale SWRO plants: case studies of UF trials at Kindasa, Saudi Arabia, and conventional pretreatment in Spain, *Desalination* 167, pp. 175-189 (2004)
- Pearce G.,** Introduction to membranes: Water and wastewater – RO pre-treatment, *Filtration + Separation* 44-7, pp. 28-31 (2007a).

- Pearce G.**, Introduction to membranes: Manufacturers' comparison: part 1, Filtration and Separation, 44- 8, pp. 36-38 (2007b)
- Pearce G.K.**, The case for UF/MF pretreatment to RO in seawater applications, Desalination 203, pp. 286-295 (2007c)
- Pearce G.K.**, UF/MF pre-treatment to RO in seawater and wastewater reuse applications: a comparison of energy costs, Desalination 222, pp. 66-73 (2008).
- Pervov A.G., Andrianov A.P., Efremov R.V., Desyatov A.V., Baranov A.E.**, A new solution for the Caspian Sea desalination: low-pressure membranes, Desalination 157, pp. 377-384 (2003)
- Pontié M.**, Novel seawater pre-treatment processes by sorption on to chemically modified bentonite coupled with ultra-filtration operation in RO plants, MEDRC Series of R&D Reports, MEDRC Project: 06-AS-003, April 2009
- Poulain J.**, Installations de pompage - Choix des pompes et conception du circuit, Techniques de l'Ingénieur, J 2 910, pp. 1-26 (2004)
- Prihasto N., Liu QF., Kim SH.**, Pre-treatment strategies for seawater desalination by reverse osmosis system, Desalination 249, pp. 308-316 (2009)
- Profitt T.W., Radovich J.M.**, Electrophoretic Control of Concentration Polarization in Membrane Plasmapheresis, Artificial Organs 10(1), pp. 52-58 (1986)
- Pulefou T., Jegatheesan V., Steicke C., Kim S.-H.**, Application of submerged membrane bioreactor for aquaculture effluent reuse, Desalination 221, pp. 534-542 (2008)
- Punidades P., Rizvi S. S.H.**, Separation of milk proteins into fractions rich in casein or whey proteins by cross flow filtration, Food Research International 31, pp. 265-272 (1998)
- Radovich J.M., Sparks R.E.**, Electrophoretic techniques for controlling concentration polarization in ultrafiltration, Polymer Science and Technology 13, pp. 249-265 (1980)
- Rajam S., Ho C.**, Graft coupling of PEO to mixed cellulose esters microfiltration membranes by UV irradiation, Journal of Membrane Science 281, pp. 211-218 (2006)
- Ransom B., Shea K.F., Burkett P.J., Bennett R.H., Baerwald R.**, Comparison of pelagic and nepheloid layer marine snow: implications for carbon cycling, Marine Geology 150, pp. 39-50 (1998)
- Reddy A.V.R., Mohan D.J., Bhattacharya A., Shah V.J., Ghosh P.K.**, Surface modification of ultrafiltration membranes by preadsorption of a negatively charged polymer: I. Permeation of water soluble polymers and inorganic salt solutions and fouling resistance properties, Journal of Membrane Science 214 (2), pp. 211-221 (2003)

- Remigy J.C, Descalux S.**, Filtration membranaire (OI, NF,UF) Présentation des membranes et modules, Techniques de l'Ingénieur W4090, pp. 1-20 (2007)
- Rinaldoni A.N, Tarazaga C.C., Campderrós M.E., Padilla A.P.**, Assessing performance of skim milk ultrafiltration by using technical parameters, Journal of Food Engineering 92, pp.226-232 (2009)
- Roorda J.H. et Van der Graaf J.H.J.M.**, New parameter for monitoring fouling during ultrafiltration of WWTP effluent, Water and Science Technology 43 (10), pp. 241-248 (2001)
- Rosenberger S., Krüger U., Witzig R., Manz W., Szewzyk U., Kraume M.**, Performance of a bioreactor with submerged membranes for aerobic treatment of municipal waste water, Water Research 36, pp. 413-420 (2002)
- Rossignol N., Jaouen P., Robert J.M., Quéméneur F.**, Production of exocellular pigment by the marine diatom *Haslea ostrearia* Simonsen in a photobioreactor equipped with immersed ultrafiltration membranes, Bioresource Technology 73, pp. 197-200 (2000)
- Sabiri N.-E., Castaing J.-B, Massé A., Jaouen P.**, Performance of a sand filter in removal of micro-algae from seawater in aquaculture production systems, Environmental Technology, doi: 10.1080/09593330.2011.587027 (2011)
- Saha N.K., Balakrishnan M., Ulbricht M.**, Sugarcane juice ultrafiltration: FTIR and SEM analysis of polysaccharide fouling, Journal of Membrane Science 306, pp. 287–297 (2007)
- Schippers J.C., Verdouw J.**, The modified fouling index, a method of determining the fouling characteristics of water, Desalination 32, pp. 137–148 (1980)
- Shon H.K., Kim S.H., Vigneswaran S., Ben Aim R., Lee S., Cho J.**, Physico-Chemical Pretreatment of Seawater: Fouling Reduction and Membrane Characterization, Desalination, 238, pp. 10-21 (2009)
- Smith P.J, Vigneswaran S., Ngo H.H, Ben-Aim R., Nguyen H.**, Design of a generic control system for optimising back flush durations in a submerged membrane hybrid reactor. Journal of Membrane Science 255(1-2), pp. 99-106 (2005)
- Smith P.J., Vigneswaran S., Ngo H.H., Ben-Aïm, R., Nguyen H.**, A new approach to backwash initiation in membrane systems, Journal of Membrane Science 278, pp. 381–389 (2006)
- Spérandio M., Massé A., Espinosa-Bouchot M.C., Cabassud C.**, Characterization of sludge structure and activity in submerged membrane bioreactor, Water Science Technology 52, pp. 401-408(2005)
- Sundaram S., Auriemma M., Howard G., Brandwein H., Leo F.**, Application of membrane filtration for removal of diminutive bioburden organisms in pharmaceutical

