

Année 2012

Étude des procédés membranaires pour le traitement des eaux de ballast : microfiltration ou ultrafiltration pour la rétention de microalgues invasives et/ou toxiques

THÈSE DE DOCTORAT

Discipline : Sciences pour l'ingénieur

Spécialité : Génie des procédés

Présentée

et soutenue publiquement par

Julie GUILBAUD

Le 26 octobre 2012, devant le jury ci-dessous

Président	Murielle RABILLER-BAUDRY, professeur, Université de Rennes I
Rapporteurs	Marie-Pierre BELLEVILLE, maître de conférences HDR, Université de Montpellier II René ROBERT, directeur de recherche, Ifremer à Argenton
Examineurs	Daniel MASSON, Cadre Ifremer La Tremblade Maxime PONTIÉ, professeur, Université d'Angers Pascal JAOUEN, professeur, Université de Nantes François-Charles WOLFF, professeur, Université de Nantes Anthony MASSÉ, maître de conférences, Université de Nantes

Directeur de thèse : Pascal JAOUEN

Remerciements

Je remercie Jack Legrand, Professeur à l'Université de Nantes et Directeur du Laboratoire GEPEA, pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire.

Je tenais à témoigner ma reconnaissance à Pascal Jaouen, Professeur à l'Université de Nantes (GEPEA) et directeur de mon travail de thèse, pour m'avoir fait confiance sur ce projet et pour son aide précieuse. Je souhaite également remercier François-Charles Wolff, Professeur à l'Université de Nantes au Laboratoire d'Economie et de Management de Nantes-Atlantique (LEMNA) et co-directeur de ma thèse, pour m'avoir initiée à l'économie. Je remercie également Anthony Massé, Maître de Conférences à l'Université de Nantes (GEPEA) et co-encadrant de ma thèse, pour son aide, son écoute et sa disponibilité.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Marie-Pierre Belleville, Maître de Conférences HDR à l'Université de Montpellier II et René Robert, Directeur de recherche de la station Ifremer Argenton, pour avoir accepté d'être rapporteur de ce travail de thèse, ainsi qu'aux examinateurs : Murielle Rabiller-Baudry, Professeur à l'Université de Rennes I, Daniel Masson, Cadre à Ifremer La Tremblade et Maxime Pontié, Professeur à l'Université d'Angers, pour avoir jugé mon travail de thèse.

Je tiens à adresser un grand merci à l'équipe d'Ifremer Bouin pour leur accueil et leur sympathie. Mes remerciements vont aussi à l'ensemble du personnel technique du laboratoire GEPEA : Hélène, Emmanuel, Guillaume, Didier, Delphine, avec une pensée particulière pour Maryse Chaplain-Derouinot, technicienne au laboratoire GEPEA, qui m'a formée et soutenue mais qui, malheureusement, nous a quittés trop tôt.

Je remercie aussi l'ensemble du personnel de l'IUT de Saint-Nazaire Génie Chimique - Génie des Procédés, pour leur soutien lors de mon monitorat et de mon année d'ATER.

Avec un brin de nostalgie, je tenais à remercier toutes les personnes qui m'ont soutenue dans les moments difficiles et avec qui j'ai partagé aussi de bons moments. Enfin, un grand merci à ma famille, à mon compagnon et à mes amis qui ont été un soutien incontestable tout au long de cette épreuve.

Table des matières

CHAPITRE 1. ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE, ÉTAT DES CONNAISSANCES.....	5
1 PROBLÉMATIQUE LIÉE AU DÉBALLASTAGE.....	5
1.1 GESTION DES EAUX DE BALLAST À BORD DES NAVIRES.....	5
1.1.1 Description de la composition des eaux de ballast	7
1.1.2 Introduction et survies des microalgues dans les ballasts.....	8
1.2 ESSOR DU TRAFIC MARITIME INTERNATIONAL	9
1.2.1 Flux et volumes de transfert.....	9
1.2.2 Localisation des principales zones d'échange maritime international et probabilité d'introduction d'espèces invasives et/ou toxiques dans ces zones.....	10
1.3 CONCENTRATION PHYTOPLANCTONIQUE ET CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'EAU DE MER À BALLASTER DANS LES ZONES D'ÉCHANGES.....	12
1.3.1 Concentrations phytoplanctoniques maximales des principales zones d'échanges maritimes et proportions en diatomées et dinoflagellés	13
1.3.2 Caractéristiques physico-chimiques de l'eau de mer.....	17
1.4 L'IMPACT DU DÉBALLASTAGE	20
1.4.1 Impacts de l'introduction d'espèces invasives à l'échelle internationale : impact économique, environnemental et risques sur la santé humaine	20
1.4.2 Étude de cas d'une potentielle invasion de microalgues toxiques au large de Saint-Nazaire : secteur touristique de la baie de la Baule, secteur conchylicole du Croisic et ostréicole de la baie de Bourgneuf.....	22
1.5 CONCLUSION PARTIELLE.....	27
2 LES ASPECTS LÉGISLATIFS ET LES TECHNOLOGIES POTENTIELLEMENT UTILISABLES POUR LE TRAITEMENT DES EAUX DE BALLAST.....	28
2.1 ASPECTS LÉGISLATIFS INTERNATIONAUX POUR LA GESTION ET LE CONTRÔLE DES EAUX DE BALLAST	28
2.1.1 Législation Internationale	28
2.1.2 Évolution attendue.....	34
2.2 RENOUELEMENT DES EAUX DE BALLAST	35
2.3 SYNTHÈSE DES PROCÉDÉS DE TRAITEMENT DES EAUX DE BALLAST	37
2.3.1 Traitements chimiques.....	37
2.3.2 Traitements physiques et mécaniques	40
2.3.3 Revue des procédés de traitement validée par l'OMI	44
2.4 CONCLUSION ET LIMITES DES TECHNOLOGIES FACE AUX EXIGENCES DE LA LÉGISLATION	47
3 LE TRAITEMENT DE L'EAU DE MER PAR ULTRAFILTRATION ET MICROFILTRATION À FIBRES CREUSES.....	49

3.1 INTÉRÊT DE L'ÉTUDE DE LA MICROFILTRATION ET/OU L'ULTRAFILTRATION POUR LE TRAITEMENT DES EAUX DE BALLAST	49
3.2 APPLICATION DES PROCÉDÉS MEMBRANAIRES POUR LA FILTRATION DE L'EAU DE MER.....	51
3.3 ULTRAFILTRATION ET LA MICROFILTRATION DE L'EAU DE MER À L'ÉCHELLE INDUSTRIELLE	52
3.3.1 Exemple d'installation de filtration à l'échelle industrielle : débit de traitement.....	52
3.3.2 Filtration frontale et tangentielle	55
3.3.3 Mode de filtration.....	56
3.3.4 Matériaux	61
3.3.5 Seuil de coupure	62
3.4 CONDITIONS OPÉRATOIRES ET PERFORMANCES DES MEMBRANES DE MICROFILTRATION ET D'ULTRAFILTRATION LORS DES ESSAIS PILOTE	65
3.4.1 Conditions de filtration en mode interne-externe et de rétrolavage.....	65
3.4.2 Consommation énergétique.....	67
3.4.3 Conditions de nettoyage	68
3.5 CONCLUSION	69
4 DÉTERMINATION DES MÉCANISMES DE COLMATAGE ET DES CONDITIONS CRITIQUES DE FILTRATION.....	70
4.1 GÉNÉRALITÉS SUR LES PROCÉDÉS MEMBRANAIRES	70
4.2 NOTION DE COLMATAGE.....	72
4.2.1 Description du colmatage (blocage complet, standard, intermédiaire, gâteau).....	72
4.2.2 Modèle de colmatage en filtration frontale à flux constant.....	74
4.3 CONCEPT DE FLUX CRITIQUE : HISTORIQUE ET 1 ^E DÉFINITION	76
4.3.1 Historique du concept de flux critique	76
4.3.2 Méthodes de détermination du flux critique	78
CHAPITRE 2. MATÉRIEL ET MÉTHODES	89
1 PROTOCOLE DE RECONSTITUTION ET CARACTÉRISATION DE L'EAU DE MER PRÉPARÉE	89
1.1 DÉFINITION DE LA COMPOSITION DE L'EAU DE MER RECONSTITUÉE	89
1.2 DESCRIPTION DE LA MÉTHODOLOGIE DE CULTURE DES MICROALGUES	91
1.2.1 Culture de <i>Nannochloropsis oculata</i>	91
1.2.2 Culture de <i>Skeletonema costatum</i>	96
1.3 CARACTÉRISATION DE L'EAU DE MER.....	97
1.3.1 Paramètres physico-chimiques.....	97
1.3.2 Silice (SiO ₂).....	98
1.3.3 Matières en suspension : Granulométrie.....	98
1.3.4 Matières organiques (COT et COD).....	98
1.3.5 Chlorophylle-a (AFNOR 1999).....	99

1.3.6	<i>Test de détection des microalgues dans le perméat.....</i>	100
1.3.7	<i>Pouvoir colmatant.....</i>	101
2	DESCRIPTION DES MEMBRANES.....	102
3	DESCRIPTION DU PILOTE DE FILTRATION TANGENTIELLE.....	103
4	DESCRIPTION DE L'UNITÉ DE FILTRATION FRONTALE.....	105
4.1	DESCRIPTION DE L'INSTALLATION.....	107
4.1.1	<i>Description des principaux éléments constituant l'unité de filtration frontale.....</i>	107
4.1.2	<i>Description du fonctionnement.....</i>	110
4.1.3	<i>Description des fonctionnalités de l'installation expérimentale - Paramètres fixés avant la mise en marche et acquisition.....</i>	112
CHAPITRE 3.	RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.....	115
1	ÉTUDE DES CARACTÉRISTIQUES ET DE LA VARIABILITÉ DE DIFFÉRENTES EAUX DE MER.....	115
1.1	ANALYSE D'UNE EAU DE MER NATURELLE PRÉLEVÉE À PORNICHET.....	115
1.2	ANALYSE D'UNE EAU DE MER À BALLASTER PRÉPARÉE AU LABORATOIRE.....	120
2	ÉTUDE DE LA FILTRATION TANGENTIELLE DE L'EAU DE MER RECONSTITUÉE.....	122
3	ÉTUDE DE LA FILTRATION FRONTALE DE L'EAU DE MER RECONSTITUÉE.....	124
3.1	CHOIX DE LA MEMBRANE DE TRAITEMENT DE L'EAU DE BALLASTAGE.....	124
3.1.1	<i>Évaluation des performances hydrauliques.....</i>	125
3.1.2	<i>Étude des performances de rétention et qualité du perméat.....</i>	128
3.1.3	<i>Compréhension des mécanismes de colmatage.....</i>	130
3.1.4	<i>Nettoyage des membranes.....</i>	142
3.1.5	<i>Étude des performances de filtration : essais de longue durée.....</i>	144
3.1.6	<i>Évaluation des performances hydrauliques.....</i>	144
3.1.7	<i>Évaluation de la sélectivité membranaire.....</i>	147
3.1.8	<i>Évaluation des performances du rétrolavage.....</i>	148
3.2	DÉTERMINATION DES CONDITIONS CRITIQUES.....	154
3.2.1	<i>Détermination du flux de perméat critique.....</i>	155
3.2.2	<i>Efficacité des rétrolavages.....</i>	164
3.2.3	<i>Nettoyage chimique de la membrane après les études de détermination des flux critiques.....</i>	171
4	CONCLUSION PARTIELLE.....	172
4.1	LIMITES DES RÉSULTATS OBTENUS POUR L'EXPLOITATION DU PROCÉDÉ À L'ÉCHELLE INDUSTRIELLE.....	174
4.2	SYNTHÈSE DES PERSPECTIVES D'ÉTUDE ENVISAGEABLES.....	174

CHAPITRE 4. ÉTUDE TECHNICO-ÉCONOMIQUE	177
1 DIMENSIONNEMENT DE L'INSTALLATION DE MICROFILTRATION POUR LES DEUX TYPES DE NAVIRES	179
1.1 ESTIMATION DES ÉQUIPEMENTS.....	179
1.1.1 Surface membranaire, nombre de modules et de racks.....	179
1.1.2 Nombre de pompes prévues dans les installations.....	180
1.1.3 Système de prétraitement avant microfiltration.....	180
1.1.4 Estimation du nombre de cuves nécessaires.....	180
1.2 COMPACITÉ ET POIDS DE L'INSTALLATION.....	181
1.2.1 Cas du navire de croisière.....	181
1.2.2 Cas du méthanier.....	182
1.2.3 Conclusion.....	183
2 ESTIMATION DU COÛT DE L'INSTALLATION POUR LES DEUX TYPES DE NAVIRE	184
2.1 COÛTS D'INVESTISSEMENT.....	185
2.2 COÛT DE FONCTIONNEMENT.....	186
2.2.1 Remplacement des membranes.....	186
2.2.2 Maintenance.....	188
2.2.3 Consommation énergétique.....	188
2.2.4 Coût du nettoyage chimique.....	189
2.2.5 Main d'œuvre.....	190
2.3 RÉPARTITION DES COÛTS.....	191
3 COMPARAISON DES COÛTS D'INVESTISSEMENT ET DE FONCTIONNEMENT POUR LA MICROFILTRATION ET LES PROCÉDÉS DE TRAITEMENT CONVENTIONNELS	193
4 CONCLUSION	197
CHAPITRE 5. NOUVEAU CHAPITRE DE THÈSE	199
1 CADRE GÉNÉRAL ET ENJEUX	200
1.1 PRÉSENTATION SUCCINCTE.....	200
1.2 CONTEXTE AUTOUR DE LA THÈSE.....	201
1.2.1 Environnement universitaire et scientifique.....	201
1.2.2 Problématique scientifique de recherche.....	203
1.2.3 Compétences scientifiques de l'équipe (encadrement de ma thèse).....	204
1.2.4 Organigramme du laboratoire autour de ma thèse :.....	204
1.3 MA PLACE DANS CE CONTEXTE.....	205
2 DÉROULEMENT ET GESTION	206
2.1 PRÉPARATION ET CADRAGE.....	206

2.2 CONDUITE DU PROJET	206
2.2.1 Principales étapes :	206
2.2.2 Problèmes rencontrés et solutions :	208
2.3 ESTIMATION ET PRISE EN CHARGE DU COÛT DU PROJET	209
3 COMPÉTENCES.....	211
3.1 CE QUE J'AI APPRIS	211
3.2 RÉSEAU PROFESSIONNEL	213
3.3 SAVOIR-FAIRE DÉVELOPPÉ PENDANT LA THÈSE	213
3.4 COMPÉTENCES ANNEXES	214
4 RÉSULTATS ET IMPACTS DE LA THÈSE.....	215
5 CONCLUSION : IDENTIFICATION DE PISTES PROFESSIONNELLES.....	216
CONCLUSION	219
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	223

Introduction

Pour assurer la stabilité et lester le navire, l'eau de mer est pompée dans des citernes à ballast. L'eau de ballast est vectrice d'organismes différents qui peuvent être introduits dans les ports de réception.

L'introduction d'espèces invasives par les ballasts des navires est considérée par l'Organisation Maritime Internationale (OMI) comme l'une des quatre plus grandes menaces pour les océans. De nombreuses régions sont déjà confrontées à des problèmes d'introduction d'espèces invasives. Par exemple, un dinoflagellé toxique : *Gymnodinium catenatum* a été introduit dans les eaux australiennes via les ballasts des navires provenant d'Asie du Sud-Est. Les toxines paralysantes produites par cette microalgue induisent une perte majeure dans l'économie côtière.

80 à 90% du commerce international est effectué par transport maritime. De plus, le transport maritime international est en plein essor avec la mondialisation du commerce international soit une augmentation estimée à 4,5% par an (CNUCED 2005). La probabilité d'introduction d'espèce invasive par les ballasts augmente donc avec les volumes déballastés.

Face à cette problématique, l'OMI a rédigé une convention en 2004 pour limiter l'introduction de microorganismes par les ballasts. Cette convention ne prend pas en compte la rétention des microalgues de taille inférieure à 10 μm alors que leur capacité à être invasive et/ou toxique n'est pas inférieure pour autant et présente le même risque qu'une espèce de taille supérieure. La convention de 2004 est une première étape concernant la gestion des eaux de ballast. Les normes se durciront dès lors qu'un procédé sera capable de répondre à des exigences plus strictes. Face à ces limites, certains états comme la Californie ont en projet d'interdire le déballastage d'organismes viables (quelle que soit leur taille) à partir de 2020.

De nombreuses solutions ont été proposées pour le traitement des eaux de ballast. Face aux législations (nationales et internationales) à venir, ces technologies atteindront leur limite.

La microfiltration ou l'ultrafiltration pourraient être des procédés répondant aux critères de rétention totale des microorganismes notamment des dinoflagellés et des kystes de dinoflagellés.

L'objectif de cette thèse est d'apporter les premiers éléments de réponse concernant les potentialités de traitement des eaux de ballast par procédés membranaires, d'étudier et de comprendre les mécanismes de colmatage liés à la filtration d'une eau de mer reconstituée riche en microalgues.

Dans un premier chapitre, une étude bibliographique permettra :

- de mettre en évidence la problématique liée au déballastage d'espèces allochtones,
- de présenter les technologies potentiellement utilisables pour le traitement des eaux de ballast et les aspects législatifs,
- de montrer que le traitement de l'eau de mer par ultrafiltration et par microfiltration sur membranes à fibres creuses est possible à grande échelle, puis
- de proposer une méthode d'optimisation du procédé d'ultra- et/ou de microfiltration.

Dans un deuxième chapitre, le matériel et les méthodes analytiques mis en œuvre dans cette étude seront présentés.

Le troisième chapitre de la thèse concernera les principaux résultats expérimentaux obtenus en micro- et ultrafiltration en mode frontal à flux de perméat constant sur membranes à fibres creuses en filtration interne-externe et leur exploitation. Trois membranes (PAN 50 kDa, PES 150 kDa et PVDF 0,1 μm) seront comparées dans les mêmes conditions opératoires afin de choisir la membrane permettant de retenir la totalité des microalgues tout en nécessitant une consommation énergétique la plus faible. Les conditions critiques de filtration (c'est-à-dire les conditions pour lesquelles un colmatage irréversible s'accumule davantage sur la membrane) ont donc ensuite été déterminées avec la membrane sélectionnée afin de déterminer les conditions d'exploitation optimales et durables permettant d'effectuer le dimensionnement de l'installation de traitement des eaux de ballastage.

Puis, une étude technico-économique sera présentée afin de mettre en évidence la potentialité du traitement par microfiltration des eaux de ballast à bord d'un navire. Après le dimensionnement de l'installation, la compacité, le poids des installations dimensionnées, les

coûts d'investissement et de fonctionnement ainsi que le coût spécifique de production seront évalués et comparés à ceux de procédés validés par l'OMI.

Le dernier chapitre de ce manuscrit appelé « Le Nouveau Chapitre de Thèse » (NCT) est un travail non-aquadémique proposé aux doctorants par l'ABG-intelli'agence et financé par l'Ecole Doctorale permettant un accompagnement professionnalisant des docteurs en fin de thèse pour favoriser leur insertion professionnelle. Ce travail permettra de faire le point sur les compétences acquises durant ma thèse et de construire de mon projet professionnel.

Chapitre 1. Étude bibliographique, état des connaissances

1 Problématique liée au déballastage

Autrefois, les navires étaient lestés à l'aide de blocs de pierre (observables dans les fonds des grands ports antiques de Méditerranée). Avec le développement de la technologie et l'augmentation de la taille des navires, les blocs de pierre ont rapidement été remplacés par le pompage d'eau pour lester les navires. L'eau de mer est utilisée majoritairement pour le ballastage des navires depuis le 19^{ème} siècle (Carlton 2001).

Les ballasts sont des cales présentes à bord des navires. Elles sont plus ou moins remplies d'eau (de mer, douce ou saumâtre) afin d'assurer la sécurité à bord des navires. Elles permettent de :

- réduire le stress (pression) sur la coque du navire et garantir l'intégrité de la structure du navire,
- assurer la stabilité transversale, changer l'assiette, le tirant d'eau,
- faciliter la propulsion par le contrôle de l'immersion de l'hélice,
- faciliter la manœuvre par l'immersion du gouvernail et la diminution de la surface coque exposée,
- compenser la perte de charge due à la consommation d'hydrocarbure et d'eau à bord du navire.

Les navires contiennent plusieurs ballasts placés symétriquement de part et d'autre du navire. Ils sont alimentés par une à plusieurs pompes (National Research Council 1996). Afin d'éviter une mise en mouvement de l'eau et l'amplification du tangage du navire, les ballasts ont un agencement complexe.

1.1 Gestion des eaux de ballast à bord des navires

Lorsque le navire décharge ses cales dans un port A, alors les ballasts sont remplis d'eau pour compenser la perte de charge liée au déchargement et lester le navire. Ce pompage est appelé ballastage (1). Ceci permet au navire de naviguer jusqu'à un port B avec les cales vides (ex : pétroliers) ou avec une charge partielle (ex : porte-conteneurs) (2). Lorsque le navire

arrive au port B, les cales sont remplies pendant que les ballasts sont vidés. Le rejet des eaux de ballast est appelé déballastage (3). Une fois le navire chargé au maximum, les ballasts sont vides (4) (Figure 1).

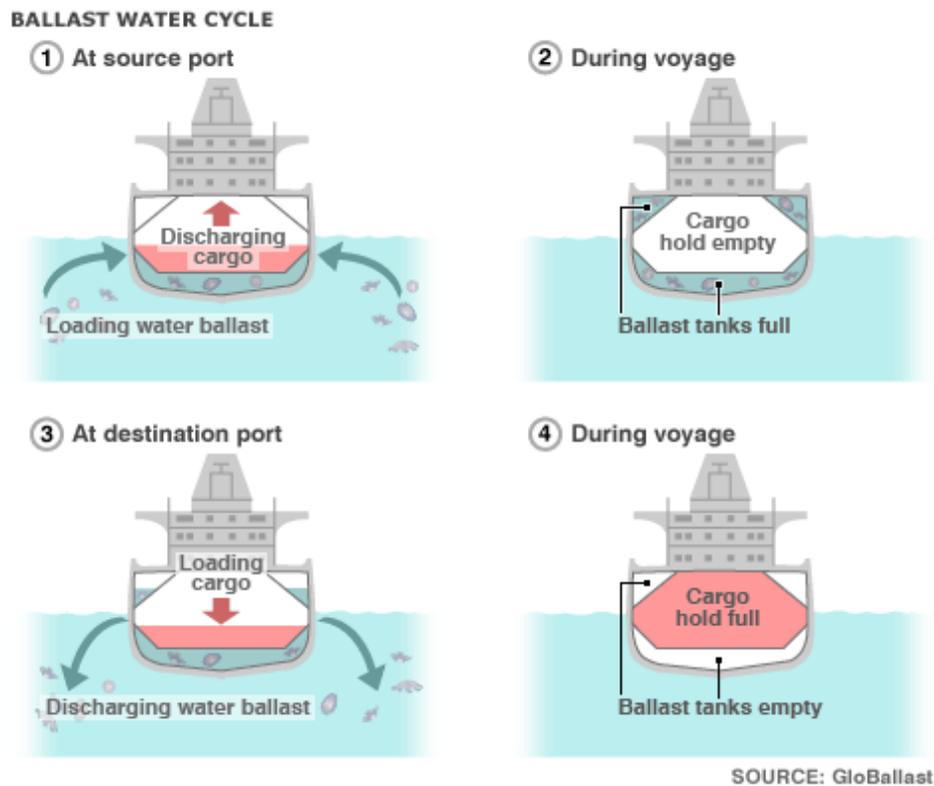


Figure 1 : Schéma du cycle de ballastage/déballastage (globallast.imo.org)

Dans cette étude, le terme « eau de ballastage » signifie l'eau de mer pompée pendant le ballastage. Les eaux de ballast correspondent aux eaux contenues dans les ballasts et le terme « eau de déballastage » sera employé pour définir l'eau de ballast évacuée pendant le déballastage.

D'après le National Research Council (1996), le débit de ballastage peut être inférieur à $1\,000\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ et peut atteindre $10\,000\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$. Les débits de ballastage sont plus importants pour les vraquiers ($5\,000\text{--}10\,000\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$) et les pétroliers ($5\,000$ à $20\,000\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$) et plus faibles pour les navires de croisière, les porte-conteneurs et les rouliers (navires pour le transport de voitures).

D'après Tjallingii *et al.* (2001), les débits de ballastage sont en moyenne de 100 à 8 000 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ pendant 4 à 25 heures en fonction du type de navire. Le débit de ballastage moyen est d'environ 1 500 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ avec une durée moyenne de ballastage de 11 heures.