products and processes, *PDA Journal of Pharmaceutical Science and Technology* 53, pp.186–201 (1999)

Tansakul C., Laborie S., Cabassud C., Adsorption combined with ultrafiltration to remove organic matter from seawater, *Water Research* 45, pp. 6362-6370 (2011)

Tarabara V.V., Koyuncu I., Wiesner M.R., Effect of hydrodynamics and solution ionic strength on permeate flux in cross-flow filtration: direct experimental observation of filter cake cross-sections, *Journal of Membrane Science* 241, pp. 65–78 (2004)

Teuler A., Glucina K., Laîné J. M., Assessment of UF pretreatment prior RO membranes for seawater desalination, *Desalination* 125, pp. 89-96 (1999)

Tian J., Xu Y., Chen Z.L., Nan J., Li G.B., Air bubbling for alleviating membrane fouling of immersed hollow-fiber membrane for ultrafiltration of river water, *Desalination* 260, pp. 225-230 (2010)

The Freedonia Group, World membrane separation technologies to 2015, Market research Report (2011)

Ueda T., Hata K., Kikuoka Y., Seino O., Effects of aeration on suction pressure in a submerged membrane bioreactor, *Water Research* 31(3), pp. 489-494 (1997)

Ulbricht M., Belfort G., Surface modification of ultrafiltration membranes by low temperature plasma. Part II. Graft polymerization onto polyacrylonitrile and polysulfone, *Journal of Membrane Science* 111, pp. 193-215 (1996)

Van Hoof S.C.J.M., Minnery J.G., Mack B., Dead-end ultrafiltration as alternative pre-treatment to reverse osmosis in seawater desalination: a case study, *Desalination* 139, pp. 161-168 (2001)

Van Kaam R., Bioréacteur à membranes immergées pour le traitement d'eaux usées domestiques. Influence des conditions de filtration et de l'hydrodynamique sur les performances du procédé, PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, France, (2005)

Vandanjon L., Johannsson R., Derouiniot M., Bourseau P., Jaouen P., Concentration and purification of blue whiting peptide hydrolysates by membrane processes, *Journal of Food Engineering* 83, pp. 581–589 (2007)

Vandanjon L., Grignon M., Courois E., Bourseau P., Jaouen P., Fractionating of fish hydrolysates by a cascade of ultrafiltration and nanofiltration, *Journal of Food Engineering* 95, pp. 36-44 (2009)

- Vera L., Villarroel R., Delgado S., Elmaleh S.**, Enhancing microfiltration through an inorganic tubular membrane by gas sparging, *Journal of Membrane Science* 165(1), pp. 47-57 (2000)
- Verwey E.J.W., Overbeek J.Th.G.**, Theory of the stability of lyophobic colloids, Amsterdam: Elsevier (1948)
- Vial D., Doussau G., Galindo R.**, Comparison of three pilot studies using Microza® membranes for Mediterranean seawater pre-treatment, *Desalination* 156 (1-3), pp. 43-50 (2003)
- Visvanathan C., Boonthanon N., Sathasivan A., Jegatheesan V.**, Pretreatment of seawater for biodegradable organic content removal using membrane bioreactor, *Desalination* 153 pp. 133-140 (2002)
- Visvanathan C., Hung N.Q., Jegatheesan V.**, Hydrogenotrophic denitrification of synthetic aquaculture wastewater using membrane bioreactor, *Process Biochemistry* 43, pp. 673-682 (2008)
- Voutchkov N.**, Considerations for selection of seawater filtration pretreatment system, *Desalination* 261, pp. 354-364 (2010)
- Voutchkov N.**, Seawater desalination: Current trends and challenges, *Desalination (a Filtration and Separation publication)* 5, pp. 4-7 (2011)
- Vyas H.K., Bennett R.J., Marshall A.D.**, Influence of feed properties on membrane fouling in crossflow microfiltration of particulate suspensions, *International Dairy Journal* 10, pp. 855-861 (2000)
- Wakeman R.**, The influence of particle properties on filtration, *Separation and Purification Technology* 58, pp. 234–241 (2007)
- Wandelt B.**, Analyse de la formation des dépôts de particules lors d'un procédé d'ultrafiltration tangentielle. Visualisation par imagerie à résonance magnétique nucléaire, Thèse de doctorat de l'INP Toulouse (1993)
- Wang C., Yang Y., Liu L., Fu Z., Xue Y.**, Hydrophilic and antibacterial properties of polyvinyl alcohol/4-vinylpyridine graft polymer modified polypropylene non-woven fabric membranes, *Journal of Membrane Science* 345, pp. 223–232 (2009)
- Weber P., Knauf R.**, Ultrafiltration of surface water with ®MOLPURE FW50 hollow fibre module, *Desalination* 119, pp. 335-339 (1998)
- Whitehouse M.J., Priddle J., Symon C.**, Seasonal and annual change in seawater temperature, salinity, nutrient and chlorophyll *a* distributions around South Georgia, South Atlantic, *Deep-Sea Research I*, 43(4), pp. 425-443 (1996)

- Wicaksana F., Fane A., Chen V.**, Fibre movement induced by bubbling using submerged hollow fibre membranes, *Journal of Membrane Science* 271(1-2), pp. 186-195 (2006)
- Wolf P.H., Siverns S., Monti S.**, UF membranes for RO desalination pre-treatment, *Desalination* 182, pp. 293-300 (2005)
- Wright J., Colling A.**, *Seawater: Its composition, properties and behaviour*, The open University, Second Edition (1995)
- Wu D., Howell J.A., Field R.W.**, Critical flux measurement for model colloids, *Journal of Membrane Science* 152, pp.89-98 (1999)
- Xu J., Ruan G., Gao X., Pan X., Su B., Gao C.**, Pilot study of inside-out and outside-in hollow fiber UF modules as direct pretreatment of seawater at low temperature for reverse osmosis, *Desalination* 219, pp.179-189 (2008)
- Xu Y., Dodds J., Leclerc D.**, Optimization of a discontinuous microfiltration-backwash process, *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal* 57 (3), pp. 247-251 (1995)
- Yazdanshenas M., Tabatabaee-Nezhad S.A.R., Soltanieh M., Roostaazad R., Khoshfetrat A.B.**, Contribution of fouling and gel polarization during ultrafiltration of raw apple juice at industrial scale, *Desalination* 258, pp. 194–200 (2010)
- Ye Y., Sim L.N., Herulah B., Chen V., Fane A.G.**, Effects of operating conditions on submerged hollow fibre membrane systems used as pre-treatment for seawater reverse osmosis, *Journal of Membrane Science* 365, pp. 78-88 (2010)
- Yee K.W.K., Wiley D.E., Bao J.**, Whey protein concentrate production by continuous ultrafiltration: Operability under constant operating conditions, *Journal of Membrane Science* 290, pp. 125-137 (2007)
- Yiantsios S.G., Karabelas A.J.**, An experimental study of humic acid and powdered activated carbon deposition on UF membranes and their removal by backwashing, *Desalination* 140, pp. 195-209 (2001)
- Yuan W., Zydney A.L.**, Humic acid fouling during microfiltration, *Journal of Membrane Science* 157 (1), pp.1-12 (1999).
- Yuliwati E., Ismail A.F., Matsuura T., Kassim M.A., Abdullah M.S.**, Effect of modified PVDF hollow fiber submerged ultrafiltration membrane for refinery wastewater treatment, *Desalination*, doi:10.1016/j.desal.2011.03.049 (2011)
- Zaidi S.K., Kumar A.**, Experimental analysis of a layer in dead end ultrafiltration of a silica suspension, *Desalination* 172, pp. 107-117 (2005)