Afin d'évaluer la faisabilité technico-économique d'une mise en place du procédé à l'échelle industrielle, une étude spécifique a été réalisée sur deux types de navires construits par la société STX (chapitre 4). Ces navires ont des débits et des capacités en ballast significativement différents :

- un navire de croisière de 300 m de long pouvant contenir environ 5 400 passagers (ex : Oasis of the seas) ayant un faible débit de ballastage (300 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) et un volume de ballast de 3 380 m^3 .
- un méthanier de 220 m de long pouvant contenir 75 000 m^3 de gaz naturel liquide ayant un débit de ballastage élevé (4 800 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) et un volume de ballast de 28 570 m^3 .

1.1.1 Description de la composition des eaux de ballast

80 à 90% du commerce international est effectué par voie maritime (National Research Council 1996; OMI 2011a). Comme le trafic maritime international est majoritairement marin, l'étude portera sur les eaux de ballast d'origine marine.

Les premières analyses de compositions des eaux de ballast ont été réalisées seulement à la fin des années 1970. Elles portaient sur l'examen des vertébrés et des invertébrés (Medcof 1975). C'est seulement à partir des années 1990 que les microalgues contenues dans les ballasts ont commencé à être étudiées par Hallegraeff et Bolch. Ils démontrèrent que les navires entrant dans les ports australiens contiennent des diatomées et des dinoflagellés (Hallegraeff et Bolch 1992). Les eaux de ballasts, en l'absence de traitement, contiendraient :

- zooplancton (larves de crustacés, bivalves, gastéropodes...)
- phytoplancton (diatomées, dinoflagellés)
- bactéries
- virus
- des sédiments (incluant les dinoflagellés enkystés) et des biofilms déposés au fond des ballasts.

La complexité de l'agencement des ballasts induit l'amplification de la sédimentation des particules dans les ballasts. Les navires doivent donc être mis en cale sèche afin d'effectuer un nettoyage des ballasts. Cette tâche réalisée tous les 2,5 ans est coûteuse et fastidieuse car elle s'effectue manuellement (Tjallingii *et al.* 2001). De plus, les sédiments des ballasts contiennent de nombreuses espèces de dinoflagellés enkystés (jusqu'à 22 500 kystes par gramme de sédiment sec (Hallegraeff et Bolch 1992), des bactéries et des biofilms (Drake *et al.* 2007).

Les bactéries et les microalgues ont plus de chance de survivre dans les ballasts car elles sont de petite taille, abondantes et capables de résister quand les conditions sont défavorables sous forme de kystes, spores ou sous d'autres formes (Hallegraeff et Bolch 1992; Gregg et Hallegraeff 2007).

1.1.2 Introduction et survies des microalgues dans les ballasts

La plupart des microorganismes ne survivent pas pendant le transport dans les ballasts et lors de l'introduction dans un nouvel environnement (Tsolaki et Diamadopoulos 2010). En effet, le nombre de bactéries diminue en six jours malgré les variations de températures (Hua et Hwang 2012).

Cependant, certaines études montrent que le phytoplancton prélevé dans les eaux de ballast est vivant malgré le passage dans les pompes des ballasts (Masson *et al.* 2000). Dans certaines circonstances, des espèces survivent et forment des populations viables et potentiellement invasives lors du déballastage. Les dinoflagellés peuvent germer et être cultivés. Les études confirment l'importance des eaux de ballast comme vecteur majeur de dissémination de microalgues toxiques (Hallegraeff et Bolch 1992). Leur introduction suit les étapes résumées Figure 2.

D'après Gollash *et al.* (2002), 5 à 20% des espèces introduites peuvent s'adapter à leur nouvel habitat. Lorsqu'une microalgue est introduite et prolifère en l'absence de prédateurs, parasites et pathogènes naturels (OTA 1993), son éradication totale semble impossible.

Dans cette étude, une attention particulière sera portée à l'étude de la rétention des microalgues invasives et/ou toxiques par les membranes, car le risque d'introduction des microalgues notamment les kystes de dinoflagellés est plus préoccupant.

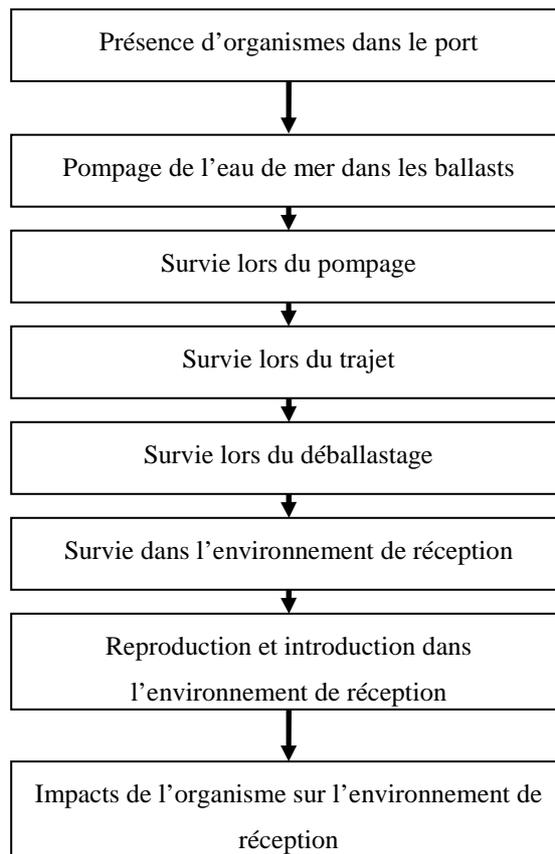


Figure 2 : Résumé des étapes nécessaires à l'introduction d'une espèce marine allochtone via les ballasts des navires (Hallegraeff 1998)

1.2 Essor du trafic maritime international

Le but de cette partie est de définir les principales zones d'échange maritime internationales afin d'étudier la composition de ces eaux.

1.2.1 Flux et volumes de transfert

Avec la mondialisation du commerce international, le transport maritime ne cesse de croître (+4,5%/an d'après le CNUCED (2005)). Environ 80 à 90% du commerce international est effectué par voie maritime (National Research Council 1996 ; OMI 2011a). Le tonnage d'eau de ballast transféré mondialement est estimé entre 3 000 et 12 000 millions de tonnes par an (Gollasch 2002; Endresen *et al.* 2004; David *et al.* 2007). Le nombre de navires et la capacité des navires ont augmenté de 3,4% et 6,9% respectivement de 2006 à 2010 au niveau mondial (Institute of Shipping Economics and Logistics 2010).

La Figure 3 représente les principales routes maritimes internationales. 85% du trafic maritime est effectué dans l'hémisphère Nord notamment en Atlantique Nord, au nord de l'Europe et au nord du Pacifique (Endresen et Sørsgard 2003; Endresen *et al.* 2004).

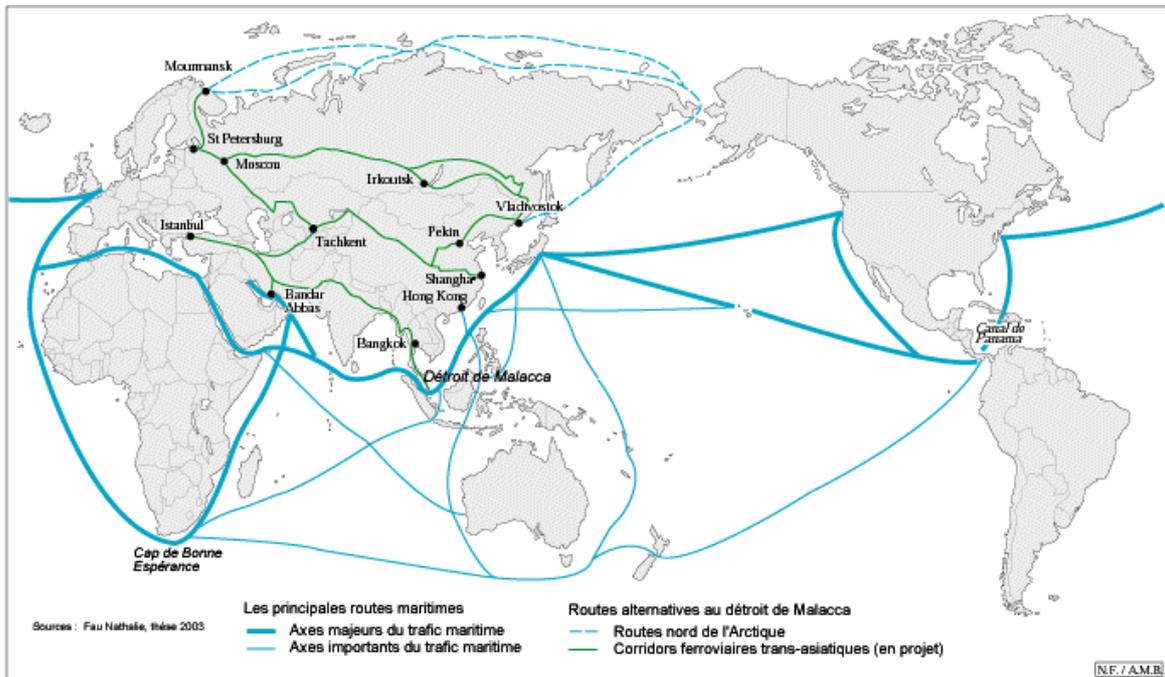


Figure 3 : Principales routes maritimes mondiales (Fau 2004)

1.2.2 Localisation des principales zones d'échange maritime international et probabilité d'introduction d'espèces invasives et/ou toxiques dans ces zones

D'après Enderssen *et al.* (2004), en ce qui concerne les pétroliers, les principales zones « exportatrices » d'eau de ballast sont l'Europe, les Etats Unis et le Japon, et les principales zones « importatrices » d'eau de ballast sont le Moyen Orient, les Caraïbes et l'Afrique. Pour les vraquiers, les zones réceptrices d'eau de ballast sont l'Asie et l'Europe. Ces eaux sont issues du Nord et du Sud de l'Amérique, d'Australie et d'Asie. En fonction du type de navire concerné, le modèle est différent.

D'après la Figure 4, mettant en évidence la répartition mondiale des principaux ports à conteneurs, quatre zones ont été délimitées : l'Europe, le Moyen Orient, l'Amérique du Nord et l'Asie du Sud-Est comme étant les zones principales d'échange maritime international.

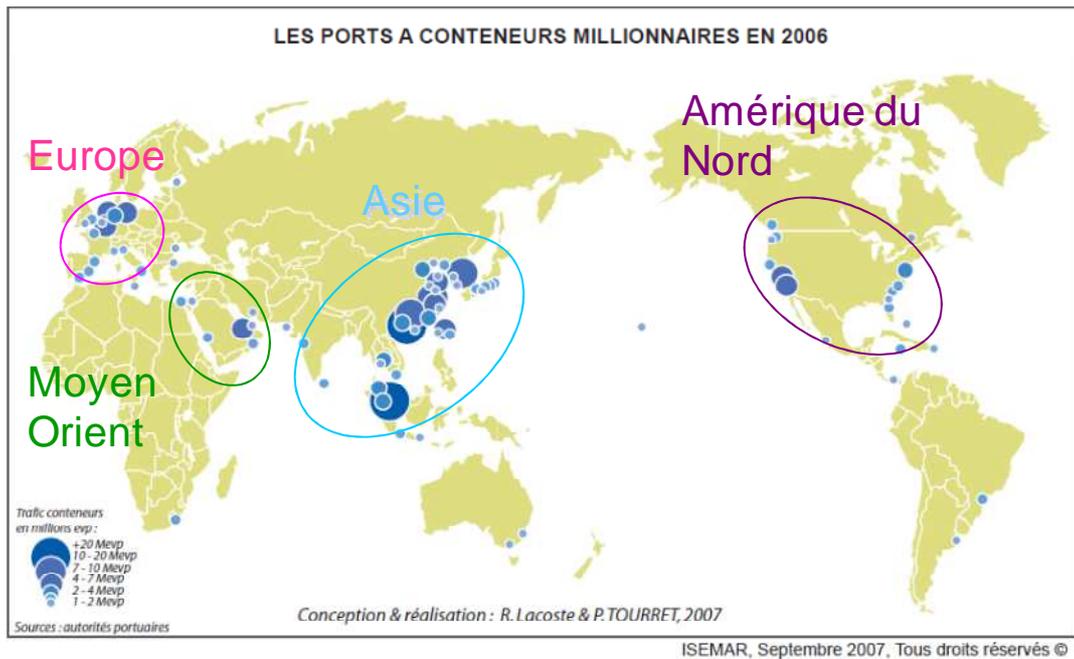


Figure 4 : Localisation des principales zones d'échange maritime international

D'après l'étude de Drake *et al.* en 2004, les principales zones à fort taux d'invasion biologique par les ballasts ont été identifiées (Figure 5). Il s'agit principalement du Sud-est de l'Asie, du Nord de l'Europe, de la mer Méditerranée et de quelques zones situées dans le Nord et le Sud de l'Amérique.



Figure 5 : Carte mondiale de l'estimation des taux d'invasion biologique issue des ballasts des navires

Estimation des invasions biologiques de 0 (bleu) à $2,94 \cdot 10^{-4}$ espèces.km⁻².an⁻¹ (rouge) déterminée à partir de du nombre annuel de navires passant à moins de 500 km de la côte d'après Drake *et al.* 2004.

D'après les figures 4 et 5, la localisation des principaux ports d'échanges maritimes internationaux coïncide avec les zones où le phytoplancton est le plus abondant. Depuis les 19^{ème} siècle, la fréquence des introductions biologiques augmente de façon exponentielle (Carlton 2001). Le taux d'invasion biologique dépend du trafic maritime d'une région et de la probabilité que le navire puisse introduire une espèce. Les ports ayant une forte activité commerciale internationale sont les lieux les plus communs d'introduction d'organismes (Drake et Lodge 2004).

Le phytoplancton viable après déballastage, c'est-à-dire capable de croître après déballastage, est majoritairement représenté par les diatomées et les dinoflagellés (Burkholder *et al.* 2007). La proportion du phytoplancton viable est très variable en fonction de l'origine de l'eau ballastée, de la durée du transport et du lieu de déballastage. D'après l'étude de Burkholder *et al.* (2007), la concentration phytoplanctonique contenue dans les eaux déballastées varie de quelques cellules à environ 10^6 cellules.m⁻³.

L'augmentation du flux de transfert et du volume des eaux de ballast induit une augmentation de la probabilité d'introduction d'espèces invasives dans les principaux ports et de la fréquence des efflorescences planctoniques (blooms).

1.3 Concentration phytoplanctonique et caractéristiques physico-chimiques de l'eau de mer à ballaster dans les zones d'échanges

Dans la deuxième partie de ce chapitre, l'étude sera focalisée sur les caractéristiques de l'eau de mer à ballaster.

Ce travail bibliographique a pour but de définir des proportions et des concentrations maximales en phytoplancton à mettre en œuvre pour la reconstitution d'une eau de mer à ballaster contenant une concentration phytoplanctonique maximale (de qualité constante) représentative d'un bloom planctonique. Si les rétentions et les flux de perméat sont satisfaisants avec une charge à concentration phytoplanctonique maximale, alors cela sera le cas aussi lors de la filtration de l'eau de mer à concentration phytoplanctonique moyenne.

1.3.1 Concentrations phytoplanctoniques maximales des principales zones d'échanges maritimes et proportions en diatomées et dinoflagellés

Quatre zones d'échanges maritimes internationales ont été mises en évidence : l'Amérique du Nord, l'Europe (du Nord et la Méditerranée), le Moyen Orient et l'Asie du Sud-est. Les navires sont en général ballastés dans ces zones.

Une recherche bibliographique principalement ciblée sur les zones Européenne, Asiatique et Américaine (nord) au sens large a permis d'obtenir des concentrations moyennes et maximales en phytoplancton, les proportions de diatomées et dinoflagellés lors des blooms ainsi que les espèces concernées par ces blooms (Tableau 1). Les concentrations phytoplanctoniques n'ont pas pu être déterminées au Moyen Orient car aucune référence contenant les données de comptage cellulaire n'a été trouvée au moment de l'étude bibliographique.

La Figure 6 représente les concentrations phytoplanctoniques maximales pour les principales zones d'échange maritime international à partir de l'étude présentée dans le Tableau 1. D'après cette étude, la concentration maximale correspondant à la moyenne des concentrations des trois zones est d'environ 10^8 cellules.L⁻¹.

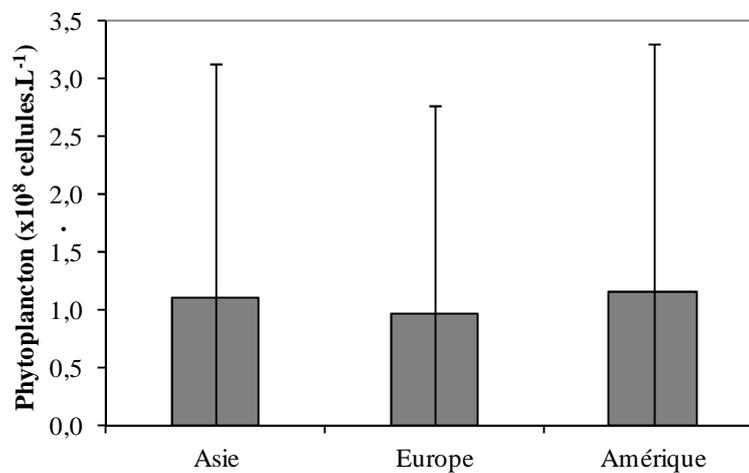


Figure 6 : Concentration phytoplanctonique maximale pour les principales zones de trafic maritime international

La microalgue *Skeletonema costatum* (redéfinie comme *Skeletonema marinoi*) est une diatomée présente dans chaque zone étudiée (Tableau 1). Elle a donc été choisie pour la reconstitution de l'eau de mer.

Tableau 1 : Synthèse bibliographique des concentrations phytoplanctoniques dans les principales zones d'échanges maritimes internationales

Pays - Lieux	Concentration en phytoplancton (cellules/L)		Proportions (% de phytoplancton)			Blooms planctoniques espèces concernées	Sources
	Moyenne	Maximale	Diatomées	Dinoflagellés	Autres		
Inde - Bombay	5,42E+05	5,98E+06	97%	2%	1%	<i>Skeletonema costatum</i> <i>Prorocentrum dentatum</i> <i>Peridinium sp</i>	(Nair et Ramaiah 1998 ; Ramaiah et Ramaiah 1998; Redekar et Wagh 2000; Tiwari et Nair 2002 ; D'Costa <i>et al.</i> 2008)
Chine - Shanghai	6,75E+05	1,26E+07	65%	14%	21%	<i>Skeletonema costatum</i> <i>Odontella regia</i>	(Cho et Matsuoka 2001; Gao et Song 2005; Liu <i>et al.</i> 2005; Wang et Wu 2009)
Chine - Hong Kong	6,67E+05	6,10E+06	50%	42%	8%	<i>Skeletonema costatum</i> <i>Chaetoceros spp.</i> , <i>Karenia digitata</i> ,	(Huang <i>et al.</i> 2004; Yang et Hodgkiss 2004; Lee <i>et al.</i> 2005; Cuisi <i>et al.</i> 2006; Wang <i>et al.</i> 2006)
Corée	1,19E+05	4,15E+08	-	-	-	<i>Navicula sp.</i> , <i>Cylindrotheca closterium</i> , <i>Cochlodinium polykrikoides</i>	(Ahn <i>et al.</i> 2006; Du <i>et al.</i> 2009)
USA	1,67E+06	1,15E+08	0-55%	0-12,5%	32,5-90,2%	<i>Cyclotella</i> , <i>Thalassiosira Skeletonema costatum</i> , <i>Thalassiosira spp.</i> , <i>Chaetoceros spp</i> , <i>Phaeocystis pouchetii</i>	(Lehman 2000; Horner <i>et al.</i> 2005 ; Miller <i>et al.</i> 2008)
France	1,78E+06	2,81E+08	80- 90% (mars)	55% (juin)	-	-	(Fouillaron <i>et al.</i> 2007; Glé <i>et al.</i> 2008)
Belgique	-	-	60%	8%	32%	-	(Muylaert <i>et al.</i> 2009)
Italie	2,19E+06	9,07E+06	38%	2%	60%	<i>Skeletonema costatum</i> , <i>A. glacialis</i> , <i>Chaetoceros spp</i> <i>P. delicatissima</i> , <i>Cyclotella spp.</i> <i>N. frustulum</i> , <i>Thalassiosira spp.</i> , <i>C. pelagica</i> , <i>Gymnodinium spp.</i> <i>Navicula spp.</i> , <i>N. cryptocephala</i> , <i>Amphora spp</i>	(Bernardi Aubry et Acri 2004)
Portugal	3,80E+05	1,08E+06	57%	6,8%	36,2%	<i>Prorocentrum minimum</i> <i>Protoperidinium sp.</i>	(Loureiro <i>et al.</i> 2006; Coelho <i>et al.</i> 2007; Gameiro <i>et al.</i> 2007)

Les diatomées et les dinoflagellés sont les groupes dominants en milieu marin (Gollasch *et al.* 2002). Leurs proportions sont très variables d'une zone à l'autre même si les diatomées semblent majoritaires d'après le Tableau 1.

La Figure 7 présente la variation des espèces de diatomées, d'après Liu *et al.* (2005), lors d'une campagne de prélèvements effectuée en Baie de Jiaozhou en Chine pendant une période de bloom planctonique.

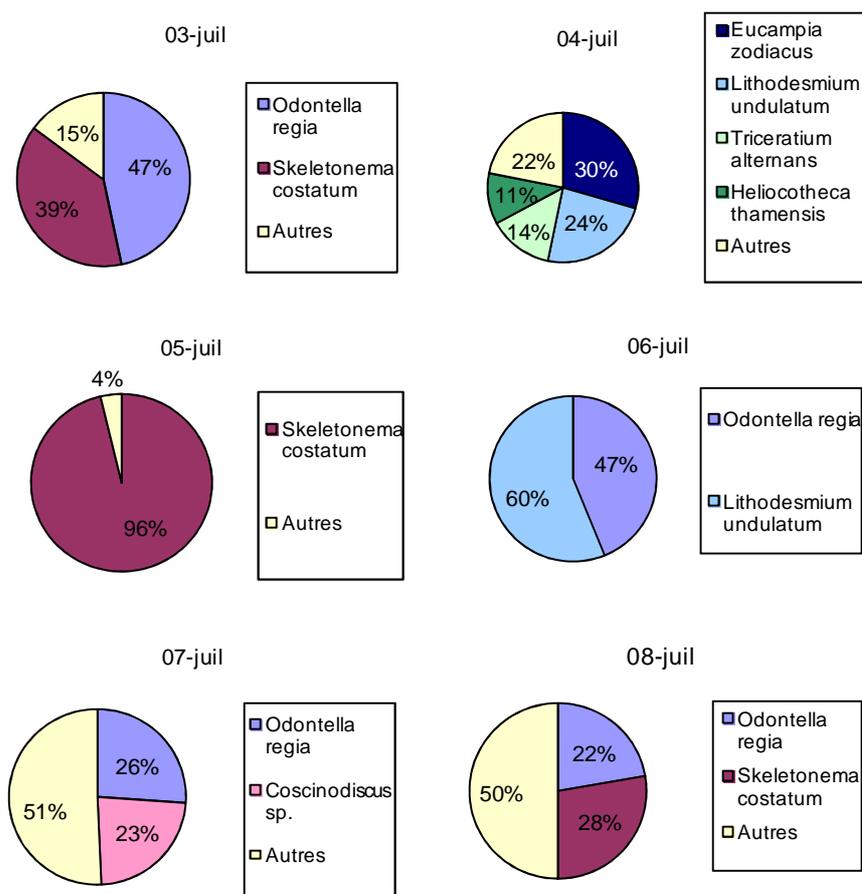


Figure 7 : Variation de la proportion des microalgues prélevées quotidiennement au même endroit pendant les 6 jours de bloom planctonique en 1998 dans la Baie de Jiaozhou en Chine d'après Liu *et al.* (2005)

Sur six jours de prélèvements effectués sur le même site, les proportions d'espèces microalgales varient de façon importante. Pendant les périodes de bloom, celle des diatomées varie de 50 à 96% (espèces différentes). Par conséquent, il est très difficile de déterminer des pourcentages en diatomées et dinoflagellés représentatives de tous les océans et d'une période

de l'année. Dans cette étude, il a donc été choisi de reconstituer l'eau de mer avec 75% de la concentration phytoplanctonique représentés par *Skeletonema costatum* pour recréer la forte charge de diatomées contenue dans l'eau de mer naturelle et 25% par un dinoflagellé. Sur 80 espèces de microalgues introduites dans le monde, 52% sont toxiques, 14% sont des espèces nuisibles et 34% ont un impact qui n'est pas encore connu (Campbell 2006). La majorité des espèces toxiques sont des dinoflagellés (Sournia 1995), les genres les plus représentées sont *Alexandrium*, *Dinophysis*, *Gymnodinium* et *Prorocentrum*.

L'objectif de cette thèse est la rétention des microalgues potentiellement nuisibles comme les dinoflagellés (et les kystes) via les procédés membranaires car, comme elles ont la possibilité de s'enkyster, elles sont les plus à même d'être transportées et de résister au transport par les ballasts (Gregg et Hallegraeff 2007). Des recherches bibliographiques ont donc été effectuées afin de déterminer les tailles minimales des diatomées et des dinoflagellées.

La majorité de ces microalgues ont une taille comprise entre 10 et 100 μm (Doblin et Dobbs 2006). D'après la convention de l'OMI, qui sera décrite dans la partie 2 (chapitre 1), cette limite de 10 μm constituera la limite de taille inférieure à laquelle les traitements des eaux de ballast devront répondre (OMI 2004). Or, il existe d'autres espèces potentiellement nuisibles (Doblin et Dobbs 2006) : le phytoplancton peut être toxique pour la vie marine ou toxigène c'est-à-dire producteur de toxines s'accumulant dans la chaîne alimentaire et nocif pour les consommateurs. D'après Krock *et al.* (2009), le plus petit dinoflagellé répertorié a été trouvé en mer du Nord : il s'agit d'*Azadinium spinosum*. Ce dinoflagellé produit une toxine lipophile azaspiracide provoquant des symptômes de type diarrhéique. Sa taille est de 5 à 7 μm de large et de 11 à 15 μm de long (Krock *et al.* 2009).

L'objectif de l'étude est de proposer un procédé qui retienne tous les dinoflagellés. Par conséquent, le procédé doit aussi pouvoir retenir le plus petit dinoflagellé répertorié : *Azadinium spinosum*. Comme cette microalgue est toxique et que le laboratoire n'est pas autorisé à cultiver de telles espèces, ce dinoflagellé a été remplacé par une autre microalgue, sphérique et non toxique, *Nannochloropsis oculata* (Eustigmatophycée) dont la taille est proche et même légèrement inférieure (2-6 μm) à celle d'*Azadinium spinosum*.

Cette étude a permis de mettre en place la méthodologie de reconstitution de l'eau de mer à ballaster. La proportion des diatomées étant souvent plus importante que celle des dinoflagellés (Tableau 1), une eau de mer de concentration phytoplanctonique de $1,2 \cdot 10^8$

cellules.L⁻¹ a été reconstituée à partir de 75% de diatomées, correspondant environ à la moyenne des proportions maximales en diatomées présentées dans le Tableau 1, et de 25% de dinoflagellés simulés par une eustigmatophycée : *Nannochloropsis oculata*.

1.3.2 Caractéristiques physico-chimiques de l'eau de mer

Le Tableau 2 présente la synthèse bibliographique des caractéristiques physico-chimiques de l'eau de mer à partir des analyses réalisées en Europe - Méditerranée, Amérique du Nord et en Asie. Pour chaque prélèvement, la compilation des différentes sources bibliographiques a permis de mettre en évidence des gammes de valeurs présentées sur la dernière ligne du tableau.

D'après la littérature, la qualité de l'eau de mer est très variable en fonction de la saison et de la localisation géographique du prélèvement (Aminot et Kérouel 2004).

La turbidité et les matières en suspension (MES) sont des indicateurs qui caractérisent la matière particulaire et colloïdale. Les valeurs de turbidité et de MES peuvent varier d'environ 0,05 à 300 NTU et de 0,5 à 875 mg.L⁻¹ respectivement. Les gammes de concentration sont donc très étendues. La forte turbidité d'une eau de mer d'estuaire ou côtière est liée à des rejets chargés en particules, le plus souvent issu d'apports continentaux, de remise en suspension de dépôts sédimentaires et/ou de blooms planctoniques alimentés par les apports nutritifs continentaux (Rodier 1997).

La concentration en chlorophylle-a donne une indication des concentrations phytoplanctoniques. Son importante variation (de 0,1 à 215 µg.L⁻¹) souligne la grande variabilité de la concentration cellulaire dans l'eau de mer. Les concentrations phytoplanctoniques en période de blooms ont été étudiées dans les principales zones d'échanges maritimes internationales (chapitre 1, partie 1.2.2) ; les concentrations sont encore très variables et peuvent atteindre jusqu'à 10⁸ cellules par litre. Différentes espèces planctoniques (diatomées et dinoflagellés) sont présentes dans des proportions différentes.

Le carbone organique total (COT) et le carbone organique dissous (COD) ont une concentration inférieure à 10 mg.L⁻¹ (McCarthy *et al.* 1993; Chellam et Cogan 2011). Ces concentrations peuvent être faibles, avec 0,3 mg.L⁻¹ dans l'étude menée par Bonnelye *et al.* en 2004.

Les valeurs de conductivité issues de l'étude bibliographique, varient de 30,5 à 57,3 mS.cm⁻¹. La conductivité est multipliée par deux en fonction de la localisation et de la saison où a eu lieu le prélèvement.

Le pH de l'eau de mer est généralement situé autour de 8 (Aminot et Kérouel 2004). L'étude bibliographique a permis de montrer que le pH aussi était soumis à des variations qui vont de 7,4 à 9,6.

Le SDI ou « Silt Density Index » est un paramètre permettant de définir le pouvoir colmatant d'une eau, ce terme sera défini plus précisément dans le chapitre 2 - partie 1.3.7. La plupart du temps l'eau de mer brute (non filtrée) a un SDI qui est mesuré sur 5 min (Vial *et al.* 2003; Xu *et al.* 2007) voir sur 3 min (Jeong *et al.* 2011), car l'eau de mer a un pouvoir colmatant important et il est impossible de calculer le SDI sur 15 min. Des valeurs de SDI de 6,1 (SDI 15min) et de 25,5 (SDI 2 min) ont été mentionnées pour de l'eau de mer prélevée à Singapour, en Méditerranée (Chua *et al.* 2003; Lorain *et al.* 2007) et en Corée (Jeong *et al.* 2011). Les valeurs de SDI trouvées dans la littérature montrent aussi une variabilité importante.

Il apparaît donc que les caractéristiques de l'eau de mer varient géographiquement. Cette variabilité est également saisonnière. En effet, selon les saisons, les concentrations phytoplanctoniques et les concentrations en sels varient. McCollin *et al.* (2007) ont montré que les concentrations phytoplanctoniques dans les ballasts pouvaient être multipliées par 5000 environ entre l'automne et le printemps. Les précipitations induisent aussi une dilution des concentrations en sels (Rodier 1997; Aminot et Kérouel 2004). Les caractéristiques de l'eau de mer prélevée sur le littoral et à proximité d'un estuaire seront différentes car les estuaires sont en général plus chargés en matières en suspension, en nutriments et en phytoplancton (Rodier 1997; Aminot et Kérouel 2004).

En conclusion, face à la grande variabilité saisonnière et géographique de l'eau de mer, une eau de mer à ballaster devra être reconstituée en laboratoire afin de microfiltrer ou d'ultrafiltrer une eau de mer de qualité plus constante.

Tableau 2 : Synthèse bibliographique des analyses et caractéristiques physico-chimiques de l'eau de mer

Lieux des prélèvements	Références	Turbidité (NTU)	MES (mg.L ⁻¹)	Chla (µg.L ⁻¹)	COD (mg.L ⁻¹)	COT (mg.L ⁻¹)	Conductivité (mS.cm ⁻¹)	Salinité (g.L ⁻¹)	Température (°C)	pH	silice (mg.L ⁻¹)	SDI
Méditerranée	(Vial <i>et al.</i> 2003)	0,1-2,9	-	-	-	-	-	-	15,3	7,8-8,2	-	14-40 (SDI2)
Méditerranée	(Remize <i>et al.</i> 2009)	0,1-1,3	-	0,9-1,3	-	1-1,5	-	-	-	-	-	9,3-31,5 (SDI3)
Méditerranée	(Lorain <i>et al.</i> 2007)	0,5-4,0	10-20	-	2,7-6,1	-	50,0-57,3	-	9-25	8,0-8,1	-	6,1-6,4 (SDI15)
Méditerranée - France	(Tansakul <i>et al.</i> 2011)	-	-	-	1,5-1,8	-	-	38,0	-	8,1	-	-
Gibraltar	(Brehant <i>et al.</i> 2002)	0,7	-	-	0,3	2,1	48,7	-	14,5-20,0	8,1	-	13-24,6 (SDI15)
Espagne	(Pearce <i>et al.</i> 2004)	4,5	-	-	-	-	34,9	-	-	-	-	-
Canaries	(Teuler <i>et al.</i> 1999)	<0,2-0,6	-	-	-	0,5-0,7	46,7-49,6	-	-	7,4-8,1	-	-
Kindasa Arabie Saoudite	(Pearce <i>et al.</i> 2004)	1-10	-	-	-	-	-	-	15,0-30,0	-	-	-
Kindasa Arabie Saoudite	(Bartels <i>et al.</i> 2006)	0,05-20	-	-	-	-	-	-	32,0	-	-	-
Jeddah Arabie Saoudite	(Polasek <i>et al.</i> 2003)	-	-	-	-	-	-	40,0-41,0	28,0-32,0	-	-	-
Mer Rouge	(Pearce <i>et al.</i> 2004)	0,2-1,1	-	-	-	-	-	-	20,0-30,0	-	-	-
Golf d'Oman	(Bonnelye <i>et al.</i> 2004)	0,12-0,56	-	-	-	<5,0	54,2-56,5	-	21,6-33,2	7,9-8,5	-	-
Golf Persique	(Bonnelye <i>et al.</i> 2004)	0,48-1,13	-	-	-	0,3	62,2-63,4	-	32,0-35,0	8,1-8,3	-	-
Yuhuan - Chine	(Zhang <i>et al.</i> 2006)	295	24,6-875	-	2,9-8,14	-	48,7	-	21,6-31,8	8,0-8,3	-	-
Qingdao Jiaozou bay - Chine	(Xu <i>et al.</i> 2007)	-	4,8-8,9	-	1,1-1,8	-	39,0-47,7	-	-	7,8-8,0	0,3-0,9	>15,8 (SDI5)
Singapour	(Chua <i>et al.</i> 2003)	3-27	4-12	-	-	<1-2,5	-	-	-	-	0,2-1,2	6,1-6,5 (SDI15)
Corée	(Jeong <i>et al.</i> 2011)	1-5	13,8	-	2,17	-	-	-	-	8,3	-	25,5 (SDI3)
Corée	(Kim et Yoon 2005)	0,43-3,5 (26)	-	0,97-4,97 (136)	-	1,14-6,32	33,6-42,5	21,8-27,6	-	7,5-8,2	-	-
Inde - Minjun	(Frutos <i>et al.</i> 2009)	<1	60	-	-	<1	-	38,0	-	8,1	-	-
Genoa	(Jezowska <i>et al.</i> 2009)	0,5-2,0	<5	-	0,7-2,4	-	53,1-56,0	-	12,0-19,0	8,1	-	-
Californie	(Kim <i>et al.</i> 2009)	-	-	-	-	2,7-6,1	-	-	-	7,8-8,4	-	-
Tampa Bay - Mexique	(Pearce <i>et al.</i> 2004)	1-10	-	-	-	-	-	-	15,0-32,0	-	-	-
Suffolk - Angleterre	(Murrer et Rosberg 1998)	43	-	-	-	-	50,0-57,3	-	-	7,6	-	-
Eau de mer en général	(McCarthy <i>et al.</i> 1993)	-	-	-	<10	-	-	-	-	-	-	-
Valeurs min/max	-	0,05-295	<5-875	0,9-136	0,3 - <10	0,3-6,1	34,9-57,3	21,8 - 41,0	14,5-35,0	7,4-8,5	0,2-1,2	-

Gammes minimale et maximale détectée ; MES : Matières En Suspension ; Chla : concentration en chlorophylle-a ; COD et COT : Carbone Organique Dissous et Total

1.4 L'impact du déballastage

1.4.1 Impacts de l'introduction d'espèces invasives à l'échelle internationale : impact économique, environnemental et risques sur la santé humaine

La fréquence des introductions biologiques augmente de façon exponentielle depuis les années 1800 (Carlton 2001). Ainsi, 3 000 espèces animales ou végétales par jour seraient transportées par les ballasts à travers le monde (National Research Council 1995; 1996).

L'introduction d'espèces potentiellement invasives et/ou toxiques à l'échelle mondiale via les ballasts des navires a des impacts sur l'écologie, l'économie et la santé humaine (Gregg *et al.* 2009). L'introduction d'une espèce peut modifier les réseaux trophiques allant jusqu'à l'extinction d'espèces autochtones (Campbell 2011).

D'après Flagella *et al.* (2007), certaines zones sont plus sensibles que d'autres. Il a été estimé qu'une espèce allochtone était introduite tous les 3,5 mois à San Francisco (USA) et tous les mois en Méditerranée (Streftaris 2005). L'exemple le plus célèbre d'introduction d'espèce invasive est celui de l'introduction de *Dreissena polymorpha* (moule zébrée) originaire d'Asie du sud-est, dans la région des Grands Lacs. Ce bivalve envahit les plages et les infrastructures, colonise les fonds et consomme le phytoplancton, faisant ainsi disparaître les autres consommateurs. 500 millions de dollars sont dépensés par an pour lutter contre ses ravages aux Etats-Unis (Ruiz *et al.* 2001).

Lors d'une étude réalisée sur les eaux de ballast de 94 navires arrivés sur le golf du Saint-Laurent, 61% des espèces phytoplanctoniques sont allochtones (Harvey *et al.* 1999).

Il est difficile de déterminer avec exactitude le vecteur de l'introduction de microalgues, mais suite à des analyses génotypiques, les eaux de ballast semblent être la source de l'introduction de certaines espèces de dinoflagellés (Bolch et de Salas 2007).

Dans les eaux australiennes, un dinoflagellé toxique : *Gymnodinium catenatum* issu des eaux d'Asie du sud-est a été introduit via les ballasts et affecte la production conchylicole par l'accumulation de toxines paralysantes dans les coquillages qui deviennent impropres à la consommation, d'où une perte économique majeure dans ce secteur et dans l'économie côtière en général (Hallegraeff et Bolch 1992; National Research Council 1996 ; La Carbona *et al.* 2010). Le dinoflagellé *Cochlodinium polykrikoides* provoque des blooms dans plusieurs

régions du globe : Japon, Chine, Corée, Porto Rico et Mexico et la fréquence des blooms augmente avec le temps (Kudela *et al.* 2008).

Le Tableau 3 présente quelques exemples de microalgues introduites au niveau mondial probablement via les ballasts des navires ainsi que l'origine géographique probable des microalgues introduites. Sur les côtes maritimes européennes, plus de 1000 espèces aquatiques indigènes ont déjà été recensées (Gollasch 2006). 25 nouvelles espèces introduites dans les eaux européennes ont été enregistrées en 2004 (Méditerranée et Baltique) (Streftaris 2005).

Tableau 3 : Quelques exemples d'introduction de microalgues probablement dues aux ballasts des navires à partir de l'étude de Leppäkoski (2002)

	Espèces	Toxicité	Origine	Zone d'introduction
Diatomées	<i>Coscinodiscus wailesii</i>	-	Océans Pacifique et Indien	Europe
	<i>Odontella sinensis</i>	-	Océans Pacifique	Europe
	<i>Attheya armatus</i>	-	Asie	De la Colombie à l'Orégon et dans le Pacifique
Dinoflagellés	<i>Alexandrium minutum</i>	PSP	Atlantique ou Méditerranée	Norvège, ouest de la Suède, Allemagne, Pays-Bas, Ireland, France
	<i>Alexandrium catenella</i>	PSP	Asie	Sud-Est de l'Espagne, France
	<i>Alexandrium monilatum</i>	*	Atlantique	Mer Noire
	<i>Alexandrium ostenfeldii</i>	PSP	Nord ouest du Danemark	Sud-Est de la Suède
	<i>Gymnodinium aureolum</i> (<i>G. mikioto</i>)	*	Pacifique, Est des USA	Sud et Ouest de la Norvège, ouest de la Suède, Danemark, Allemagne, Belgique, Pays-Bas, Grande Bretagne, Irelande, France, Portugal, Nord de l'Espagne, Sud-Ouest Italie
	<i>Gyrodinium mikioto</i>	-	Amérique Atlantique Nord	Europe
	<i>Gymnodinium breve</i>	NSP	Atlantique Est	Grèce, Espagne
	<i>Gymnodinium catenatum</i>	PSP	Japon	Portugal, Espagne, Italie
	<i>Prorocentrum minimum</i>	?	Atlantique	Mer Baltique
	<i>Prorocentrum redfieldi</i>	-	Allemagne, Pays-Bas	Amérique du Nord
	<i>Pyrodinium bahamense</i>	PSP	Amérique Nord-Ouest	Portugal

PSP : Paralytic Shellfish Poisoning, toxine paralysante ; NSP : Neurotoxic Shellfish Poisoning, neurotoxine ; * provoque la mort des poissons.

Au début des années 80, un dinoflagellé *Dynophysis* est apparu d'abord en Charente Maritime puis dans le bassin d'Arcachon et de Thau. Cette microalgue a gagné toutes les côtes françaises et ses efflorescences induisent parfois la production de toxines diarrhéiques freinant l'activité du secteur conchylicole (Masson *et al.* 2000).

Les bactéries peuvent être aussi introduites *via* le déballastage d'eaux contaminées. Par exemple, *Vibrio cholerae* (souche humaine) a été introduit dans le Golfe du Mexique, puis en Alabama. Aucune épidémie n'a été détectée, mais ce phénomène met en évidence la potentialité de transport des bactéries par les ballasts (Drake *et al.* 2007).

En conclusion, l'introduction d'espèces invasives et/ou toxique est un problème à l'échelle européenne et mondiale.

1.4.2 Étude de cas d'une potentielle invasion de microalgues toxiques au large de Saint-Nazaire : secteur touristique de la baie de la Baule, secteur conchylicole du Croisic et ostréicole de la baie de Bourgneuf.

Le port de Nantes Saint-Nazaire est le quatrième port de France après Le Havre, Rouen et Dunkerque. Environ 34,5 millions de tonnes de marchandises (dont 77% d'hydrocarbures) transitent par ce port (Conseil Général de Loire-Atlantique 2012). La quantité d'eau de ballast déversée sur les côtes près du port de Nantes Saint-Nazaire a été estimée à 2,5 millions de tonnes par an (Masson *et al.* 2000). Par conséquent, l'introduction d'espèce invasive et/ou toxique peut potentiellement être un risque au large des côtes ligériennes.

Dans cette partie, la probabilité d'une invasion de microalgues, issues du déballastage sur l'économie du littoral de la Loire-Atlantique et de la Baie de Bourgneuf sera étudiée. Après la description de l'activité économique sur le littoral atlantique et vendéen, les pertes d'activités liées à une éventuelle pollution biologique induite par l'introduction d'une espèce allochtone invasive et toxique seront estimées.

La fréquence des blooms est variable et dépend principalement des conditions climatiques. Pour notre étude, nous choisirons de travailler sur l'impact économique d'un bloom planctonique provoquant une interdiction de commercialisation des coquillages de trois semaines par an (Le Grel 2011) et son impact sur le tourisme saisonnier. Le but de l'étude étant de définir le scénario le plus impactant, l'exemple de bloom d'une espèce toxique sera choisi pour cette étude.

1.4.2.1 Probabilité d'introduction d'une espèce invasive par les ballasts en fonction de son origine

L'introduction d'espèces invasives dépend de l'origine de l'eau ballastée, du lieu de déballastage et du temps de transport dans les ballasts dans lesquelles les conditions sont défavorables pour les microalgues. Plus le temps de transport dans les ballasts sera long plus les chances de survie du phytoplancton s'amenuisent. Afin d'obtenir et de mettre en évidence les zones les plus concernées par ces invasions, l'équipe de Drake *et al.* (2004), a estimé le taux annuel d'invasion par zone portuaire à partir du nombre de navires accostant au port étudié, du temps de transport et de l'origine des navires. Sachant que la probabilité d'introduction d'une espèce toxique au large des côtes Atlantique est définie par de multiples variables, il ne s'agira pas, dans cette étude, d'aboutir à un chiffre précis mais de dégager un ordre de grandeur. D'après l'étude de Drake *et al.* (2004), l'introduction d'une espèce invasive est directement liée au trafic maritime. Ils ont estimé une probabilité moyenne d'introduction d'organisme par navire à 0,044% environ à partir du trafic maritime et du nombre d'espèces introduites dans la région des Grands Lacs depuis 1900.

1.4.2.2 Définition et estimation des parts de marché des secteurs d'activités liés à la mer

L'importance du littoral et des multiples activités en lien avec le littoral dépendent de la qualité de la mer.

La Loire-Atlantique et la Vendée sont des départements ayant une activité économique en lien direct avec la mer avec des activités comme :

- la conchyliculture et en particulier l'ostréiculture (Le Croisic, La Baie de Bourgneuf, le gisement de coque du Pouliguen)
- la pêche (Le Croisic et La Turballe)

La conchyliculture dans les Pays de la Loire représente un chiffre d'affaires de 53,5 millions d'euros (en 2006) dont 60% sont issus de la production ostréicole (principalement en Baie de Bourgneuf) et 15% de la production de coques et de palourdes (principalement au Croisic) (Glize et Le Roch 2007). 377 entreprises vivent de la conchyliculture en Loire-Atlantique (10% du total en France) ce qui représente 936 emplois (équivalent temps pleins) soit 9% du total en France (Glize et Le Roch 2007). 15 à 20 entreprises transforment les produits de la mer en Loire-Atlantique (Kalaydjian 2003).

Le port de la région ayant la plus forte activité de pêche professionnelle est la Turballe avec 93 millions de chiffre d'affaires en 2008, représentant 23 750 tonnes de poisson (FranceAgriMer 2011).

Ces deux départements ont aussi une forte activité touristique, notamment au niveau de la Baie de La Baule et de la côte vendéenne. Le tourisme a permis de développer les activités économiques suivantes :

- l'hébergement (achat/location de résidences secondaires, hôtels, campings)
- la restauration
- les loisirs comme les activités nautiques, la pêche à pied et en mer.

La part la plus importante en termes de chiffre d'affaires lié au tourisme est imputable à l'hébergement qui peut être de plusieurs types : hôtel, camping, gîte ou maison d'hôte, location saisonnière, etc. Dans les études économiques sur le sujet, seuls les deux types d'hébergement majoritaires sont pris en compte dans l'estimation économique : camping et hôtel. La part des autres types d'hébergement est souvent considérée comme négligeable.

La Loire-Atlantique est le dixième département touristique français en terme de nuitées (hôtels et campings) devancée par la Vendée située au deuxième rang français avec une grande proportion de nuitées en camping (Javello 2004). En Pays de la Loire, le chiffre d'affaires lié au tourisme s'élève à 2,7 milliards d'euros. Avec 58% des nuitées enregistrés en période estivale, le chiffre d'affaires lié au tourisme en Loire-Atlantique s'élève à 1,7 milliards d'euros (www.paysdelaloire.fr).

Avec plus de 20 400 emplois liés directement au tourisme en Loire-Atlantique, le tourisme représente un secteur d'activité significatif dans le département. 2% du PIB départemental est lié au tourisme en Loire-Atlantique soit 559 millions d'euros par an dont 266 millions d'euros sont liés à l'activité touristique du littoral de la Loire-Atlantique (Javello 2004).

Suivant le type d'activité, l'aspect qualitatif de l'eau de mer sera exigée (propreté, qualité de la baignade). La beauté du site ainsi que sa biodiversité sont des arguments forts pour l'attractivité du site. L'économie des zones littorales est donc liée directement à la qualité environnementale du site.

1.4.2.3 Effets d'une pollution biologique sur la zone d'étude

L'introduction d'une microalgue invasive et toxique est à considérer comme une pollution biologique, elle aurait potentiellement pour effet :

- le déséquilibre de l'écosystème voir, à long terme, la disparition des espèces autochtones (concurrence trophique)
- le manque d'attrait du littoral pour les touristes et les habitants (baignade interdite, activités nautiques limitées...)
- la baisse d'activité des secteurs marchands (pêche, pêche à pied, conchyliculture, tourisme)

La préfecture peut décider d'un arrêté préfectoral interdisant la pêche à pied et la commercialisation de coquillage suite au décèlement d'un pathogène ou de toxines. La surveillance de la qualité de l'eau de mer est réalisée en continue par la section santé-environnement de la DDASS. Son rôle est de contrôler la qualité sanitaire des zones de pêche à pied de loisir (<http://pays-de-la-loire.sante.gouv.fr/envir>).