Zermane F., Naceur M.W., Cheknane B., Messaoudene N.A., Adsorption of humic acids by a modified Algerian montmorillonite in synthesized seawater, *Desalination* 179, pp.375-380 (2005)

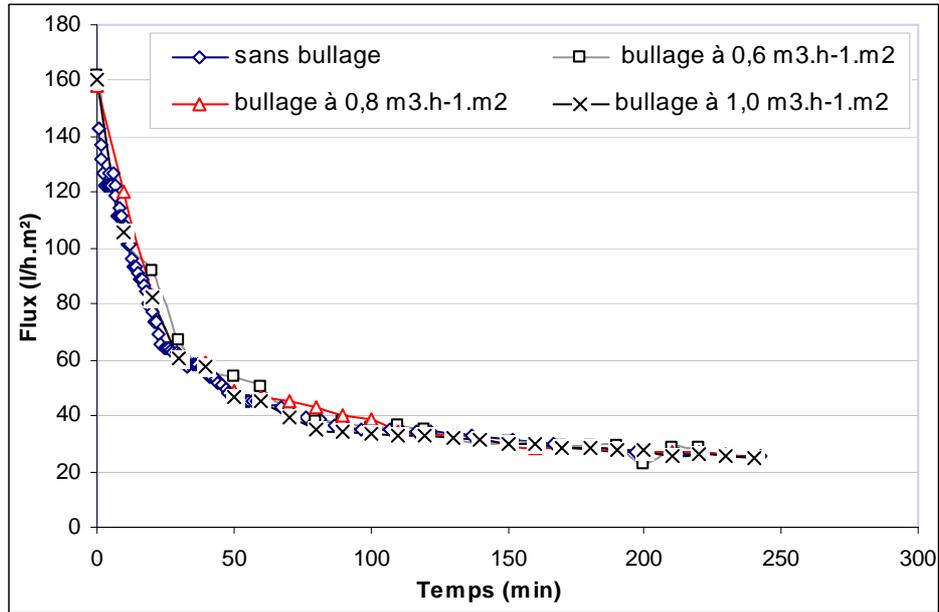
Zhang J., Giorno L., Drioli E., Study of a hybrid process combining PACs and membrane operations for antibiotic wastewater treatment, *Desalination* 194, pp. 101-107 (2006)

Zhang J.D., Liu S.M.G., Li C.Z., Zhang F., Zen H.M., Ye C.S., Pilot testing of outside-in UF pretreatment prior to RO for high turbidity seawater desalination, *Desalination* 189, pp. 269-277 (2006a)

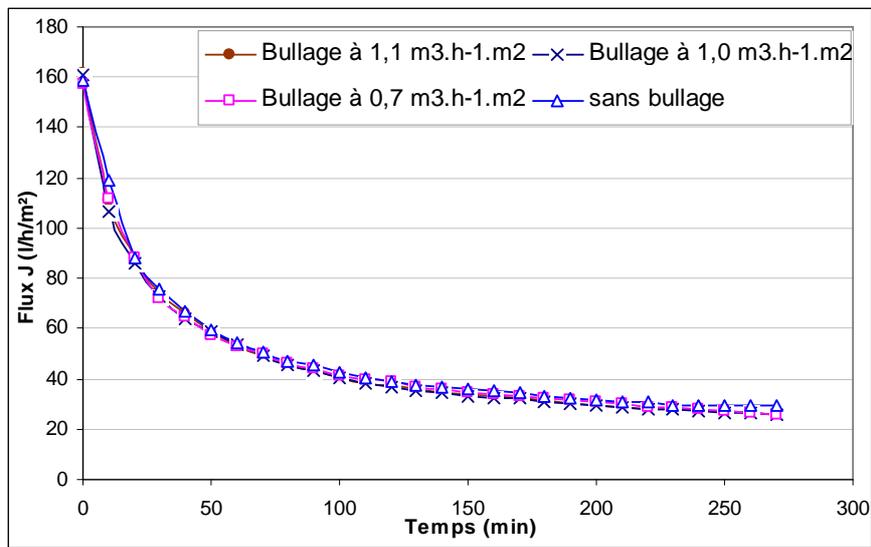
Zhang J. D, Gao S., Zeng H., Zhang F., Li C., Liu Y., Fu D., Ye C., Pilot testing of two inside-out UF modules prior to RO for high-turbidity seawater desalination, *Desalination* 196, pp. 66-75 (2006b)

ANNEXE

Influence de débit de bullage sur le flux de perméat à différente PTM lors de la filtration frontale.



Evolution du flux de perméat à différents débits de bullage à PTM = 0,6 bar



Evolution du flux de perméat à différents débits de bullage à PTM = 0,8 bar