L'introduction d'une espèce toxique peut donc mener à une diminution des activités en lien avec la mer et donc à un manque à gagner principalement pour les secteurs du tourisme et de la pêche et de la conchyliculture.

1.4.2.4 Etude d'impact d'une potentielle invasion biologique sur l'économie de Loire-Atlantique et de la Baie de Bourgneuf

L'introduction et le développement d'une microalgue toxique, provoquant une interdiction de la baignade, de la pêche et/ou de randonnée à proximité des plages, aurait un effet néfaste incontestable sur la fréquentation des plages et de la région littorale en général. En plus d'un manque d'attrait, l'image de la région serait dégradée induisant une baisse de la fréquentation touristique. La région a déjà été confrontée à des pollutions marines, comme en 1999 avec le naufrage de l'Erika. Cette pollution a engendré une diminution du chiffre d'affaires lié au tourisme de 10 à 14% en 2000 (Delache et Erhard-Cassegrain 2001).

Avec l'introduction d'une microalgue toxique, l'effet sur l'économie serait probablement plus insidieux. En général, lors de l'introduction d'une microalgue, l'intensité et la fréquence des efflorescences augmentent progressivement d'année en année. C'est le cas par exemple de *Dinophysis*, qui, introduite en France 1980, formait ponctuellement des blooms en Bretagne et actuellement quasiment tous les ans (avec ou sans production de toxines) (Masson

et al. 2000). Par conséquent, la perte de chiffre d'affaires augmenterait proportionnellement avec la fréquence et l'intensité des blooms planctoniques. Actuellement, aucun moyen n'est connu pour limiter ou éradiquer le développement d'une microalgue allochtone implantée dans une région. La pollution serait donc ponctuelle dans l'année (en fonction de la saison) mais se répéterait au fil des années.

L'impact économique serait donc significatif dans l'hôtellerie classique et de plein air et aurait pour conséquence une diminution progressive du chiffre d'affaires dans ce secteur et dans la restauration et les loisirs en rapport avec l'activité économique du littoral. Cette diminution du chiffre d'affaires est difficile à déterminer car elle est dictée par l'envie des touristes et l'attractivité du lieu qui sont des facteurs très variables et peu quantifiables. Seule la diminution des emplois et du nombre d'entreprises en rapport avec le tourisme serait un indicateur fiable pour évaluer cet impact.

La pêche en mer pourrait aussi être affectée par la prolifération d'une microalgue toxique surtout si celle-ci induit une augmentation de la mortalité du poisson. Les navires de pêches seraient donc contraints de pêcher plus au large induisant une augmentation des coûts liés à la consommation d'hydrocarbures et à l'entretien du navire de pêche. L'évaluation des pertes économique pour la pêche en mer liées à la prolifération d'une microalgue toxique et difficilement quantifiable. Mais le poids de la pêche étant conséquent dans la région, cette introduction potentielle aurait un impact non négligeable.

L'introduction d'une espèce toxique aurait pour impact la fermeture administrative des entreprises conchylicoles jusqu'à ce que les teneurs en toxines soient inférieures à une valeur seuil fixée par la DDRAS. D'après Le Grel (2011), le temps de fermeture d'une entreprise ostréicole en période de bloom a été estimé à trois semaines. Avec une production comprise entre 30 et 60 tonnes d'huîtres par mois en fonction du type d'entreprise concernée, l'estimation des pertes commerciales liées à cette fermeture par entreprise ostréicole, varie d'environ 700 euros en juin à 13 500 euros en décembre (le pic d'activité correspondant aux fêtes de fin d'année) (Castaing 2011; Le Grel 2011).

Le nombre d'entreprises conchylicoles étant estimé à environ 400 dans les Pays de la Loire (Glize et Le Roch 2007), la perte de chiffre d'affaires varierait entre 0,28 et 5,4 millions par épisode de fermeture administrative et pour le littoral de la région des Pays de la Loire, soit une diminution de 0,5 (en juin) à 10% (en décembre) du chiffre d'affaires lié à l'ostréiculture

pour une fermeture de trois semaines par an. Cette diminution paraît faible, mais impacterait un secteur déjà fragilisé par de nombreuses contraintes comme, par exemple, les problèmes de surmortalité des jeunes huîtres (Castaing 2011).

L'introduction d'une microalgue toxique formant des blooms en saison estivale aurait donc un fort impact sur la saison touristique (fermeture des zones de baignades) alors qu'une microalgue proliférant pendant l'automne et l'hiver aurait un impact plus important sur l'activité ostréicole. La saison de prolifération de la microalgue toxique introduite aura donc un impact déterminant sur l'économie locale et l'attractivité du littoral.

L'introduction d'espèce invasive semble donc être un risque à prendre en compte pour la protection de l'économie et de l'environnement du littoral des Pays de la Loire.

1.5 Conclusion partielle

Dans cette première partie du chapitre « étude bibliographique, état des connaissances » deux scénarios ont été choisis à partir de l'étude de la gestion des eaux de ballast sur différents navires afin d'évaluer la faisabilité économique du procédé proposé lors de l'étude : un navire de croisière ($300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) et un méthanier ($4\,800 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) représentant les deux extrêmes de la gamme de débits de ballastage.

L'augmentation des flux de transfert et des volumes des eaux de ballast induit un accroissement de la probabilité de l'introduction d'espèces invasives dans les principaux ports. L'étude de la littérature a permis de mettre en évidence la variabilité locale, saisonnière et géographique des caractéristiques de l'eau de mer naturelle.

Elle a également permis de mettre en évidence que l'introduction d'espèces allochtones et ses conséquences sur l'économie et l'environnement d'une région étaient un problème à l'échelle internationale mais qui pouvait aussi impacter la région littorale des Pays de la Loire.

Pour protéger les littoraux dont l'économie est majoritairement centrée sur les activités en lien avec la mer, l'objectif actuel est de réduire les risques d'invasion biologique. A l'échelle mondiale, des législations se mettent en place afin de limiter cet impact potentiel.

2 Les aspects législatifs et les technologies potentiellement utilisables pour le traitement des eaux de ballast

2.1 Aspects législatifs internationaux pour la gestion et le contrôle des eaux de ballast

2.1.1 Législation Internationale

Les littoraux sont gérés nationalement. L'OMI (Organisation Maritime Internationale) cherche à harmoniser les lois de gestion environnementale maritime au niveau international.

Les buts de cette organisation sont :

- d'améliorer la coopération entre les gouvernements dans le domaine de la réglementation et de résoudre les pratiques relatives aux questions techniques dans la navigation du commerce international
- d'encourager et favoriser l'adoption généralisée de normes les plus strictes possibles en terme de sécurité maritime
- de prévenir et de contrôler la pollution marine
- de traiter des questions administratives et juridiques.

L'OMI est une organisation des Nations Unies composée de spécialistes de nationalités différentes. L'OMI est constituée de différents comités comme le MEPC pour Marine Environment Protection Comitee. Ce comité regroupe plusieurs groupes comme le BWWG pour Ballast Water Working Group dans lequel se trouve le GESAMP Group of Experts on the Scientific Aspect of Marine Environment Protection constitué de 25-30 experts. Le MEPC se regroupe lors de sessions de travail pour élaborer des stratégies de protection de l'environnement maritime par l'adoption de normes internationales. Pour que les conventions de l'OMI soient mises en application, elles doivent être ratifiées par un certain nombre d'états représentant un certain pourcentage de la flotte internationale (variable selon la convention et le sujet).

Historiquement, l'OMI a été créée sous le nom de « Intergouvernemental Maritime Consultative Organisation » en 1948 à Genève. C'est à partir de 1969, après la catastrophe du Torrey Canyon (marée noire) que l' « International Convention Relating to Intervention on the High Seas in case of oil pollution » a été ratifiée par 81 pays représentant 72% du tonnage mondial. Cette catastrophe a fait prendre conscience aux pays de l'importance d'une législation

internationale concernant l'environnement maritime. Dès 1973, une convention internationale pour la prévention de la pollution par les navires, MARPOL (MARine POLLution) a été signée pour lutter contre les pollutions liées aux hydrocarbures. Cette dernière a été modifiée en 1978 pour être étendue aux eaux usées, aux produits chimiques, aux déchets et à la pollution de l'air produits par les navires. A partir de 1982, l'Organisation maritime consultative intergouvernementale (IMCO) devient l'Organisation Maritime Internationale (OMI).

Ce n'est qu'à partir de 1991 qu'apparaissent les premières directives concernant les eaux de ballast dans le « Guidelines to prevent the introduction of unwanted aquatic organisms and pathogens through ship's ballast and sediments ». Celle-ci a été adoptée en 1993. En 2004, l'OMI propose une convention pour le contrôle et la gestion des eaux de ballast et des sédiments des navires.

2.1.1.1 Convention internationale pour le contrôle et la gestion des eaux de ballast et des sédiments des navires (OMI 2004).

L'OMI classe la problématique des eaux de ballast parmi les **quatre menaces principales** pesant sur l'océan (destruction des niches écologiques marines, surexploitation des ressources marines, pollution anthropique terrestre, introduction d'espèces via les ballasts des navires) (Vauzelle 2008).

L'acte final de la conférence sur la convention internationale a été adopté en 2004 pour contrôler et gérer les eaux de ballast et les sédiments des navires (OMI 2004). « Les Etats parties s'engagent à prévenir, atténuer et éliminer le transport d'organismes aquatiques nuisibles et pathogènes par les navires grâce à un contrôle et à des mesures de gestion des eaux de ballast et des sédiments ».

La règle B-1 de cette convention prévoit un plan de gestion des eaux de ballast : « Chaque navire doit avoir à bord et mettre en œuvre un plan de gestion des eaux de ballast » qui doit être approuvé par l'administration. La règle B-2 incite les navires à avoir un registre à bord décrivant les opérations de ballastage, déballastage et traitements effectués.

La règle D-1 de cette convention autorise le renouvellement des eaux de ballast, qui équivaut à un (ou des) déballastage et un (ou des) ballastage(s) en pleine mer. Pour satisfaire la norme D-1, le navire doit renouveler 95% ou trois fois le volume de ses ballasts à 200 miles nautiques des côtes et par 200 m de fond au moins. Si le navire n'est pas en mesure d'effectuer

le renouvellement des eaux de ballast à 200 miles nautiques, il peut être effectué à au moins 50 miles nautiques des côtes et par 200 m de fond.

Progressivement, les armateurs seront amenés à équiper leurs navires de systèmes de traitement des eaux de ballast performants et sûrs. La règle D-2 établit une norme de qualité des eaux à déballaster : les organismes dont la taille minimale est supérieure ou égale à 50 μm doivent avoir une concentration maximale dans les eaux déballastées de 10 organismes viables. m^{-3} . Les organismes dont la taille est comprise entre 10 et 50 μm doivent avoir une concentration maximale dans les eaux déballastées inférieure à 10 organismes viables. mL^{-1} . *Vibrio cholerae* doit avoir une concentration inférieure à 1 UFC. 100mL^{-1} dans les eaux déballastées, *Escherichia coli* doit avoir une concentration inférieure à 250 UFC. 100mL^{-1} et *Enterococcus* doit être inférieur à 100 UFC. 100mL^{-1} (Tableau 4).

La convention prévoit une application progressive de la norme D-2. Dans un premier temps, la norme D-1 ou D-2 pourra être appliquée, puis la norme D-2 deviendra obligatoire et remplacera la norme D-1. La date du changement de norme diffère en fonction des volumes des ballasts (capacité en ballast) du navire et de l'année de construction (Figure 8).

La convention de 2004 entre en vigueur 12 mois après la ratification ou la signature de la convention par 30 pays représentant 35% du tonnage brut mondial des navires de commerce. Si un pays ratifie cette convention après sa mise en vigueur, elle sera mise en application dans le pays trois mois après la date de dépôt (Art.18 de la convention de 2004).

En 2009, la convention n'était ratifiée que par 15,36% du tonnage mondial au lieu de 35%. L'OMI a donc autorisé les navires construits après 2009, dont la capacité en ballast est inférieure à 5 000 m^3 , à choisir la norme D1 ou D2 jusqu'en 2011 (Résolution A.1005(25) novembre 2007). Au 30 juin 2012, seuls 27,95% du tonnage international ont ratifié cette convention, la convention n'est pas encore entrée en vigueur. Comme la convention n'a pas été ratifiée à temps, la résolution A.1005(25) et MEPC.188(60) a reporté les mises en application (Figure 8).

La norme D-3 indique que le système de traitement des eaux de ballast doit être approuvé par l'OMI en accord avec le « Ballast Water Guidelines » de l'OMI.

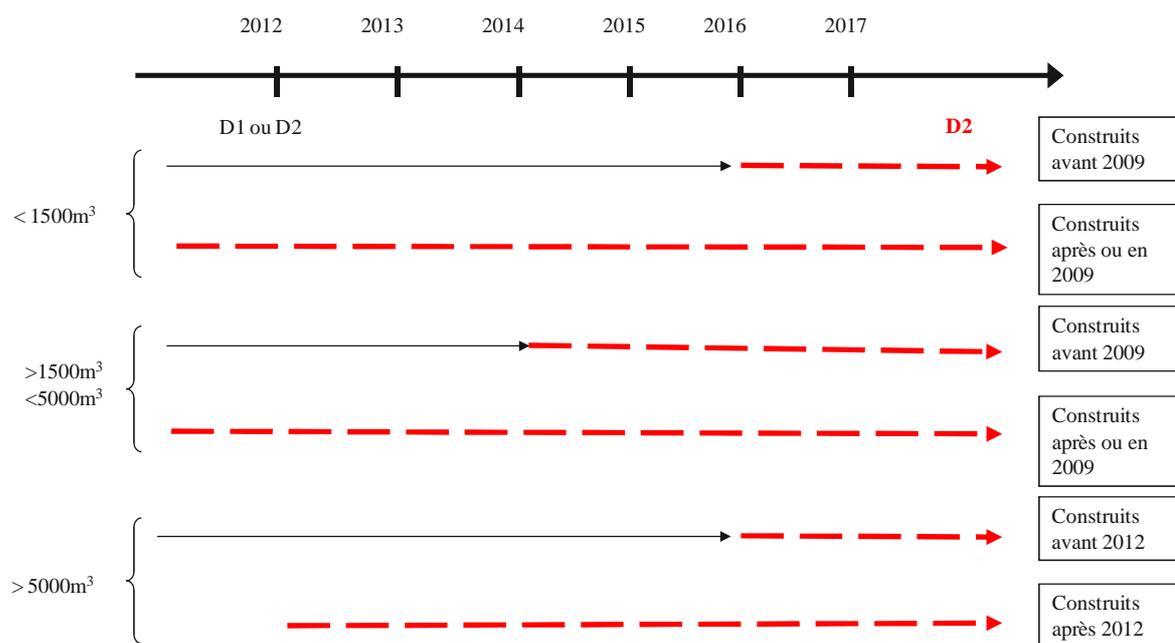


Figure 8 : Application de la norme D2 (en rouge) en fonction de l'année de construction et de la capacité en ballast du navire d'après la résolution A.1005(25) & MEPC.188(60)

D'après le rapport du MEPC51/22 Annexe 2, les systèmes de traitement des eaux de ballast doivent être (règle D-5) :

- sûrs pour l'équipage, les passagers et le navire
- acceptable d'un point de vue environnemental
- compatible avec le navire (design)
- le moins coûteux possible
- efficace sur le plan biologique (séparation, inactivation, lyse cellulaire...)

Les systèmes de traitement des eaux de ballast ne doivent pas avoir d'effets socio-économiques négatifs sur les petites îles ou les pays en développement.

Les systèmes de traitement utilisant des substances dites « actives » doivent obtenir une approbation par l'OMI. Une substance active désigne « une substance ou un organisme, y compris un virus ou un organisme fongique, qui agit de manière générale ou spécifique sur ou contre des organismes aquatiques nuisibles et des agents pathogènes » (OMI 2004). Les systèmes de traitement des eaux de ballast n'utilisant pas de substance active obtiennent

directement la certification type par le gouvernement de l'Etat sous l'autorité duquel le navire est exploité.

2.1.1.2 Approbation basique, finale et type (OMI 2005)

Avant d'être validé par l'OMI, le système de traitement des eaux de ballast doit obtenir trois types de certification :

- Le « Basic Approval » :

Les industriels proposant un système de traitement des eaux de ballast soumettent leur procédé aux membres de l'Administration de l'OMI par dossier. La substance active utilisée par le procédé est soumise à plusieurs tests en laboratoire (laboratoires certifiés par l'OMI) pour déterminer ses propriétés physico-chimiques dans des conditions générales et dans des conditions environnementales différentes (aérobie, anaérobie), et mettre en évidence son impact sur les organismes aquatiques et sur les mammifères. Les analyses permettent de mettre en évidence la bioaccumulation et la persistance de la substance active mais aussi son effet sur les plantes aquatiques, les invertébrés, les poissons et les mammifères. Ces tests sont élaborés à partir de deux eaux de salinité et de turbidité différentes. A partir de ces données un rapport est rédigé par le laboratoire et soumis au MEPC qui valide ou non la conformité des résultats et la caractérisation des risques. Si les analyses sont validées, l'OMI délivre un certificat à la société proposant un procédé utilisant une substance active.

- Le « Final Approval » :

Après obtention du « Basic Approval », l'industriel soumet à nouveau son procédé à l'Organisation. Un groupe technique de l'OMI met en place des essais à l'échelle pilote et à bord d'un navire. Les performances du procédé sur le vivant sont testées à bord pendant six mois. Ainsi, l'impact environnemental du procédé est évalué. Dès lors que le procédé répond aux attentes exigées par les tests, l'Organisation valide le procédé sous forme de certification finale.

- Le « Type Approval » :

Après l'obtention des deux certifications, le procédé doit répondre à la certification type. Il s'agit de faire le bilan des deux certifications. Cette dernière certification est délivrée par le gouvernement de l'Etat d'origine de la société proposant le procédé. Dès lors, le procédé de traitement peut être installé à bord d'un navire.

2.1.1.3 Limites de la convention de 2004

Les 27 pays de l'union européenne n'ont pas tous ratifié la convention car les procédés de traitements étaient encore en cours d'approbation par l'OMI lors la parution de la convention. Il subsiste quelques incertitudes notamment en ce qui concerne l'impact financier et opérationnel du procédé de traitement imposé par la procédure. Le nombre de traitements validés par l'OMI était limité car la procédure de certification est longue. Cette procédure de certification nécessite six mois de test en laboratoire et d'essais à bord (Gollasch *et al.* 2007). De plus, certains pays peuvent ne pas avoir ratifiés la convention de 2004 par protectionnisme envers leur économie en cherchant à minimiser les coûts induits par le transport maritime (Boyer 2008).

Un nouveau groupe de travail a donc été formé pour apporter des réponses à ce problème pendant la conférence de juillet 2009 (MEPC59). Il a été prévu d'accorder le « Basic Approval » à trois traitements et le « Final Approval » à quatre traitements utilisant des substances actives à partir des rapports du GESAMP présentés lors des 8^e et des 9^e rencontres de 2009 (www.imo.org).

D'après Quilez-Badia *et al.* (2008), la Convention de 2004 exige une rétention importante des espèces dont la taille est supérieure à 50 μm mais pas pour les espèces dont la taille est comprise entre 10 et 50 μm , malgré un risque d'invasion biologique identique. En effet, la concentration en kystes de dinoflagellés dans un ballast peut atteindre une concentration de 78 000 kystes. m^{-3} soit 0,078 kystes. mL^{-1} . Si leur taille est supérieure à 50 μm , l'eau de ballast nécessite un traitement permettant la réduction de la concentration initiale de 4 log. Si la taille des kystes est comprise entre 10 et 50 μm , alors l'eau de ballast ne nécessite aucun traitement car la concentration est inférieure à 10 organismes. mL^{-1} (Doblin et Dobbs 2006).

De plus, la norme ne prend pas en compte la rétention, l'inactivation ou la destruction des organismes dont la taille est inférieure à 10 μm . Il existe un nombre d'espèces important incluant des microalgues nuisibles de petite taille pouvant induire des blooms, par exemple *Phaeocystis spp*, *Pfiesteria spp* et *Chrysochromulina spp* (Gollasch *et al.* 2007).

2.1.2 Évolution attendue

Face aux limites des normes internationales, certains pays comme, par exemple, l’Australie et les USA (et plus particulièrement la Californie) ont choisi d’imposer à l’avenir des normes plus strictes aux traitements des eaux de ballast pour restreindre davantage les risques liés au déballastage des (micro)organismes et protéger leurs côtes.

En Australie, l’AQIS : Australian Quarantine and Inspection Service, est un organisme en charge du contrôle de l’inspection des eaux de ballast des navires. Un navire arrivant dans les eaux australiennes est mis en quarantaine pendant 12 à 92 heures. Avant autorisation, un officier de l’AQIS vérifie la concentration en microorganismes dans les ballasts et le registre des eaux de ballast à bord. Si les concentrations prouvent que le navire n’a pas subi de renouvellement des eaux de ballast (norme D-1, OMI), le navire étranger dit « à haut risque » est soit détourné, soit les ballasts sont vidés dans des réservoirs (service portuaire payant) et/ou traités (Tamelander *et al.* 2010).

Tableau 4 : Comparaison des normes de concentration en microorganismes dans les eaux de déballastage pour la législation internationale et américaine

	<i>OMI convention 2004</i>	<i>USCG section 2293</i>
Taille supérieure à 50 µm	<10 organismes viables.m ³	Non détectable
10 µm < microorganismes < 50 µm	<10 organismes viables.mL ⁻¹	<0,01organismes.mL ⁻¹
Bactéries	-	<1 000 UFC.100 mL ⁻¹
Virus	-	<10 000 virus.100 mL ⁻¹
<i>Escherichia coli</i>	<250 UFC.100 mL ⁻¹	<126 UFC.100 mL ⁻¹
<i>Enteroccus</i>	<100 UFC.100mL ⁻¹	<33 UFC.100 mL ⁻¹
<i>Vibrio cholerae</i>	<1 UFC.100 mL ⁻¹	<1 UFC.100mL ⁻¹

Aux Etats-Unis, la législation maritime est régulée par un organisme fédéral : l’USCG pour United States Coast Guard sous l’autorité de l’état et l’EPA pour Environmental Protection Agency. L’USCG a développé le “Ballast Water Discharge Standard Notice of Proposed Rulemaking” publié dans le Registre Fédéral du 28 août 2009. La norme californienne impose le déballastage d’eaux ayant des concentrations en microorganismes plus faibles que la norme de l’OMI (Tableau 4).

En Californie, la loi sera encore plus drastique car le déballastage d'organismes viables quelle que soit la classe de taille sera interdit à partir de 2020 dans les eaux californiennes (Dobroski *et al.* 2007; State Land Commission 2009).

A l'avenir, l'OMI prévoit de rendre plus strictes les normes de la convention 2004 dès que les technologies en seront capables (OMI 2004). Si une technique ou un procédé est plus prometteur, il permettra de réélaborer une règle de qualité supérieure à la règle D-2, qu'elle remplacera alors.

2.2 Renouvellement des eaux de ballast

Pour réduire l'introduction d'espèces invasives par les navires, l'eau de ballast côtière peut être échangée par une eau océanique (de pleine mer), en considérant que les organismes océaniques ne sont pas adaptés à l'environnement littoral (Verling *et al.* 2005).

Deux méthodes sont généralement utilisées pour le renouvellement des eaux de ballast en fonction du type de navire : méthode séquentielle (empty / refill) ou à flux continu (flow through). La méthode séquentielle consiste à vider une paire de ballasts puis les remplir. Cette technique permet un renouvellement plus sûr mais n'est pas réalisable par les navires double coque car les contraintes mécaniques sont importantes. La méthode à flux continu consiste à faire circuler l'eau à l'intérieur des ballasts en pompant l'eau du large par le fond et en évacuant l'eau de ballast côtière par le haut du ballast. Cette méthode n'affecte pas autant la stabilité du navire mais ne permet pas un renouvellement complet du volume.

Le renouvellement des eaux de ballast en pleine mer n'est pas toujours efficace (OMI 2001) et pas toujours possible à effectuer sans provoquer des problèmes de manœuvre et de sécurité à bord des navires (Endresen *et al.* 2004). Les conditions météorologiques et la houle ont une influence sur l'efficacité de l'opération (Rigby et Taylor 2001; Endresen *et al.* 2004).

D'après la revue de Gregg *et al.* (2009), les pourcentages d'organismes évacués varient de 48 à 100% (phytoplancton et zooplancton) avec 93 à 100% du volume d'eau de ballast échangé. L'efficacité du renouvellement des eaux de ballast dépend de l'âge du navire et de sa configuration. D'après Endresen *et al.* en 2004, 30% des navires ne sont pas capables d'effectuer un renouvellement des eaux de ballast en pleine mer en deux jours (ces navires correspondent en général aux plus anciens). Quel que soit le type de navire, le renouvellement

des eaux de ballast n'a pas d'efficacité significative sur l'évacuation des bactéries (Drake *et al.* 2002; Mimura *et al.* 2005).

De plus, le renouvellement des eau de ballast n'est pas souvent effectué en eaux profondes (Ruiz *et al.* 2001; Endresen *et al.* 2004). En effet, 60 à 65% du trafic maritime européen est régional (Whall *et al.* 2002) et 74 à 83% des navires naviguent à moins de 200 miles nautiques des côtes (Endresen *et al.* 2004). D'après la Figure 9, la localisation des principales routes maritimes et les zones à moins de 50 et 200 miles nautiques des côtes mettent en évidence la difficulté de la mise en application de la loi D-1 de renouvellement des eaux de ballast en Europe (David et Gollasch 2008).

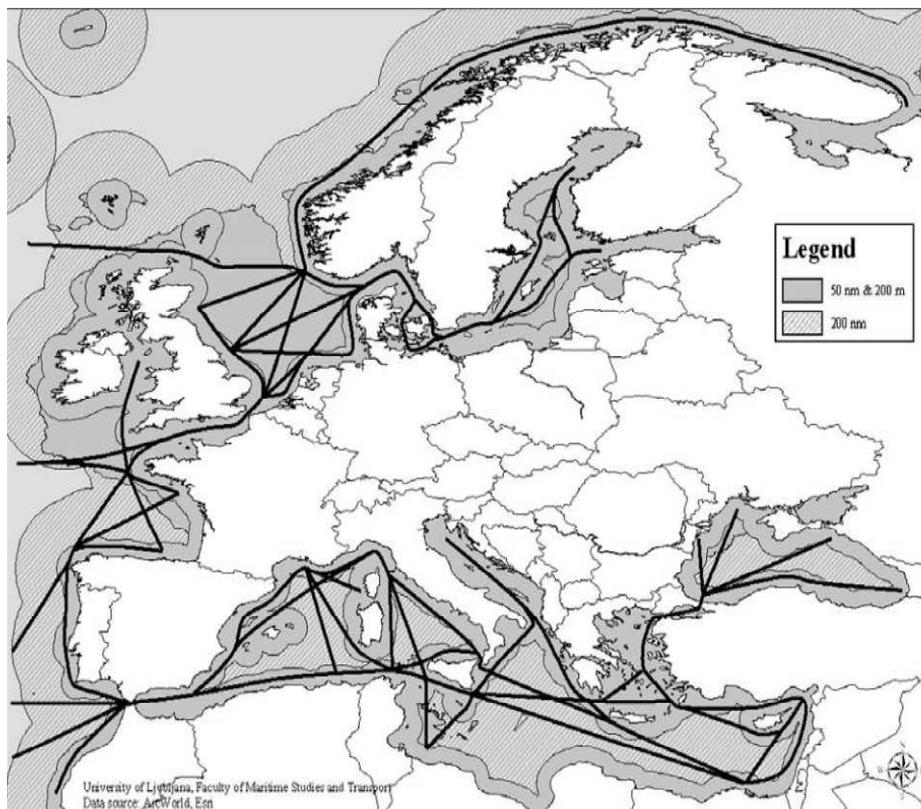


Figure 9 : Mers bordant les pays de l'Union Européenne avec les limites à 50 et 200 miles nautiques en gris foncé et gris clair respectivement (David et Gollasch 2008)

Les lignes noires représentent les principales routes maritimes. Les zones grises foncées et claires correspondent aux zones à moins de 50 et à moins de 200 miles nautiques des côtes respectivement.

Par conséquent, les eaux de ballast doivent être traitées par d'autres méthodes afin de répondre aux normes imposées par l'OMI (OMI 2004). **L'OMI est en faveur d'une harmonisation des lois imposant un système de traitement des eaux de ballast embarqué et non pas présent uniquement à proximité des ports de réception des régions concernées car le traitement des eaux de ballast est un problème qui doit être réglé à l'échelle mondiale (Tsolaki et Diamadopoulou 2010). Dans cette étude, le dimensionnement d'un traitement embarqué sera donc étudié.**

2.3 Synthèse des procédés de traitement des eaux de ballast

Le marché annuel mondial potentiel pour le traitement des eaux de ballast a été estimé à 226 millions de dollars (US) par l'Office Amsterdam Royal Haskoning en 2001 avec 1130 navires par an à équiper et un budget minimal de 200 k\$ (US) par navire (Tjallingii *et al.* 2001). Pour répondre aux nouvelles normes, de nombreux industriels proposent une large gamme de procédés de traitement embarqués.

Beaucoup de ces technologies correspondent à des procédés utilisés pour la potabilisation de l'eau ou le traitement de l'eau à l'échelle industrielle (Gregg *et al.* 2009). Le traitement des eaux de ballast peut être effectué à différents moments (National Research Council 1996; Gregg *et al.* 2009) : pendant le ballastage, pendant le trajet et/ou pendant le déballastage.

Dans la partie suivante, un état de l'art sera réalisé pour mettre en évidence les principales méthodes de traitement des eaux de ballast et les procédés industriels acceptés par l'OMI.

Les procédés industriels utilisés pour le traitement des eaux de ballast peuvent être divisés en trois catégories : les traitements chimiques, physiques et mécaniques.

2.3.1 *Traitements chimiques*

On appelle un traitement chimique tout traitement faisant intervenir un produit chimique ou un procédé permettant de produire un produit chimique dit actif.

Les biocides sont des produits chimiques qui peuvent être divisés en deux groupes :

- les oxydants comme le peroxyde d'hydrogène, le chlore, le dioxyde de chlore, l'acide peracétique, etc.
- les non-oxydants comme le glutaraldéhyde, la ménadione qui interagissent avec le métabolisme, la reproduction des organismes et se dégradent rapidement en composés non toxiques (National Research Council 1996).

Les biocides peuvent détruire ou inactiver un grand nombre d'organismes et leur application est simple (Tsolaki et Diamadopoulos 2010). Le temps de contact et la concentration nécessaire à leur action est variable selon le type de biocide utilisé et selon le type d'organismes (National Research Council 1996). Le chlore est généralement déversé dans les ballasts ou généré par électrolyse pendant le ballastage pour une meilleure répartition. Le chlore est un oxydant puissant. D'après Bolch et Hallegraeff (1993), les kystes de dinoflagellés (*Gymnodinium catenatum*) sont inactivés par le chlore (>500 ppm) après 24h. Le chlore doit être utilisé à de fortes concentrations (entre 486 et 2500 ppm) pour inactiver les organismes résistants comme les kystes de dinoflagellés (Gregg *et al.* 2009). Pour inactiver *Vibrio cholerae*, 800 ppm de chlore pendant 20 min sont nécessaires mais ne sont pas suffisants lorsque le virus est associé à des particules ou à des organismes (McCarthy et Miller 1994).

Le chlore produit par électrolyse permet d'éviter l'achat fréquent, le stockage, le transport et la manutention de grands volumes de produits chimiques. L'électrolyse permet la production de chlore par dissociation du NaCl. Le chlore produit par électrolyse permet l'inactivation ou la mortalité de 72 à 100% du zooplancton, phytoplancton et des bactéries marines à une concentration comprise entre 3 et 15 ppm (Dang *et al.* 2004). De nombreuses sociétés proposent des traitements par électrolyse associée à un prétraitement mécanique : Greenship, HHI Hyundai Heavy Industries, OceanSaver etc... (Tableau 5).

L'inconvénient des oxydants, comme le chlore, est la production de résidus toxiques due à la production de composés halogénés (Cl⁻, Br⁻, I⁻) (National Research Council 1996). La concentration des résidus augmente avec le pH, la température, le temps et la quantité de matière organique. Ces résidus peuvent s'accumuler dans l'environnement (Gregg et Hallegraeff 2007). Le chlore induit aussi des problèmes de corrosion du navire.

L'oxydation par photoionisation (Advanced Oxidation Technology) proposée par la société Alfa Laval (préfiltration à 50 µm) permet de produire des radicaux hydroxyl après passage de l'eau de mer entre deux plaques en titane éclairées par des lampes. Cette

technologie permet l'élimination des organismes supérieurs à 10 µm et d'*E. coli* (Gregg *et al.* 2009).

Acide peroxyacétique

L'acide peroxyacétique est un biocide efficace contre les bactéries, les spores, le phytoplancton et les invertébrés à une concentration de 50 à 400 ppm pendant 2 à 72h. Son efficacité ne diminue pas en présence de matière organique. Ce biocide se décompose progressivement en acide acétique. Le biocide Peraclean Ocean[®] proposé par la société Hamann AG est composé d'acide peroxyacétique capable à une concentration de 100 ppm et avec un temps de contact de 48h d'éliminer *Tetraselmis suecica* une microalgue chlorophycée (Gregg et Hallegraeff 2007). Or, des concentrations de 350 à 700 ppm sont nécessaires pour éliminer les kystes de dinoflagellés (*Gymnodinium catenatum*, *Alexandrium catenella* et *Prorocentrum reticulatum*) (Gregg et Hallegraeff 2007; Gregg *et al.* 2009).

Dioxyde de chlore

Le dioxyde de chlore (ClO₂) permet d'éradiquer les bactéries et les virus plus efficacement que le chlore tout en étant plus respectueux de l'environnement. Une concentration de 25 ppm pendant 2h permet l'élimination des kystes de *Gymnodinium catenatum*, *Alexandrium catenella*, *Protoceratium reticulatum* et *Scrippsiella trochoidea* (Gregg et Hallegraeff 2007). Les générateurs de dioxyde de chlore (Ecochlore[®]) sont en général mis en fonctionnement pendant le ballastage. Une concentration de 5 ppm de dioxyde de chlore permet l'éradication instantanée de la totalité du zooplancton et, au bout de 24h, élimine les bactéries et les virus. La présence de biofilm peut limiter l'action du biocide et diminuer son efficacité (Swanson et Perlich 2006). Le dioxyde de chlore a un coût de fonctionnement estimé à 0,08 \$US.m⁻³ sans induire la corrosion du navire (Lloyd's Register 2010).

Désoxygénation

L'oxygène contenu dans l'eau de ballast est généralement purgé par l'injection d'un gaz inerte (de l'azote généralement). Ce traitement ne permet pas d'éliminer les kystes, les spores et les bactéries anaérobies pendant le transport (National Research Council 1996) et nécessite un temps d'anoxie assez longue pour qu'elle soit efficace.

Ozone

L’ozone est un gaz instable produit par des générateurs pendant le ballastage. Ce gaz se décompose rapidement en oxygène. Le traitement par ozone induit la production d’oxydants (ex : dérivés du brome) qui persistent au cours du temps. Ils peuvent être nocifs à faible concentration pour l’environnement et peuvent aussi accélérer la corrosion du navire (National Research Council 1996; Gregg *et al.* 2009).

2.3.2 Traitements physiques et mécaniques

Les traitements de séparation comprennent la filtration et le traitement par hydrocyclone. Ces traitements sont en général effectués pendant le ballastage comme traitement préliminaire (Gregg *et al.* 2009; Tsolaki et Diamadopoulos 2010) et sont efficaces pour limiter l’accumulation des sédiments dans les ballasts et pour retenir les macro- et certains micro-organismes de grande taille.

Filtration

La filtration est le mode de traitement le plus utilisé pour le traitement des eaux de ballast (chapitre 1 – partie 2.3.3) (Gregg *et al.* 2009; Tsolaki et Diamadopoulos 2010). Pour le traitement des eaux de ballast, les filtres les plus employés sont les tamis autonettoyants, les filtres disques et les médias filtrants (crumb rubber and packed bed).

La filtration sur tamis autonettoyant permet la rétention de 88 à 92% des particules avec un seuil de coupure de 25, 40 et 50 μm (Parsons et Harkins 2000; 2002). Généralement, les seuils de coupures de 25 et 50 μm ont été choisis pour le traitement des eaux de ballastage et pour retenir la majorité du phytoplancton et du zooplancton respectivement. D’après l’étude de Cangelosi *et al.* (2007), la filtration avec un tamis autonettoyant de 25 μm permet la rétention de 99% des dinoflagellés et de 81% du microzooplancton. La filtration sur filtre autonettoyant de 25 μm et 50 μm permet la rétention de 37,5% et 8,3% du phytoplancton respectivement (Parsons et Harkins 2000; Cangelosi *et al.* 2007). La filtration à 25 et 50 μm permet de diminuer les concentrations en bactéries associées aux plus grosses particules mais ne permet pas de retenir les bactéries en suspension ou liées à des particules inférieures au seuil de coupure. La filtration sur média filtrant de 500 μm (gomme) ne permet pas de retenir plus de 70% du phytoplancton (Tang *et al.* 2006). Par conséquent, la filtration seule ne permet pas de répondre aux normes de déballastage imposées par l’OMI (OMI 2004).

Le rétrolavage des tamis induit une perte de flux net compris entre 5 et 22% selon le seuil de coupure utilisé et la qualité de la charge filtrée (Gregg *et al.* 2009). Le flux de filtrat peut diminuer jusqu'à 60% lors de la filtration sur tamis de 25 μm (Parsons et Harkins 2000).

Hydrocyclone

Le traitement par hydrocyclone requiert moins de pression de fonctionnement que les filtres à tamis. Il permet de séparer par la force centrifuge dans un cylindre à extrémité conique, les particules les plus denses contenues dans l'eau de mer. D'après l'étude de Tsolaki et Diamadopoulos (2010), son efficacité n'est que de 30% pour le zooplancton, quasiment nulle pour le phytoplancton et nulle pour les bactéries et les virus. D'après l'étude de Jelmert (1999), l'efficacité d'élimination des microalgues par hydrocyclone varie de 10 à 30% pour : *Prorocentrum minutum* (dinoflagellé 10-15 μm), *Tetraselmis* (10-15 μm) et est nulle pour les deux bactéries marines (dont la taille est comprise entre 0,2 et 1 μm). Le traitement par hydrocyclone d'une eau de mer reconstituée contenant 400 mg.L^{-1} de sédiments (sédiments prélevés dans un étier) et 2.10^8 cellules.L^{-1} de microalgues (*Skeletonema costatum*) a fait l'objet d'une étude réalisée au laboratoire. A un débit d'alimentation de $1 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$, l'efficacité du traitement était inférieure à 30%. L'efficacité de l'hydrocyclone pour la séparation des microalgues de l'eau de mer, observée au laboratoire correspond aux mêmes gammes d'efficacité que celles décrites dans la littérature.

Le traitement par hydrocyclone a l'avantage de nécessiter peu de maintenance, de produire des débits constants importants et permet néanmoins de réduire les concentrations en sédiments, mais ne permet pas d'éliminer les organismes dont la densité est proche de celle de l'eau ou de taille inférieure à 50-100 μm (Gregg *et al.* 2009).

Il est à noter que des améliorations ont été apportées aux conceptions des hydrocyclones afin de les rendre plus performants en termes de rétention des organismes. La société Greenship Ltd. propose un traitement des eaux de ballast par hydrocyclone qui permettrait d'éliminer la totalité des particules supérieures à 20 μm mais nécessite l'utilisation de plusieurs hydrocyclones placés en série (MEPC 57).

Avec un coût d'investissement et de fonctionnement proche (inférieur à 0,1 et 0,4 $\text{\$US.m}^{-3}$ d'eau traitée d'après Rigby *et al.* (2001)), la filtration semble donc globalement plus intéressante que le traitement par hydrocyclone car les rétentions en filtration sont supérieures.

Traitement UV

Les radiations UV, fréquemment utilisées pour le traitement tertiaire, permettent d'inactiver les bactéries ou les virus par réaction photochimique avec l'ADN ou l'ARN, sans production de résidus chimiques. L'efficacité de cette technologie dépend du type de microorganismes présents (taille, pigmentation et morphologie). Par exemple, certaines microalgues comme *Chlorella autotrophica* et *Chaetoceros calcitrans* peuvent survivre au traitement UV contrairement à *Phaeocystis globosa* (Martinez *et al.* 2012). Cette technologie ne permet pas d'inactiver les kystes de Dinoflagellés (National Research Council 1996; Gregg *et al.* 2009). L'efficacité du traitement dépend aussi de la turbidité de l'eau de mer. En effet, dans des conditions de turbidité élevée, les bactéries sont protégées des rayons UV par les particules présentes dans l'eau de mer (Hess-Erga *et al.* 2008). Les traitements UV sont en général effectués pendant le ballastage et le déballastage afin de diminuer la concentration en microorganismes.

Traitement thermique

L'augmentation de la température dans les ballasts permet d'inactiver les microorganismes. Les traitements thermiques peuvent être effectués de différentes manières soit en utilisant la chaleur produite par le moteur (dans ce cas, l'eau de ballast circule dans un circuit de refroidissement du moteur), soit en utilisant un bouilleur à bord du navire. Cette technique a l'avantage de ne pas générer de sous-produits (Rigby et Taylor 1993). D'après Bolch *et al.* (1993), une température de 40 à 45°C pendant 39 à 90s permet de détruire les kystes de *Gymnodinium catenatum* et d'*Alexandrium tamarens*. Une augmentation de la température aura pour effet une diminution du temps de chauffe nécessaire à l'inactivation des microorganismes. Les températures généralement appliquées sont comprises entre 35 et 45°C et ne sont pas suffisantes pour détruire les bactéries et les virus. Pour détruire *E. coli* et *V. cholerae*, une température de 55 à 75°C doit être atteinte (Rigby *et al.* 2004). Le coût du traitement thermique est estimé à 0,056 \$US.m⁻³ (recyclage de la chaleur 35-40°C) et jusqu'à 0,17 \$US.m⁻³ (bouilleur 5-80°C) en incluant le coût d'investissement (Rigby et Taylor 1993; Rigby *et al.* 2004; Quilez-Badia *et al.* 2008). Si le navire se trouve dans des eaux froides, le coût du traitement sera plus élevé car il faudra plus d'énergie pour atteindre la température souhaitée. Le déballastage de grands volumes d'eau chaude peut avoir des conséquences environnementales non négligeables, l'eau de mer doit donc être refroidie avant déballastage. A l'inverse, les microorganismes présents dans les zones tropicales par exemple sont adaptées

aux températures de 30°C ou plus, le traitement thermique peut ne pas être efficace (à 35-45°C) (National Research Council 1996).

Les traitements par microondes permettent aussi d'élever la température dans les ballasts. Une température de 69-89°C pendant 100 à 200s permet d'inactiver *Artemia salina* (zooplancton) et *Nannochloropsis oculata* (phytoplancton)(Boldor *et al.* 2008). Le coût du traitement thermique par microondes (2,55 \$US.m⁻³) est largement supérieur à celui des traitements thermiques conventionnels mais son efficacité pour l'inactivation des microorganismes est supérieure (Gregg *et al.* 2009). Or, les variations thermiques peuvent induire des contraintes sur la structure du navire.

Ultrasons

Les ultrasons sont généralement utilisés en traitement secondaire. Ce traitement permet l'inactivation en 20s de 40% du phytoplancton (*Dunaliella tertiolecta*) et de 60 à 100% du zooplancton (*Artemia salina*) en fonction du stade de croissance (adulte, larve, kyste) (Gavand *et al.* 2007). Les débits de traitement sont généralement compris entre 200 et 400 L.h⁻¹ avec une efficacité variable en fonction du type d'organismes.

Electrocution (ou plasma)

Le traitement par électrocution consiste à faire passer un courant électrique de 15 à 45 kV pendant 1µs dans l'eau afin de détruire les microorganismes. Cette technologie n'est pas très développée pour le traitement des eaux de ballast car elle est énergivore (National Research Council 1996).

Cavitation

La cavitation est un phénomène caractérisé par la formation de bulles de gaz dans des zones de dépression. La cavitation permet la destruction physique des organismes due aux contraintes de cisaillement, et peut aussi améliorer le mélange des biocides lors du traitement des eaux de ballastage.

Traitement par coagulation/floculation et séparation magnétique

Ce traitement, principalement développé par la société Hitachi, consiste à effectuer une coagulation et une floculation de l'eau de mer en ajoutant de l'hydroxyde de fer (Fe₃O₄) qui permet l'agrégation des microorganismes. Les floes contenant du fer sont séparés de l'eau par

des disques rotatifs aimantés puis l'eau de mer est ensuite filtrée. Les résidus issus du traitement (flocs) sont stockés à bord.

Ce traitement permet la rétention du zooplancton, phytoplancton mais aussi des bactéries et des sédiments (Hayashi *et al.* 2004). Les organismes dont la taille est supérieure à 10 μm sont retenus en totalité et les concentrations en *E. coli* sont inférieures à celles imposées par l'OMI (MEPC 57). Cette technologie présente deux inconvénients majeurs :

- des traces d'aluminium sont présentes dans les eaux traitées (0,08 mg.L^{-1})
- l'installation de traitement magnétique est peu compacte pour les navires de grande taille (20 et 100 m^2 sont nécessaires pour les débits de traitement de 200 et 2 000 $\text{m}^3.\text{h}^{-1}$ respectivement) (Lloyd's Register 2010).

2.3.3 Revue des procédés de traitement validée par l'OMI

D'après l'OMI, le traitement doit être en mesure de :

- éliminer ou d'inactiver les organismes vivants,
- être sûr pour le navire et son équipage (être efficace pendant la manœuvre),
- être bon marché,
- nécessiter une consommation énergétique et un encombrement minimum,
- respecter l'environnement.

Pour répondre à la norme D-2 (OMI 2004), 2 à 4 procédés sont généralement couplés suivant le schéma présenté Figure 10.

Le Tableau 5 présente les différents procédés de traitement des eaux de ballast ayant obtenus l'approbation finale par l'OMI en 2011 (OMI 2011a). Les traitements proposés ont pour but de minimiser et prévenir l'introduction d'espèces nuisibles par les ballasts, mais pas de retenir ou d'inactiver à 100% les microorganismes (Tsolaki et Diamadopoulos 2010).

Tableau 5 : Synthèse bibliographique des traitements des eaux de ballast validés par l'OMI lors du rapport de l'OMI (OMI 2011b)

<i>Société</i>	<i>Nom du procédé</i>	<i>Pays</i>	<i>Type de traitement</i>	<i>Approbation</i>
21st century Shipbuilding Ltd.	ARA Ballast	Corée	Filtration + UV + plasma	F-2010 (MEPC 61)
Alfa Laval	Pure Ballast System	Suède- Allemagne	Filtration (50 µm - autonettoyant) + oxydation par photoionisation (radicaux hydroxyl)	F-2007 (MEPC56) T-2008
Ecochlor Inc.	BallastSafe + Ecochlor BWT System	USA/ Allemagne	Filtration (40 µm) + Biocide (dioxyde de chlore)	F-2010 (MEPC 61)
Greenship Ltd.	SEDINOX (Sedimentor + Termanox)	Pays-Bas	Hydrocyclone + électrolyse	F-2009 (MEPC 59)
Hamann AG	SEDNA System Peraclean	Allemagne	Hydrocyclone + filtration (40 µm) + biocide (acide peracétique)	F-2008 (MEPC57) T-2008
HHI Hyundai Heavy Industries	HHI BWMS (HiBallast)	Corée	Filtration + électrolyse	Final 2010 (MEPC 60)
Hitachi Plant Technologies Ltd.	ClearBallast - Hitachi BW Purification System	Japon	Coagulation /floculation Fe ₃ O ₄ + Séparation magnétique + Filtration	F-2009 (MEPC 59) T-2010
Japan Assoc. of Marine Safety	Special Pipe Hybrid BWMS	Japon	Cavitation + Ozone	F-2010 (MEPC 61)
JFE Engineering Corp.	JFE BWMS	Japon	Filtration (50 µm) + Biocide (NaOCl) + Venturi	F-2010 (MEPC 60) T-2011
NK Company Ltd.	NK-O3 BWTS	Corée	Ozone	F-2009 (MEPC 59) T-2009
OceanSaver BWMS	OceanSaver	Norvège	Filtration + électrolyse + cavitation + saturation en azote	F-2008 (MEPC 58) T-2011
Panasia Co.Ltd.	GloEn-Patrol - BWM	Corée	Filtration + UV	F-2010 (MEPEC 60) T-2009
Qingdao Headway Technologies Co., Ltd.	Ocean Guard BWMS	Norvège	Filtration + électrolyse + ultrason	F-2010 (MEPC 61)
Qingdao Sunrui Corrosion and Fouling Control Company	BalClor BWMS	Chine	Filtration + électrolyse	F-2010 (MEPC 61) T-2011
Resource Ballast Technologies Ltd.	Resource Ballast Technologies System	Afrique du Sud	Filtration + cavitation + ozone + NaOCl	F-2010 (MEPC 60) T-2011
RWO Marine Water Technology	CleanBallast	Allemagne	Filtration (disques 50 µm) + électrolyse	F-2009 (MEPC 59)
Severn Trent De Nora	BalPure	USA	Electrolyse	F- 2010 (MEPC 61)
Techcross Ltd.	Electro-Cleen System (ECS 300X)	Corée	Oxydation électrochimique + agent neutralisant (thiosulfate de sodium)	F-2008 (MEPC 58) T-2008

F- 20xx ou T- 20xx correspondent à la date de validation de l'approbation finale ou type ; Ballast Water Management ou Treatment System (BWMS ou BWTS)

Tableau 6 : Synthèse de l'efficacité de rétention ou d'élimination des organismes par différents procédés conventionnels de traitement des eaux de ballast d'après Dobroski *et al.* (2009)

Manufacturer	> 50 µm		10 - 50 µm		< 10 µm (bacteria)		<i>E. coli</i>		Enterococci		<i>V. cholerae</i>	
	IMO	CA	IMO	CA	IMO	CA ^{1,2}	IMO	CA	IMO	CA	IMO	CA
Alfa Laval	Y	Y	Y	Y	NA	N	Y	Y	Y	Y	Y ^a	Y ^a
ATG Willand					NA							
Ecochlor	Y	Y	Y	Y	NA	Y	Y	Y	Unknown		Y	Y
EcologiQ					NA							
Electrichlor					NA							
ETI			Y	N	NA	N						
Ferrate Treatment Tech.	Unknown				NA		Y	N	Y	N	Y	Y
Greenship	Y	Y	Y	Y	NA	Y	Y	Y	Y	Y		
Hamann Evonik Degussa	Y	Y	Y	Y	NA	Y	Y	Y	Y	Y		
Hi Tech Marine	Unknown		Unknown		NA							
Hitachi	Y	Y	Y	Y	NA		Y	Y				
Hyde Marine	Y	Y	Unknown		NA	N	Y	Y	Y ^a	Y ^a		
JFE Engineering Corp.					NA							
MARENCO	Y	Y	Y	N	NA	Y						
Maritime Solutions Inc.					NA							
MH Systems	Unknown				NA						Unknown	
Mitsubishi Heavy Ind.					NA							
Mitsui Engineering	Y	N	Y	Unknown	NA	Unknown	Unknown		Unknown		Unknown	
NEI	Y	Y	Y	Unknown	NA	N	Y	Y	Y	Y	Y	Y
NK-03					NA							
Nutech 03 Inc.	Y	Y	Y	N	NA	Y	Y ^a	Y ^a				
OceanSaver	Y	Y	Y	Y	NA	Y	Y	Y	Y	Y	Y ^a	Y ^a
OptiMarin	Y	Y	Y	Y	NA	Y	Y	Y	Y	Y	Y ^a	Y ^a
Panasia Co.					NA							
Resource Ballast Tech.					NA							
RWO Marine Water Tech.	Y ^a	Y ^a	Y ^a	Y ^a	NA		Y	Y	Y	Y		
SeaKleen (Hyde)	Y	Y	Y	Y	NA	Unknown	Y	Y	Y ^a	Y ^a		
Severn Trent DeNora	Y	Y	Y	Y	NA	Y						
Techcross Inc.	Y	Y	Y	Y	NA		Y	Y	Y	Y	Y ^a	Y ^a
Toagosei Group					NA							

IMO (Organisation Maritime Internationale) : Convention de 2004 ; CA (Californie) : Section 2293 ; Y : le procédé répond à la norme ; N : le procédé ne répond pas à la norme ; N/A : pas de réponse disponible

2.4 Conclusion et limites des technologies face aux exigences de la législation

Le renouvellement des eaux de ballast ne permettant pas de répondre aux normes, les études de recherche et de développement portent principalement sur l'étude des technologies de traitement des eaux de ballast. Les principaux modes de traitement possèdent des avantages et des inconvénients qui sont synthétisés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Avantages et inconvénients des principaux modes de traitement des eaux de ballast (Gregg *et al.* 2009).

Traitement	Avantages	Inconvénients
Biocides et générateurs de biocides	Coût d'investissement et consommation énergétique faibles Générateur de biocides : pas de stockage de produits chimiques à bord. Efficace pour détruire ou inactiver les organismes, sûr et adapté à la manœuvre.	Coût élevé des produits chimiques Stockage des produits chimiques à bord (problème de place et de sécurité) Disponibilité des produits chimiques au port ? Durée de vie des substances actives (impact environnemental) Générateurs : énergivores
De-oxygénation (par injection de gaz)	Pas d'impact environnemental si l'eau est ré-oxygénée avant déballastage	Par addition d'agents réducteurs : pas efficace Pas efficace sur les microorganismes adaptés aux faibles concentrations en oxygène (bactéries anaérobies). Nécessite plusieurs jours avant d'éliminer les microorganismes.
Ozone	Absence de stockage de produits chimiques Faible concentration de l'ozone nécessaire à l'inactivation des bactéries	Production de composés toxiques qui persistent dans le temps et sont nuisibles pour l'environnement à de faibles concentrations
Traitement UV	Traitement efficace contre les bactéries	La turbidité de l'eau induit une diminution de son efficacité. Nécessite un prétraitement.
Traitement thermique	Recyclage de l'énergie à bord du navire : peu coûteuse et pratique)	Pas d'élimination des pathogènes (bactéries et virus) Problème de sécurité si la température est trop importante (intégrité de la coque) Micro-ondes : coûteux et énergivore
Cavitation	Respect de l'environnement Augmente l'efficacité du traitement UV	Coût de fonctionnement et d'investissement élevés Limité par le débit de ballastage. Impossible sur les courts trajets (temps insuffisant)
Ultrason		Problème de sécurité (intégrité de la coque)
Séparation magnétique	Technologie prometteuse en terme de rétention des microorganismes	Encombrant Devenir des déchets (les floccs retenus par la séparation doivent être stockés et traités au port)
Filtration / hydrocyclone	Respectueux de l'environnement Coût d'investissement raisonnable	Rétention incomplète des microorganismes Turbidité importante dans le filtrat (problème pour post-traitement UV)

Les technologies de séparation mécaniques (filtration/hydrocyclone) permettent de réduire la concentration en microorganismes dans les ballasts mais ne sont pas en mesure de répondre à la norme D-2 sans l'association avec un traitement chimique et ou physique. En effet, la filtration n'est pas assez fine pour retenir certains dinoflagellés, les bactéries et les virus, mais permet néanmoins de diminuer la turbidité, rendant alors les post-traitements par biocides, électrolytiques ou UV plus efficaces. La multiplication du nombre de procédés de traitement utilisés induit une diminution de la compacité des installations.

Les procédés couplés de traitement des eaux de ballast validés par l'OMI sont susceptibles de répondre à la norme D-2 de la convention sur le traitement des eaux de ballast d'après Gregg *et al.* 2009, même si les recherches continuent pour améliorer l'efficacité des procédés et en particulier l'inactivation ou la destruction des kystes de Dinoflagellés.

A partir de 2020, le déballastage d'espèces allochtones sera interdit sur les côtes californiennes (Dobroski *et al.* 2007; State Land Commission 2009) et dans les années à venir, les normes internationales concernant la rétention des micro-organismes seront plus strictes (OMI 2004).

Actuellement, aucune option de traitement ne permet l'inactivation de tous les organismes, tout en étant respectueux de l'environnement, bon marché, sûr et utilisable à bord (Gregg et Hallegraeff 2007).

Face aux limites des procédés de traitement des eaux de ballast commercialisés et au regard des futures normes, les membranes pourraient répondre, au moins en partie, à la problématique de rétention totale des microorganismes.

3 Le traitement de l'eau de mer par ultrafiltration et microfiltration à fibres creuses

3.1 Intérêt de l'étude de la microfiltration et/ou l'ultrafiltration pour le traitement des eaux de ballast.

Une filtration membranaire (micro ou ultrafiltration) en amont du ballastage permettrait de retenir tous les kystes de Dinoflagellés, les bactéries et une partie de la turbidité (Figure 11) permettant alors de remplir les ballasts avec une eau dépourvue de microorganismes.

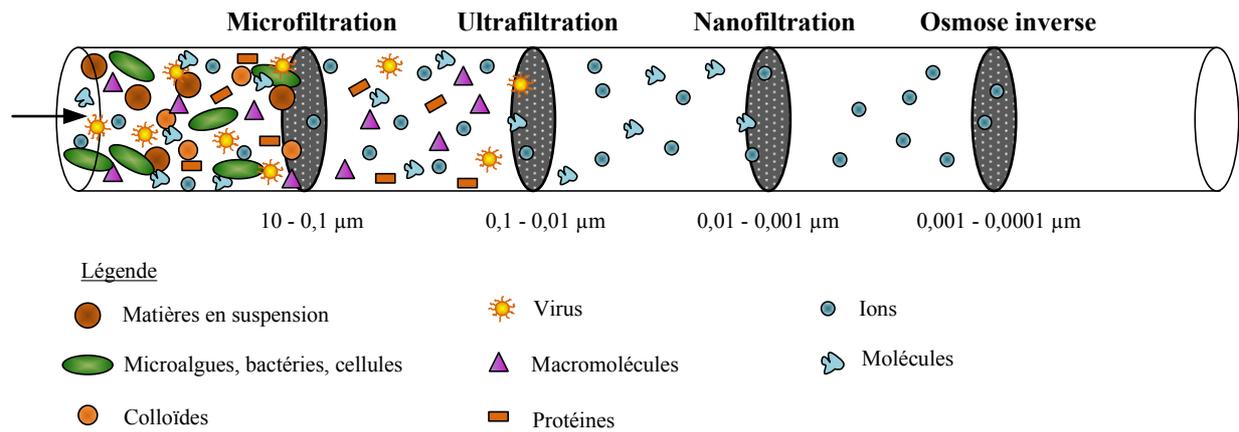


Figure 11 : Schéma des rétentions des membranes de micro-, ultra-, nano-filtration et osmose inverse

Les procédés membranaires pourraient au moins répondre au critère de rétention des microorganismes tout en étant respectueux de l'environnement. Quelques brevets proposant le traitement des eaux de ballast par procédés membranaires ont déjà été déposés. Honda *et al.* (2007) proposent de traiter l'eau de ballast ayant une turbidité de 1 à 100 NTU à l'aide de membrane de microfiltration immergée, pendant le ballastage. Chesner *et al.* (2003) sont à l'origine d'un concept de microfiltration (0,1 μm) sur membrane à fibres creuses immergées embarquée sur une barge.

Les coûts des membranes ne cessent de baisser depuis une dizaine d'année avec l'augmentation du nombre d'installations de micro- et d'ultrafiltration (Pearce 2010). L'accroissement progressive de l'utilisation des membranes à fibres creuses à l'échelle industrielle aussi bien pour des problématiques de traitement des eaux usées que pour le prétraitement de l'eau de mer (Pearce 2007b) pourrait encore diminuer le coût de ce type de traitement dans les années à venir.

Dans la partie suivante, nous verrons que les procédés membranaires sont utilisés à petite échelle comme à très grande échelle (3.3) et que la gamme des débits de ballastage étudiée est comprise dans celle des débits de l'ultrafiltration et de la microfiltration de l'eau de mer à l'échelle industrielle.

Le traitement des eaux de ballast doit pouvoir produire de grande quantité d'eau de mer traitée pour éviter un déséquilibre du navire. Les débits de ballastage/déballastage étudiés sont de 300 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ pour le navire de croisière et 4800 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ pour le méthanier.

L'objectif de la recherche bibliographique suivante est de mettre en évidence la faisabilité du traitement de l'eau de mer à grande échelle par procédés membranaires (ultrafiltration et microfiltration). Cette étude a pour but de choisir les modes de filtration, les débits de traitement et de rétrolavages, les matériaux, et les seuils de coupures des membranes à partir des conditions opératoires de la microfiltration et de l'ultrafiltration de l'eau de mer à l'échelle industrielle.

3.2 Application des procédés membranaires pour la filtration de l'eau de mer

L'eau de mer est dessalée pour produire de l'eau potable par traitements thermiques (multi-flash ou multi effect) ou osmose inverse (OI). Un prétraitement est nécessaire pour protéger les membranes d'osmose inverse du colmatage minéral, organique ou bactérien. Il permet de diminuer la turbidité, éliminer les traces d'hydrocarbures et le phytoplancton, et de réduire le pouvoir colmatant de l'eau (Gaid et Treal 2007).

Les prétraitements utilisés classiquement avant osmose inverse sont la coagulation/floculation suivies de filtrations sur filtres à sable et/ou sur filtres à cartouche (Bonnelye *et al.* 2004; Voutchkov 2010b). Par exemple, la plus grande installation de dessalement de l'eau de mer utilisant l'OI est Ashkelon en Israël. Elle produit $320\,000\text{ m}^3\cdot\text{j}^{-1}$ d'eau potable en prétraitant l'eau de mer par des procédés conventionnels de coagulation/floculation (FeCl_3 , H_2SO_4 , NaOCl), et par filtration (filtres à sable et à cartouche) (Sauvet-Goichon 2007). Ces traitements chimiques n'offrent pas une qualité de traitement constante au court du temps (Chua *et al.* 2003). Ceci a pour conséquence la production d'une eau prétraitée dont l'indice de colmatage peut parfois dépasser le seuil autorisé par les membranes d'osmose inverse, entraînant une diminution brutale du flux de perméat et une augmentation du temps de maintenance (Lorain *et al.* 2007). Par ailleurs, ces installations de prétraitement sont très peu compactes. Pour répondre à ces problématiques, la microfiltration et l'ultrafiltration sont de plus en plus utilisées en remplacement des procédés conventionnels (Voutchkov 2010b).

Le prétraitement de l'eau de mer avant osmose inverse par filtration membranaire est apparu dans le début des années 2000 (Maletzko et Inchaurredo 2009). L'ultrafiltration et la microfiltration sont de plus en plus utilisées en tant que prétraitement de l'osmose inverse car elles sont une alternative intéressante aux procédés classiques. En effet, ce système offre

l'avantage d'être plus compact (Van Hoof *et al.* 2001; Xu *et al.* 2008). Le projet de remplacement des prétraitements conventionnels par des membranes d'ultrafiltration fibres creuses dans l'installation de Barcelone (Espagne) dont la capacité est de 200 000 m³.j⁻¹, permettrait d'économiser une surface de 27 000 m² (Gasia *et al.* 2009).

L'ultrafiltration et la microfiltration sont capables de retenir en un seul et unique étage de filtration, toutes les matières en suspension et les microorganismes de l'eau de mer (Lorain *et al.* 2007). Elles permettent de délivrer une qualité de l'eau traitée beaucoup plus constante dans le temps (Zhang *et al.* 2006) quelle que soit la qualité de la charge en amont (Xu *et al.* 2008). Elles permettent donc d'assurer un indice de colmatage plus stable et inférieur au seuil de tolérance des membranes d'osmose inverse.

Le coût de remplacement des membranes est compensé par la diminution des volumes de produits chimiques utilisés. L'ultrafiltration ou la microfiltration en remplacement des prétraitements conventionnels n'augmente donc pas le coût total associé au prétraitement qui est estimé à 17% du coût total de la production d'eau osmosée (Knops *et al.* 2007).

Une étude bibliographique sur les installations de prétraitement avant osmose inverse pour le dessalement de l'eau de mer a été menée afin d'évaluer les capacités de traitement ainsi que les caractéristiques des installations utilisées à l'échelle industrielle.

3.3 Ultrafiltration et la microfiltration de l'eau de mer à l'échelle industrielle

3.3.1 Exemple d'installation de filtration à l'échelle industrielle : débit de traitement

A l'échelle industrielle, la capacité et le nombre des installations d'utilisation et de microfiltration et de l'ultrafiltration pour le prétraitement avant dessalement de l'eau de mer par osmose inverse ne cessent d'augmenter avec la demande en eau douce (Figure 12).

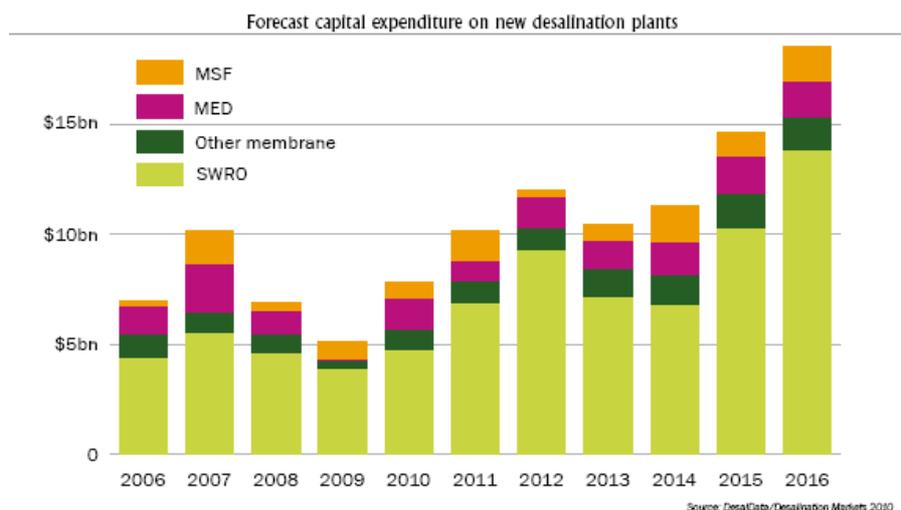


Figure 12 : Prévisions des investissements pour la construction d'usine de dessalement de l'eau de mer à l'échelle mondiale (GWI 2010)

SWRO : Seawater Reverse Osmosis ; MSF et MED : distillation (multistage flash et multi effect desalination) ;
\$Xbn : X milliards de dollars

Tableau 8 : Exemples d'installations de microfiltration et d'ultrafiltration pour le dessalement de l'eau de mer avant osmose inverse.

Localisation	Type et configuration du système de prétraitement	Capacité de l'installation ($m^3 \cdot j^{-1}$)		Flux de perméat ($L \cdot h^{-1} \cdot m^2$)	Références
		OI	UF /MF		
Yu-Huan, Chine	UF – SUB (Zenon)	34 500	76 800	30-50	(Voutchkov 2010b; a)
Perth, Australie	UF – PDO (Memcor)	144 000	360 000	-	(D&WR 2009; GWI 2012)
Chypre	UF- PDO (Dow)	20 000	-	60	(Gasia-Bruch <i>et al.</i> 2011)
Algérie	UF – PDO (Hyflux)	200 000	450 000	50-70	(Hyflux 2008; Global Water Intelligence 2012)
Californie, USA	MF – PDO (Pall)	-	75 000	-	(GWI 2009)
Kindasa, Arabie Saoudite	UF – PDI (Hydranautics)	90 000	-	75-100	(Bartels <i>et al.</i> 2006; Voutchkov 2010b)
Hamriyah, EAU	UF – PDI (Hydranautics)	91 000	114 000	-	(Codemo <i>et al.</i> 2009)
Torrevaldaliga, Italie	UF – PDI (Inge)	8 700	-	-	(Krüger 2009)
Dalian, Chine	UF – PDI (Inge)	36 500	-	-	(Gebhart 2009)
Palm Jumeirah, EAU	UF – PDI (Pentair)	64 000	184 000	60-80	(Knops et Horvath 2009; Voutchkov 2010b)
Colakoglu, Turquie	UF – PDI (Pentair)	67 000	-	50-60	(Knops <i>et al.</i> 2009; Voutchkov 2010b)

EAU : Emirats Arabes Unis ; PDI, PDO : Pressure Driven Inside, Outside ; UF : Ultrafiltration ; MF : Microfiltration ; OI : Osmose Inverse.

Plusieurs sociétés proposent des membranes à fibres creuses de microfiltration ou d'ultrafiltration pour le traitement avant osmose inverse. La Figure 13 présente la station de dessalement de Kindasa en Arabie Saoudite équipée de modules Hydranautics.



Figure 13 : UF-racks de l'unité de dessalement de Kindasa en Arabie Saoudite (Bartels *et al.* 2006).

La capacité des installations d'ultrafiltration et de microfiltration varie de quelques mètres cubes par jours à plus de 450 000 m³.j⁻¹ (Tableau 8). A petite échelle, on trouve des installations dont la capacité de traitement peut être nettement inférieure à celles exposées précédemment. En effet, certaines stations de dessalement de l'eau de mer situées à Oman produisent 50 à 1000 m³.j⁻¹ d'eau osmosée (Ahmed *et al.* 2001).

Avec des capacités de traitement allant jusqu'à 450 000 m³.j⁻¹ (=18 700 m³.h⁻¹) d'eau de mer ultrafiltrée, cette étude prouve que la technologie membranaire est adaptable à grande échelle, voire à très grande échelle. Dans le cadre de cette thèse, les deux débits de ballastage étudiés pour le traitement des eaux de ballast (300 et 4 800 m³.h⁻¹) entrent dans la gamme de débit existant à l'échelle industrielle pour la microfiltration et l'ultrafiltration de l'eau de mer. Par conséquent, la microfiltration et l'ultrafiltration pourraient potentiellement être adaptées au traitement des eaux de ballast.

3.3.2 Filtration frontale et tangentielle

Le flux de perméat (J_p) correspond au débit de perméat produit par unité de surface membranaire. La PTM ou pression transmembranaire correspond, en filtration frontale, à la différence de pression de part et d'autre de la membrane c'est-à-dire la différence entre la pression d'alimentation et la pression en sortie perméat.

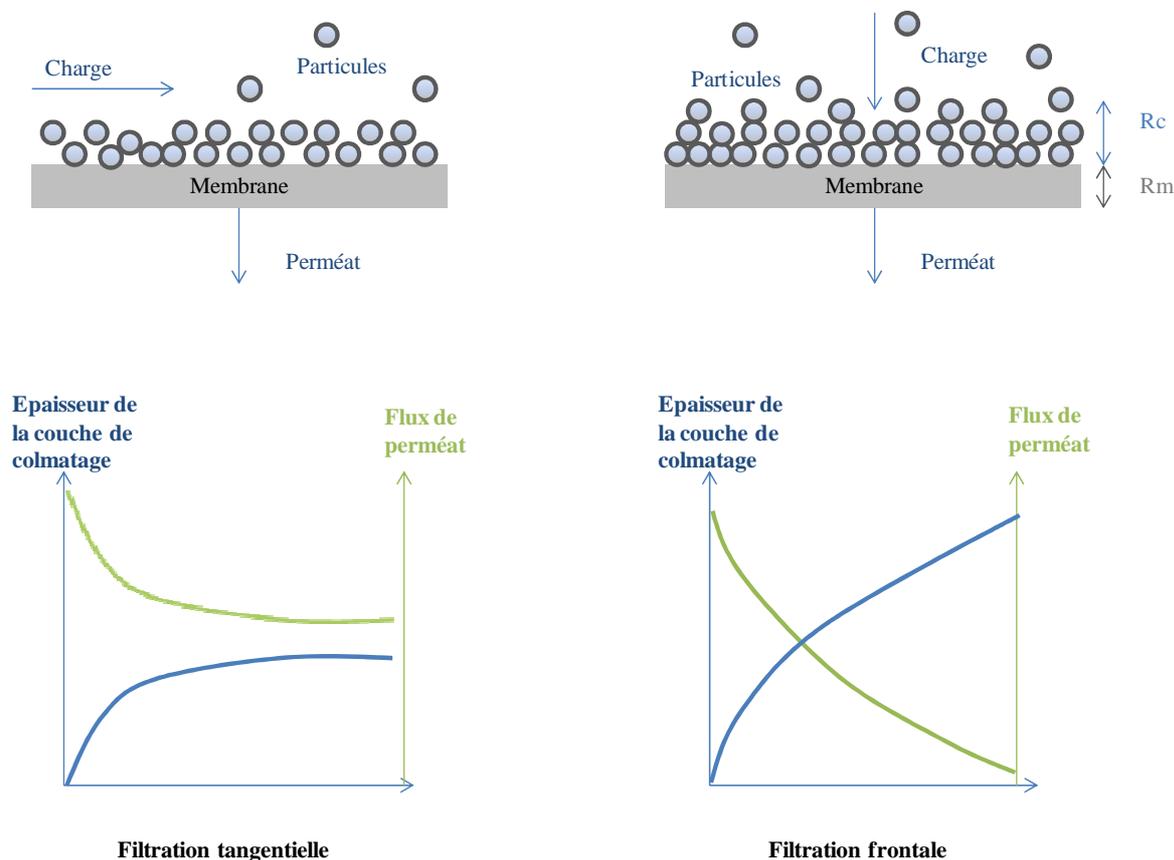


Figure 14 : Schéma de principe de la filtration frontale et tangentielle

Par définition, il existe deux types de filtration sur membranes à fibres creuses (Figure 14). En filtration frontale, l'eau à traiter est dirigée perpendiculairement à la surface de la membrane. Les particules en suspension dans la charge sont retenues par la membrane, leur accumulation induit une diminution du flux de perméat (ou de la pression) lorsqu'une pression constante (ou un flux de perméat constant) est appliquée. Pour limiter l'accumulation de matière déposée sur la membrane, des rétrolavages séquentiels (inversement au sens de filtration) sont programmés (Pearce 2007b). A l'inverse, en filtration tangentielle, l'eau à traiter arrive tangentiellement à la surface de la membrane et une partie du volume est

recyclée dans la charge. Le balayage tangentiel érode la couche de matières déposées et induit donc une stabilisation du flux (ou de la pression) à pression (ou à flux) constante (Cheryan 1998).

L'eau de mer est prétraitée par microfiltration ou ultrafiltration avant osmose inverse pour le dessalement de l'eau de mer, majoritairement sur des membranes à fibres creuses (Tableau 8 ; Figure 17) en frontal avec la programmation de phase de rétrolavage. Par conséquent, il a été choisi d'étudier la filtration sur membranes à fibres creuses en frontal pour le traitement des eaux de ballast.

3.3.3 Mode de filtration

A l'échelle industrielle, la microfiltration ou l'ultrafiltration de l'eau de mer sont effectuées à flux de perméat constant afin d'alimenter en continu le module d'osmose inverse pour le dessalement de l'eau de mer (Heijman *et al.* 2005; Voutchkov 2010b).

La microfiltration et l'ultrafiltration à flux constant sont automatisables et leur mise en œuvre est simple. Dans le cadre de cette thèse, la microfiltration et l'ultrafiltration à flux constant ont été choisies pour le traitement des eaux de ballast car le débit doit être régulier pour assurer la stabilité du navire lors des manœuvres de ballastage et de déballastage.

Deux modes de filtration sont proposées pour le prétraitement de l'eau de mer avant osmose inverse : la filtration sous pression et la filtration par aspiration. Lors de la filtration sous pression, les fibres sont maintenues dans des modules. La filtration sous pression peut être conduite de l'intérieur vers l'extérieur (Pressure Driven Inside - PDI) ou de l'extérieur vers l'intérieur des fibres (Pressure Driven Outside - PDO) (Figure 15).

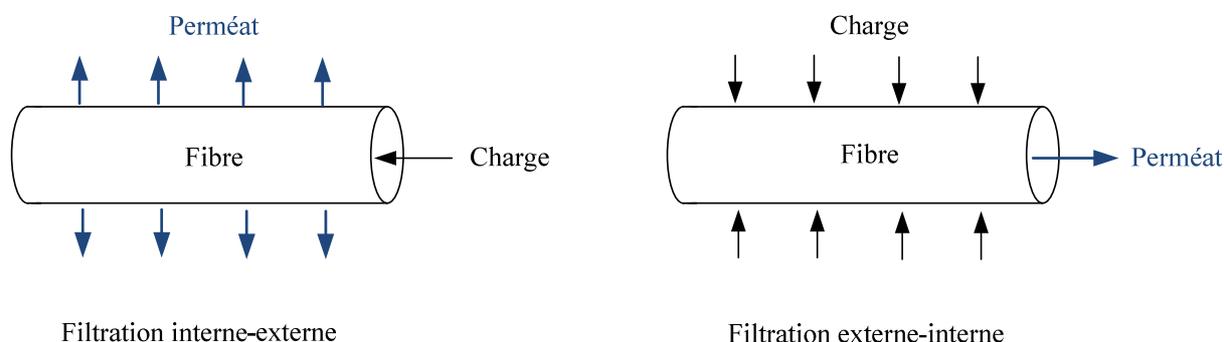


Figure 15 : Schéma de principe de la filtration interne-externe et externe-interne

Dans le cas de la filtration par aspiration, les fibres creuses sont libres (non empotées dans des modules) et immergées dans un bac : on parlera alors de membranes immergées. La filtration s'effectue de l'extérieur vers l'intérieur des fibres (Submerged - SUB) (Pearce 2007b; Voutchkov 2010b). Les membranes Zeeweed1000 de Zenon, sont constituées de plusieurs cassettes contenant 96 modules immergées dans un réservoir (Figure 16).

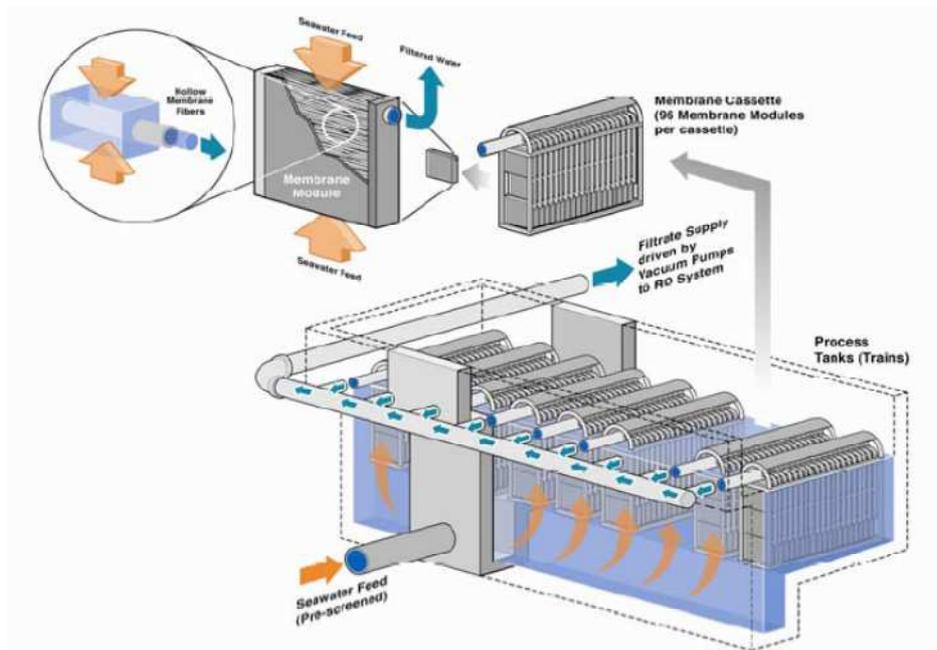


Figure 16 : Installation d'ultrafiltration ZeWeed1000 (San Diego regional water quality control board 2009; Voutchkov 2010b)

D'après Pearce (Pearce 2007b), les parts de marché de la microfiltration et de l'ultrafiltration pour le traitement des eaux usées ou la potabilisation de l'eau sont représentées à hauteur de 30% par la filtration interne-externe, 40% par la filtration externe-interne sous pression et 30% par la filtration externe-interne sur membranes immergées. La Figure 17 représente les parts de marché des neuf principales sociétés qui proposent des procédés de microfiltration ou ultrafiltration pour le prétraitement de l'eau de mer.

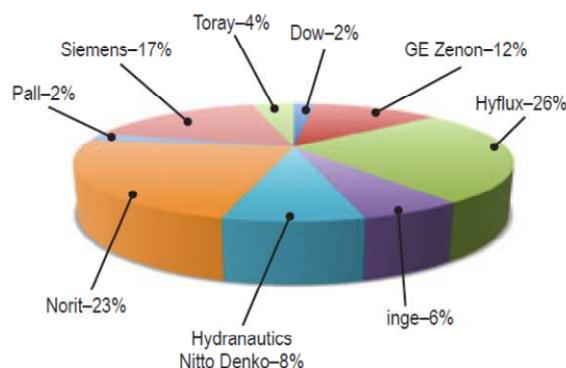


Figure 17 : Fournisseurs de membrane de MF/UF pour le prétraitement du dessalement de l'eau de mer par OI. Pourcentage de capacité des installations existantes ou en projet en 2010 (Pankratz 2010).

D'après Pankratz en 2010, la capacité des installations de microfiltration et ultrafiltration de l'eau de mer était représentée à :

- 37% par le mode interne-externe (pression) pour les sociétés Pentair (Norit), Hydranautics et Inge.
- 51% par le mode externe-interne (pression) pour les sociétés PALL, Siemens, Toray, Dow et Hyflux
- 12% par le mode externe-interne (aspiration) pour la société GE Zenon

Les membranes Pentair X-Flow SEAGUARD sont les leaders sur le marché de la filtration interne-externe. D'après la Figure 17, 23% de la capacité totale des installations de dessalement d'eau de mer en 2010 prétraitent l'eau de mer avec des membranes Pentair X-Flow.

Ces résultats sont à prendre avec précaution car le marché est en pleine expansion et les marchés évoluent rapidement car de plus en plus de pays investissent dans ces technologies. En effet, d'après Casana (2012), le mode interne-externe représente 54% de la capacité des installations de prétraitement membranaire avant dessalement de l'eau de mer, contre 46% pour le mode externe-interne.

Les avantages et les inconvénients de chaque mode de filtration sont présentés dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Avantages et inconvénients des modes de filtration frontale sur membrane à fibres creuses (Pearce 2007b).

Mode de filtration	Avantages	Inconvénients
PDI	Faible volume mort (faible consommation de produit chimique lors du nettoyage) Possibilité de passer en mode tangentiel en cas de forte concentration en MES.	Obstruction des fibres due au faible diamètre des fibres
PDO	Résistant aux concentrations importantes en MES	Zones mortes dans le module (diminution de la surface membranaire) Bullage pendant le rétrolavage qui induit un surcoût énergétique
SUB	Résistant aux concentrations importantes en MES (jusqu'à plusieurs g/L dans les bioréacteurs) Faible consommation énergétique	Faible débit de perméat, donc moins compact Bullage induit un surcoût énergétique Nécessite d'être immergées dans un réservoir pour le nettoyage (solution peu compacte à bord d'un navire)

PDI (Pressure Driven Inside) : filtration interne-externe sous pression ; PDO (Pressure Driven Outside) : filtration externe-interne sous pression ; SUB (Submerged) : membrane immergée

Pour protéger les membranes de microfiltration et d'ultrafiltration une préfiltration de 100 à 500 μm est préconisée selon le fabricant et ce, quel que soit le mode de filtration (Bonnelye *et al.* 2004; Norris 2008).

La micro- et l'ultrafiltration sous pression sont plus utilisées à l'échelle industrielle que les membranes immergées. Avec une consommation énergétique 10 à 30% inférieure, la microfiltration et l'ultrafiltration de l'eau de mer avec des membranes à fibres creuses immergées semblent plus économique que les filtrations sous pression. Lorsque la température est inférieure à 15°C, la viscosité de l'eau est trop importante, la micro- ou ultrafiltration par membranes immergées n'est plus adaptée. En effet, avec des membranes immergées, une pression transmembranaire de 1 bar correspondant au vide absolu ne peut être dépassée (Voutchkov 2010a). Afin d'assurer une capacité de production donnée, les surfaces

membranaires seront augmentées. Cette technologie est donc moins compacte et elle nécessite la présence d'un bac dans lequel les fibres sont immergées.

Le positionnement des membranes immergées dans les ballasts pour un traitement pendant le déballastage est difficilement envisageable car leur configuration complexe induit beaucoup de zones mortes. De plus, au cours du traitement, le niveau d'eau baisserait dans les ballasts, seule une partie des fibres resteraient immergées, rendant le traitement beaucoup plus délicat. Le devenir des boues seraient aussi une problématique supplémentaire à gérer pour éviter d'introduire de nouvelles espèces dans le port de réception. Ce mode de traitement ne sera donc pas retenu pour cette étude.

Le choix du mode de filtration n'a pas été aisé car les deux modes de filtration sous pression peuvent être intéressants pour la filtration de l'eau de mer. Le choix de l'utilisation de la filtration interne-externe sous pression a été étudié car il présente l'avantage de pouvoir être utilisé en tangentiel lorsque les concentrations dans l'eau de mer augmentent, permettant une sécurité non négligeable. De plus, la filtration interne-externe permet d'éviter un coût énergétique supplémentaire induit par la nécessité d'appliquer un bullage lors de la filtration externe-interne. Le volume mort de l'installation étant légèrement plus faible, les consommations en produits chimiques lors des nettoyages devraient être probablement plus faibles. La filtration externe-interne n'est pourtant pas dénuée d'intérêt, notamment en cas de fortes concentrations en sédiments dans l'eau de mer. Le mode de traitement externe-interne sous pression pourrait être comparé à celui choisi pour cette étude lors de la complexification de l'eau de mer.

La plupart des modules sont verticaux, à l'exception des modules Pentair X-Flow qui peuvent être placés horizontalement et en série comme les modules d'osmose inverse (Figure 19). Au centre de ces modules, se trouve un tube collecteur de perméat autour duquel sont placés des paquets de membranes à fibres creuses en Polyethersulfone (PES) séparées par des segments (Figure 18).

Comme les modules d'ultrafiltration et de microfiltration ont généralement une position verticale, nous avons choisi de tester des modules verticaux pour le traitement de l'eau de mer à ballaster.

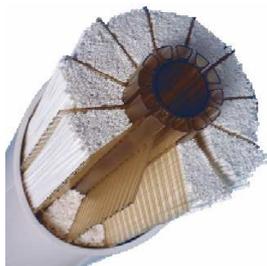


Figure 18 : Membrane SEAGUARD (www.x-flow.com/)



Figure 19 : Modules SEAGUARD installés à Palm Jumeirah (Knops et Horvath, 2009)

3.3.4 Matériaux

A l'échelle industrielle, les membranes de filtration interne-externe sont majoritairement en Polyethersulfone (PES) et les membranes de filtration externe-interne sont en Polyfluorure de vinylidène (PVDF) (Tableau 10) (Maletzko et Inchaurredo 2009). Nous avons préféré choisir les membranes organiques plutôt que les membranes céramiques pour des raisons de compacité et de poids.

Tableau 10 : Caractéristiques des membranes utilisées à l'échelle industrielle (Pearce 2007b; c; d)

<i>Mode de filtration</i>	<i>Société</i>	<i>Membrane</i>	<i>Seuil de coupure</i>	<i>Matériau</i>
PDI Interne-externe	Pentair X-Flow	SEAGUARD	100 kDa	PES
	Inge	Dizzer	150 kDa	PES
	Hydranautics	HydraCap	150 kDa	PES
PDO Externe-interne sous pression	Hyflux	Kristal®	150-200 kDa	PES ou PVDF
	Siemens	Memcor	0,02 µm	PVDF
	Toray	HFU	150 kDa	PVDF
	Dow	Dow-UF	0,03 µm	PVDF
	Pall	Microza	0,1 µm	PVDF
SUB Externe-interne immergé	GE Zenon	Zeeweed	0,02 µm	PVDF

Les membranes Hyflux peuvent être en PES ou en PVDF et sont utilisées en filtration externe-interne sous pression. Plus fréquemment, les membranes à fibres creuses en PVDF sont utilisées en mode externe-interne pour le prétraitement de l'eau de mer avant osmose inverse.

Le matériau PES a pour avantage d'être plus hydrophile que le PVDF. Le PES est plus hydrophile que le Polysulfone (PS) et est donc moins sensible au colmatage (Pearce 2007c; Maletzko et Inchaurredo 2009). Le PVDF est utilisé en filtration externe-interne car sa plus grande élasticité lui permet une meilleure résistance mécanique. En effet, en filtration externe-interne, un bullage est appliqué lors des rétrolavages, la membrane doit donc être flexible pour ne pas être endommagée. Le PVDF a aussi une sensibilité moins forte au chlore (Vial et Doussau 2003; Pearce 2007b; d; Casana 2012).

Le port de Batam en Indonésie a une installation de production d'eau par osmose inverse de $80 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ équipée d'un prétraitement par ultrafiltration frontale en mode externe-interne. L'installation est constituée de trois modules Ultra-flow suivis de six modules d'osmose inverse. Les membranes Ultra-flow sont en fibres creuses en Polyacrylonitrile (PAN) (Ultra-Flow 2007).

Le matériau PAN n'est pas un matériau membranaire fréquemment utilisé à l'échelle industrielle pour le prétraitement de l'eau de mer avant OI mais d'après Rossi *et al.* (Rossi *et al.* 2004), les membranes PAN 50kDa permettent d'ultrafiltrer une suspension microalgale concentrée (récolte) avec un colmatage limité. Les membranes PAN sont généralement hydrophiles, et nécessitent une fréquence de nettoyage moins élevée car elles sont moins susceptibles de se colmater lors de la filtration de l'eau (eaux usées ou potabilisation de l'eau) (Pearce 2007d).

Par conséquent, les trois matériaux PES, PVDF et PAN ont été sélectionnés et utilisés pour la filtration de l'eau de mer lors de cette étude.

3.3.5 *Seuil de coupure*

Les membranes de microfiltration et d'ultrafiltration sont des membranes semi-perméables. Leur seuil de coupure est exprimé en μm pour la microfiltration et en kilo Dalton (kDa) pour l'ultrafiltration. En microfiltration, le seuil de coupure correspond au diamètre de pore que l'on exprime en micron. En ultrafiltration, il correspond à la masse molaire minimale

d'une macromolécule retenue à 90% par la membrane dans des conditions de pression et de température normalisées. D'après le Tableau 10, la gamme des seuils de coupure utilisés pour la filtration de l'eau de mer est comprise entre 0,02 μm (ultrafiltration) et 0,1 μm (microfiltration). Le seuil de coupure de 0,1 μm peut être considéré comme appartenant aussi bien à la microfiltration et qu'à l'ultrafiltration car il constitue une limite entre les deux types de filtration. Dans cette étude, la filtration à 0,1 μm sera considérée comme étant de la microfiltration.

Les membranes proposées par la société Pall, sont des membranes en PVDF dont la structure est monobloc, c'est-à-dire que toute l'épaisseur de la fibre à le même seuil de coupure (contrairement aux membranes asymétriques ayant une peau dont le seuil de coupure désiré repose sur une structure plus poreuse servant de support). Cette structure leur permet d'avoir une durée de vie plus importante que les membranes asymétriques qui peuvent être endommagées plus rapidement par érosion.

La plupart des membranes à fibres creuses sont constituées d'un seul capillaire, à l'exception des modules Dizzer 5000 constituées de fibres multicanaux (Figure 20) en PES contenues dans des cartouches verticales. Les fibres multicanaux sont plus résistantes (moins sensibles aux contraintes mécaniques) et plus compactes que les fibres creuses asymétriques et constituées d'un seul capillaire.

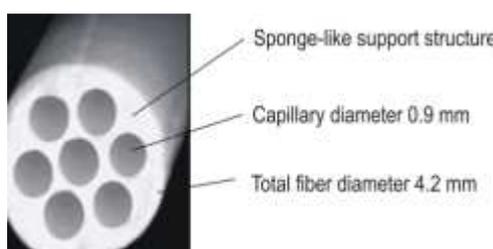


Figure 20 : Membrane Dizzer 5000 - fibres multicanaux

L'ultrafiltration tend à être majoritairement utilisée pour le prétraitement avant osmose inverse, car, étant plus sélective que les membranes de microfiltration, les membranes d'ultrafiltration permettent une meilleure rétention de la matière organique, des virus et des sédiments afin de diminuer le pouvoir colmatant de l'eau et protéger les membranes d'osmose inverse lors du dessalement de l'eau de mer (Voutchkov 2010a).

L'étude sur les membranes d'ultrafiltration en prétraitement de l'osmose inverse a permis de conclure que le seuil de coupure caractéristique de la majorité des installations étudiées est de 100-150 kDa (soit une taille de pore de 0,02 μm environ). L'ultrafiltration sur membrane fibres creuses 100 kDa en frontal et à débit de perméat constant offrirait une qualité de traitement qui pourrait donc potentiellement répondre aux normes imposant la non détection des organismes viables dans les eaux déballastées. Sachant qu'en 2020, aucun organisme viable ne devra être détecté dans les eaux déballastées en Californie (Dobroski 2009; State Land Commission 2009), ce seuil de coupure (150 kDa) a été choisi pour l'application.

Les colloïdes, contenus dans l'eau de mer, sédimentent dans les ballasts. Cette sédimentation induit un curage fréquent et onéreux des citernes à ballast. L'ultrafiltration est utilisée à grande échelle pour diminuer le pouvoir colmatant de l'eau de mer avant osmose inverse. L'ultrafiltration permet donc non seulement de retenir les microorganismes mais aussi d'abaisser la charge en colloïdes. Par conséquent, les membranes d'ultrafiltration pourraient potentiellement limiter la concentration en sédiment entrant dans les ballasts. Deux membranes d'ultrafiltration avec un seuil de coupure de 50 et 150 kDa ont été testées dans la partie expérimentale de cette thèse.

Seule la rétention des microorganismes est indispensable pour pouvoir répondre aux futures normes. Une membrane de microfiltration à 0,1 μm sera testée de façon à retenir le zoo, le phytoplancton, les bactéries et une partie des virus.

En s'appuyant sur les conclusions dégagées par la littérature, la microfiltration et l'ultrafiltration de l'eau de mer reconstituée (eau de ballastage) ont été effectuées en filtration frontale à flux de perméat constant et en mode interne-externe sous pression. Trois membranes correspondantes à des membranes utilisées pour la filtration de l'eau de mer ou de suspension microalgale ont été testées : PAN 50 kDa, PES 150 kDa et PVDF 0,1 μm .

3.4 Conditions opératoires et performances des membranes de microfiltration et d'ultrafiltration lors des essais pilote

3.4.1 *Conditions de filtration en mode interne-externe et de rétrolavage*

Quelques publications abordent l'ultrafiltration ou la microfiltration en mode frontal sur membranes à fibres creuses pour le dessalement de l'eau de mer à l'échelle semi-industrielle et industrielle. La revue bibliographique est consignée dans le Tableau 11. Les gammes de flux et de durées de filtration et de rétrolavage pour la filtration de l'eau de mer ont été synthétisées dans le Tableau 12.

La majorité des membranes à filtration interne-externe testées à l'échelle pilote ont un seuil de coupure autour de 100 kDa et sont en PES. Cependant, des essais ont été réalisés sur des membranes en acétate de cellulose de la société Aquasource (Teuler *et al.* 1999; Brehant *et al.* 2002) (Tableau 11). Les pressions mises en œuvre sont de l'ordre de 0,1 à 1 bar suivant les essais. La durée d'un cycle de filtration est généralement comprise entre 15 minutes et quelques heures, et varie en fonction de la qualité de l'eau de mer. Les flux de perméat sont compris entre 60 et 150 L.h⁻¹.m⁻² pour une eau de mer contenant jusqu'à 2.10⁴ cellules par litre (Brehant *et al.* 2002).

Le choix a été fait dans cette étude de tester les trois membranes sélectionnées précédemment à un flux de perméat de 100 L.h⁻¹.m⁻². Ce flux de perméat correspond à une réalité industrielle et fait partie d'une moyenne haute par rapport aux flux de perméat imposés à l'échelle industrielle pour tester à la fois les membranes d'ultrafiltration et la membrane de microfiltration.

Tableau 11 : Étude bibliographique des installations pilote lors des différentes études concernant la préfiltration de l'eau de mer par ultrafiltration en mode interne-externe

Source bibliographique	Caractéristiques de l'eau filtrée ou localisation	Type de membrane	Seuil de coupure	Filtration (par cycle)		Rétrolavage (par cycle)	
				Flux (LMH)	Durée de filtration (min)	Flux (LMH)	Durée de rétrolavage (s)
(Glucina <i>et al.</i> 1998)	-	Aquasource UF cellulose	100 kDa	60	30	-	20
(Jezowska <i>et al.</i> 2009)	200UFC/L chlorophylle < 0,2 µg/L TDS = 40 g/L	PES	UF	60-80-100	20-30	90/150/ 200	30-70
(Heijman <i>et al.</i> 2005)	Delft Channel water	PES X-Flow	150-200 kDa	50-100-150	30	250	quelques s
(Murrer et Rosberg 1998)	Mer du Nord (Angleterre)	PES X-Flow	150 kDa		30	-	-
(Van Hoof <i>et al.</i> 1999; Van Hoof <i>et al.</i> 2001)	Bahrain et Trinidad	PES X-Flow	50 ou 150 kDa	57-86 /110	-	-	-
(Gille et Czolkoss 2005; Bu-Rashid et Czolkoss 2007)	Addur, Bahrain	PES - Inge	100 kDa	20-70	15-20	-	-
(Pearce <i>et al.</i> 2003)	Arabie Saoudite	PES – Hydranautic	100 kDa	60-145	15-60	-	-
(Codemo <i>et al.</i> 2009)	Hamriyah	PES – Hydranautic	100 kDa	72-86		-	-
(Teuler <i>et al.</i> 1999)	Canary Island (COT 0,7 mg/L ; phytoplankton 57720cell/L)	Aquasource cellulose	100 kDa	100	60	-	-
(Brehant <i>et al.</i> 2002)	Gibraltar –eau de surface SDI 13-25	Aquasource cellulose	100 kDa	60-150	30	-	-
(Xu <i>et al.</i> 2008)	Qingdao Jiaozhou Bay	PES	150 kDa	75-95	25	200	40

LMH : L.h⁻¹.m⁻²

Tableau 12 : Synthèse sur les conditions opératoires de microfiltration et d'ultrafiltration de l'eau de mer

Mode de filtration	Seuil de coupure	Flux de perméat (LMH)	Flux de RL (LMH)	PTM (bar) en filtration	PTM (bar) en RL	Durée de filtration (min)	Durée de RL (s)
Frontal	200 kDa à 0,1 µm	20-150	60 – 250	<1	<3	15-60	20-70s

LMH : $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$; PTM : Pression Transmembranaire ; RL : Rétrolavage.

Les réglages du débit et de la durée de rétrolavage doivent être optimisés car ils induisent, pour évacuer les matières déposées sur la membrane, la perte de production nette de perméat et l'augmentation de la consommation énergétique spécifique (Xu *et al.* 2007). D'après le Tableau 11, les rétrolavages sont réalisés avec le perméat produit lors du cycle de filtration toutes les 15-90 minutes pendant en moyenne 30 à 60 secondes. Le rétrolavage induit une perte de production nette de l'ordre de 2 à 10% (American Water Works Association 2005). D'après le Tableau 11, le flux de rétrolavage est réglé de façon à ce qu'il soit 1,5 à 5 fois supérieur au flux de perméat. Généralement, le flux de rétrolavage est 2 à 3 fois supérieur au flux de perméat pour que le rétrolavage soit efficace (Van Houtte *et al.* 1998; Pearce 2007f). Dans cette étude, quel que soit le flux de perméat appliqué, le flux de rétrolavage, appliqué dans cette étude, sera 2,5 fois supérieur au flux de perméat.

3.4.2 Consommation énergétique

Les deux modes de filtration (externe-interne ou interne-externe) permettent une ultrafiltration ou une microfiltration à faible pression. Ceci induit une plus faible consommation énergétique ($<1 kWh \cdot m^{-3}$) par rapport à une filtration tangentielle ($>5 kWh \cdot m^{-3}$) (Massé *et al.* 2011).

La consommation énergétique spécifique s'élève à $0,1 kWh \cdot m^{-3}$ de perméat produit pour les essais sur les membranes Norit X-Flow (Van Hoof *et al.* 1999; Van Hoof *et al.* 2001) contre $0,05 kWh \cdot m^{-3}$ sur les membranes Dizzer 5000 (Gille et Czolkoss 2005; Bu-Rashid et Czolkoss 2007). Ces différences de consommation énergétique sont liées aux différences de colmatage des membranes. Les membranes Dizzer 5000 fonctionnent avec une pression transmembranaire comprise entre 0,1 et 0,25 bar pour un flux de perméat de $70 L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$

(Gille et Czolkoss 2005; Bu-Rashid et Czolkoss 2007) alors que les membranes Pentair X-flow sont utilisées à une pression transmembranaire près de deux fois plus importantes pour un flux de 57 et 86 L.h⁻¹.m⁻² : 0,2 et 0,4 bar (Van Hoof *et al.* 2001).

3.4.3 Conditions de nettoyage

Le rétrolavage avec le perméat ne permet pas de chasser l'intégralité du colmatage. Le colmatage résiduel après rétrolavage est appelé colmatage irréversible. A l'échelle industrielle, un rétrolavage avec ajout de produits chimiques est donc appliqué afin de nettoyer la membrane sans avoir besoin d'arrêter la filtration (Galloway et Mahoney 2004).

En filtration frontale sur membrane fibres creuses, les rétrolavages (B) sont réalisés pendant 20 à 60 secondes (Van Hoof *et al.* 2001). Les rétrolavages avec addition de produit chimique (Cl₂, acide nitrique, acide sulfurique) sont réalisés lorsque la pression transmembranaire dépasse une valeur seuil ; ce nettoyage est appelé nettoyage en place. Le rétrolavage avec ajout de produit chimique (C) a une fréquence plus faible mais une durée identique à celui du rétrolavage classique (Van Hoof *et al.* 2001) (Figure 21).

Dans la plupart des cas, quelques centaines de ppm de chlore sont ajoutées pendant le rétrolavage à l'aide d'une pompe doseuse connectée sur le circuit de rétrolavage.

D'après Pearce (2003), 200 ppm de Cl₂ sont ajoutés au perméat pour un rétrolavage d'une durée de deux minutes quatre fois par jour sur les membranes Hydranautics (PES 100 kDa). La concentration de produit chimique injecté pendant le rétrolavage dépend de la sensibilité de la membrane pour le produit chimique utilisé ainsi que du colmatage de la membrane.

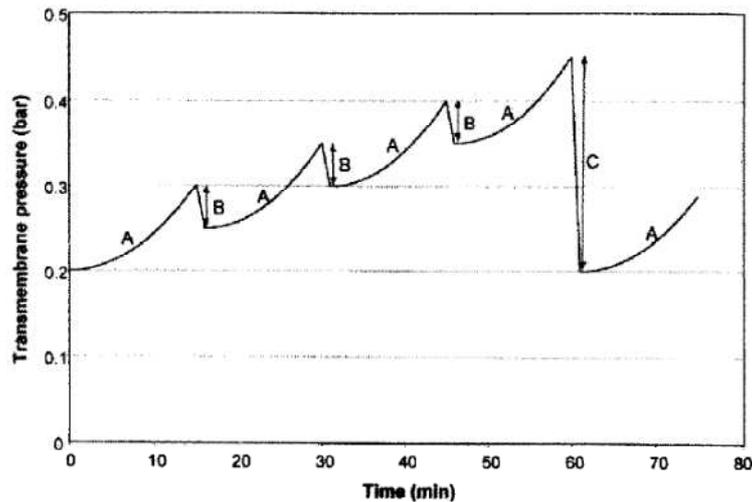


Figure 21 : Graphique présentant la PTM en fonction du temps lors d'UF frontale à débit constant sur membrane à fibres creuses (Van Hoof *et al.* 2001)

A : cycle de filtration ; B : cycle de rétrolavage ; C : cycle de rétrolavage avec ajout de produits chimiques

Lorsque la pression transmembranaire est trop importante et que les rétrolavages ne permettent plus de retrouver une pression d'exploitation satisfaisante, un nettoyage chimique plus long est effectué pendant quelques heures. En recirculation totale, une solution de soude puis une solution d'acide permettent de récupérer la perméabilité initiale (American Water Works Association 2005).

Dans cette étude, les nettoyages en place n'ont pas été étudiés. Les membranes ont donc été nettoyées en tangential et en recirculation totale des solutions de nettoyage pendant 30 min avec des concentrations en acide citrique et en soude conformes aux données des fournisseurs (chapitre 3, partie 3.1.4).

3.5 Conclusion

Le traitement de l'eau de mer avant le ballastage permettrait d'avoir une qualité d'eau de mer quasi constante lors de la filtration et supprimerait l'accumulation des sédiments dans le fond des ballasts. De plus, le traitement pendant le ballastage permettrait de s'affranchir du problème du devenir des concentrats.

A partir de cette revue bibliographique, trois membranes ont été choisies : PAN 50 kDa, PES 150 kDa et PVDF 0,1 μm car elles sont utilisées pour la filtration de l'eau de mer

et/ou sont moins sensibles au colmatage par les microalgues. Les membranes sélectionnées ont été comparées entre-elles lors de la filtration de l'eau de mer reconstituée (eau de ballastage) en mode interne-externe à flux de perméat constant. Dans un premier temps, l'eau de mer a été filtrée dans les mêmes conditions opératoires (basées sur les données bibliographiques) avec un flux de perméat de $100 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ pour les trois membranes. D'après le Tableau 11, les durées des cycles de filtration pour la micro ou l'ultrafiltration de l'eau de mer sont comprises entre 15 et 60 min. Dans cette étude, la durée de filtration par cycle choisie est 30 min car cette durée correspond au temps moyen lors de la micro- ou de l'ultrafiltration à l'échelle semi-industrielle ou industrielle. Pour que le rétrolavage soit efficace et pour que le flux net de production de perméat soit optimal (correspondant au volume de perméat produit moins le volume de rétrolavage), le flux de rétrolavage est généralement 2,5 fois supérieur au débit de filtration. Par conséquent, le flux de rétrolavage a été réglé à $250 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. La durée du rétrolavage a été réglée à 30s par cycle de rétrolavage. Cette durée correspond à la durée moyenne des rétrolavages employée à grande échelle.

L'étape de microfiltration et d'ultrafiltration de l'eau de mer reconstituée dans les mêmes conditions expérimentales a permis de sélectionner la membrane permettant de retenir les microalgues et ayant une consommation énergétique la plus faible. Une fois la membrane sélectionnée, les conditions de filtration ont été optimisées en déterminant les conditions critiques de filtration.

L'objet de l'étude est de dimensionner l'installation de microfiltration ou d'ultrafiltration pour qu'elle réponde aux critères de compacité, de sûreté et de faible consommation énergétique.

4 Détermination des mécanismes de colmatage et des conditions critiques de filtration

4.1 Généralités sur les procédés membranaires

Le taux de rétention permet de rendre compte de la sélectivité de la membrane. La microfiltration et l'ultrafiltration sont des membranes semi-perméables permettant la rétention des composés de taille inférieure à son seuil de coupure. Le taux de rétention est défini par l'équation suivante (équation 1) :

$$TR = 1 - \frac{C_p}{C_0}$$

1

C_p : Concentration du composé dans le perméat

C_0 : Concentration du composé dans l'alimentation

Lorsque la membrane est propre, en l'absence de colmatage, la membrane a sa propre résistance à l'écoulement (R_m). La perméabilité à l'eau pure (Lp_0) correspond au rapport entre le flux de perméat (J_p) et la pression transmembranaire (PTM) (équation 2).

$$Lp_0 = \frac{J_p}{PTM} = \frac{1}{\mu.R_m}$$

2

D'après le modèle des résistances en série, en présence de colmatage, une résistance supplémentaire s'ajoute à la résistance intrinsèque de la membrane. Cette résistance est liée à l'accumulation de composés sur la membrane. D'après la loi de Darcy, à une pression constante (ou à un flux de perméat constant), le flux de perméat (ou la PTM) varie en fonction de la résistance liée au colmatage (R_c) (équation 3).

$$J_p = \frac{PTM}{\mu(R_m + R_c)}$$

3

J_p : Flux de perméat ($m^3.m^{-2}.s^{-1}$)

PTM : Pression Transmembranaire (Pa)

μ : Viscosité dynamique du liquide (Pa.s)

R_m : Résistance intrinsèque à la membrane (m^{-1})

R_c : Résistance liée au colmatage (m^{-1})

La résistance liée au colmatage correspond à la somme de plusieurs résistances issues de mécanismes de colmatage différents (blocage de pore, adsorption, gâteau) qui seront décrits dans la partie suivante.

4.2 Notion de colmatage

4.2.1 Description du colmatage (blocage complet, standard, intermédiaire, gâteau)

La réduction du flux de perméat peut être induite par plusieurs phénomènes :

- La polarisation de concentration est induite par l'accumulation de particules ou de solutés dans une couche limite de transfert à la surface de la membrane. Les molécules dissoutes s'accumulant à la surface de la membrane réduisent le flux de solvant à travers la membrane. Ce phénomène inévitable est réversible. La différence de pression osmotique est souvent négligée en microfiltration et ultrafiltration. Certains auteurs (Petsev et Denkov 1993; Jonsson et Jonsson 1996; Bowen et Williams 2001) ont conclu que la polarisation de concentration a une contribution significative en terme de pression osmotique lors de l'ultrafiltration de suspensions colloïdales. Par exemple Espinasse *et al.* en 2003 ont montré une contribution de 0,2 bar lors de la filtration de particules supérieures à 100 nm en milieu concentré.

Dans le cas où les sels ne sont pas retenus (ultrafiltration) leur présence n'est pas neutre pour autant. Une force ionique induit une diminution des forces de répulsion entre particules et facilite la formation de dépôt.

Lors de la filtration de l'eau de mer, la pression osmotique induite par l'accumulation de particules ou de solutés dans la couche limite de transfert est masquée par les fortes concentrations en sels de part et d'autre de la membrane. Ce phénomène ne sera donc pas pris en compte dans cette étude.

- Le colmatage correspond à l'accumulation de matière à la surface de la membrane qui peut prendre différentes formes (Figure 22) :

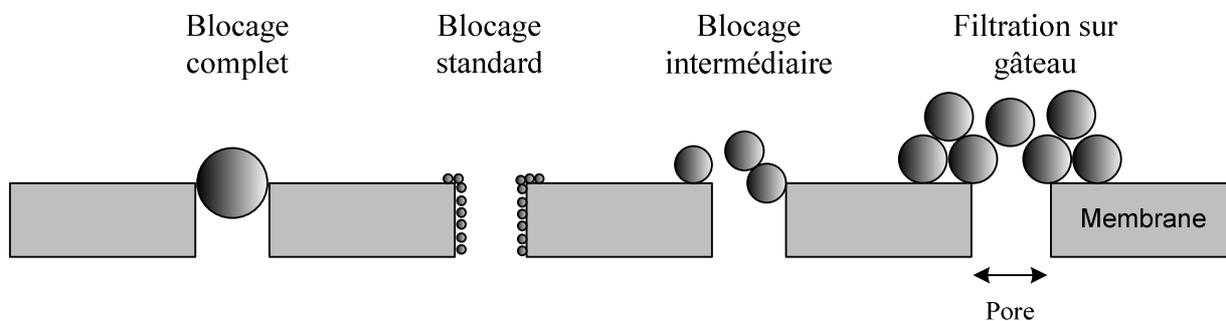


Figure 22 : Schéma de principe des modèles de colmatage (Aimar 2010)

- Le blocage complet : Si les particules ont un diamètre proche ou inférieur à la taille des pores, elles peuvent venir boucher les pores et donc diminuer la surface membranaire efficace.
- Le blocage standard : La section de passage dans les pores diminue. L'adsorption chimique (interactions fortes par liaisons covalentes) constitue une part du colmatage irréversible qui nécessite un nettoyage chimique.
- Le blocage intermédiaire : Le blocage est intermédiaire entre un colmatage de type standard et un dépôt de surface.
- Le dépôt ou le gâteau : Un dépôt de particules peut s'accumuler à la surface de la membrane ajoutant une résistance hydraulique supplémentaire. Le dépôt forme alors un gâteau de filtration.

Le colmatage peut être réversible, irréversible et irrécupérable :

- Lorsque la membrane récupère sa perméabilité initiale après rétrolavage, le colmatage est réversible.
- Lorsqu'un colmatage résiduel s'accumule sur la membrane après chaque cycle de rétrolavage, le colmatage est irréversible. Un nettoyage chimique est nécessaire pour récupérer la perméabilité initiale de la membrane.
- Lorsque le nettoyage chimique ne permet pas de récupérer la perméabilité initiale, le colmatage est irrécupérable. Dans des conditions d'exploitation industrielle, les membranes doivent être remplacées à partir d'un certain pourcentage de diminution de la perméabilité recommandé par le fournisseur.

Dans la partie 4.3, est défini le concept de flux critique correspondant à la définition des conditions d'exploitation optimale permettant de limiter la formation du colmatage irréversible. **L'exploitation industrielle dans des conditions sub-critiques, c'est-à-dire sous les conditions d'exploitation durables, permet de limiter le colmatage irréversible et donc de diminuer la consommation énergétique lors de la filtration et la consommation en produit chimiques pour éliminer les matières adsorbées sur la membrane.** Les méthodes de détermination des conditions critiques permettront donc de définir les conditions de filtration permettant de réduire les coûts liés au traitement.

4.2.2 *Modèle de colmatage en filtration frontale à flux constant*

La structure du dépôt de filtration à la surface de la membrane dépend du type de membrane utilisée et du type de solution filtrée. La constitution d'un dépôt à la surface de la membrane ajoute à la résistance intrinsèque de la membrane, une résistance au transfert de perméat pouvant induire, en filtration à débit constant, une augmentation de la PTM (Aimar 2010).

Un premier modèle a été d'abord établi par Hermia en 1982 pour décrire le colmatage lors de la filtration frontale à pression constante. Il met en relation la dérivée première et seconde du temps sur le volume (Hermia 1982):

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k \left(\frac{dt}{dV} \right)^n$$

4

Avec t le temps de filtration, V le volume filtré, k le coefficient de résistance et n l'indice de blocage des pores. L'indice n prendra la valeur de :

- 2 pour un blocage complet
- 1,5 pour un blocage standard
- 1 pour un blocage intermédiaire
- 0 pour une filtration sur gâteau

Quatre équations permettant de décrire le type de colmatage, peuvent être déduites de l'équation 4 présentées dans le Tableau 13.

Ce modèle a ensuite été repris par de nombreux auteurs et a permis de comprendre que dans la majorité des cas, le colmatage était d'abord contrôlé par un blocage des pores suivi par la constitution d'un gâteau (Hermia 1982; Bowen *et al.* 1995; Chellam *et al.* 1998; Ho et Zydney 2000; Chellam et Cogan 2011).

Tableau 13 : Lois de colmatage en filtration frontale

	Pression constante (Hermia 1982)	Flux constant (Aimar 2010; Chellam et Cogan 2011)
Blocage de pore	$Q = Q_0 - K_b \cdot V$	$\frac{\Delta P_0}{\Delta P} = 1 - \frac{K_b \cdot V}{S \cdot J}$
Blocage standard	$\frac{t}{V} = \frac{1}{Q_0} + K_s \cdot t$	$\left(\frac{\Delta P_0}{\Delta P}\right)^{1/2} = 1 - \frac{K_s \cdot V}{2}$
Blocage intermédiaire	$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_0} + K_i \cdot t$	$\frac{\Delta P}{\Delta P_0} = \exp\left(\frac{K_i}{S} V\right)$
Filtration sur gâteau	$\frac{t}{V} = \frac{1}{Q} + K_g \cdot V$	$\frac{\Delta P}{\Delta P_0} = 1 + K_g \cdot J \cdot S \cdot V$

Avec : K_b : Paramètre de la loi de colmatage de blocage complet (s^{-1}), K_s : Paramètre de la loi de colmatage de blocage standard (m^{-3}), K_i : Paramètre de la loi du colmatage intermédiaire (m^{-3}), K_g : Paramètre de la loi de colmatage de filtration sur gâteau ($s \cdot m^{-6}$)

Alors que la plupart des traitements des eaux (eaux potables et usées) par microfiltration et ultrafiltration à l'échelle industrielle sont réalisés à flux de perméat constant, seules quelques publications abordent les mécanismes de colmatage en filtration frontale à flux constant (Foley *et al.* 1995; Chellam *et al.* 1998 ; Chan et Chen 2001; Ho et Zydney 2002; Bolton *et al.* 2006; Sun *et al.* 2008; Kovalsky *et al.* 2009) mais généralement sans prendre en considération le rétrolavage.

Les équations de détermination des mécanismes de colmatage à flux constant semblent avoir été développées en premier par Hlavacek et Bouchet (ENSIC à Nancy) en 1993 à partir de la loi de Hermia (Hlavacek et Bouchet 1993) pour les blocages complet et standard présentées dans le Tableau 13.

Actuellement, aucun modèle de colmatage ne permet de comprendre les mécanismes de colmatage en filtration frontale à flux de perméat constant dans son ensemble, c'est-à-dire en prenant en compte l'effet du rétrolavage. Actuellement, des équipes de recherche (ex : UNESCO Pays-Bas : Shippers, Kennedy, Salinas...) travaillent sur le sujet pour répondre à

une problématique industrielle notamment pour le traitement de l'eau dans les installations de dessalement de l'eau de mer.

Dans ce travail de thèse, des hypothèses concernant les mécanismes de colmatage ont été émises par l'étude des analyses des bilans matières et des conditions hydrauliques.

4.3 Concept de flux critique : historique et 1^e définition

4.3.1 *Historique du concept de flux critique*

Le flux critique a d'abord été utilisé pour la filtration tangentielle ; il peut avoir deux définitions :

- Flux de perméat à partir duquel la PTM commence à dévier de la courbe de perméabilité à l'eau pure
- Flux à partir duquel apparaît un colmatage irréversible à la surface de la membrane.

Le flux critique est différent du flux limite, qui correspond au flux de perméation maximal quelle que soit la PTM appliquée en filtration tangentielle (plus ancien concept en filtration tangentielle).

Historiquement, la première publication donnant l'idée de la possibilité d'un seuil de flux lors de la filtration d'une suspension colloïdale a été attribuée à Cohen et Probstein en 1986 (Cohen et Probstein 1986). Dans cette publication, les auteurs notent que les flux de perméat obtenus pendant l'osmose inverse d'une solution d'hydroxyde ferrique étaient très hauts comparés à ceux attendus en prenant en compte la convection et la diffusion. Ils ont appelé ce phénomène le paradoxe du flux de colloïde et ont avancé l'idée que ce phénomène pouvait être dû aux interactions entre particules colloïdales.

En 1989, McDonogh *et al.* reprennent cette idée et présentent des essais avec des particules de silice (McDonogh *et al.* 1989). Le flux de perméat était affecté par les changements de forces ioniques. Ceci met en évidence le rôle joué par les interactions de surface.

En 1994, Belfort *et al.* détaillent les mécanismes de colmatage et incluent à leur discussion une partie traitant de la capture des colloïdes par la membrane (Belfort *et al.* 1994).

Ils concluent en identifiant l'importance du colmatage des colloïdes, des particules et en décrivant l'interaction entre les colloïdes et la membrane.

En 1995, trois publications introduisent les notions de flux critiques (Bacchin *et al.* 1995; Field *et al.* 1995; Howell 1995). Bacchin *et al.* proposent un modèle théorique de flux critique sur l'équilibre entre les interactions de surface, la diffusion et la convection qui donne une explication physique au paradoxe de flux colloïdal pour les particules comprises entre 10 nm et 10 μ m. Le flux critique peut être défini comme étant le flux au dessous duquel aucun colmatage ne se produit. Son existence est théoriquement prouvée et physiquement expliquée par le phénomène de transport induit par les interactions de surface. Le flux critique est le flux nécessaire pour maîtriser la répulsion des particules.

Field *et al.* 1995 ont défini un flux de perméat au-dessus duquel un colmatage est observé. Quel que soit le colmatage, le flux de perméat critique (J_p critique) correspond à la fin de la partie linéaire de la courbe du flux de perméat (J_p) en fonction de la pression (P) (Figure 23).

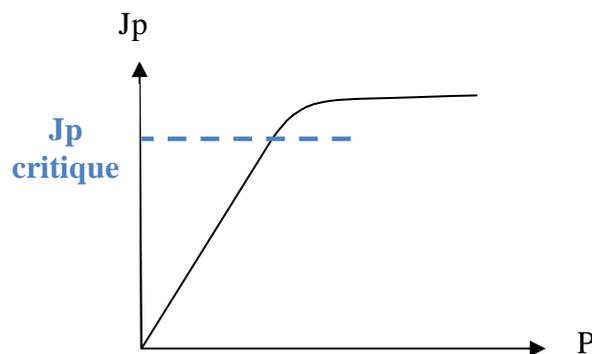


Figure 23 : Détermination graphique du flux critique en filtration tangentielle

Howell *et al.* 1995 présentent le flux critique comme étant le flux en dessous duquel il n'existe pas de colmatage par les particules colloïdales. Les flux inférieurs au flux critique sont appelés flux sub-critiques.

Le flux critique est actuellement défini de la façon suivante pour la **filtration tangentielle** (Bacchin *et al.* 2006) :

- Flux à partir duquel la courbe de flux de perméat en fonction de la PTM commence à dévier de la linéarité

- Le premier flux de perméat pour lequel le colmatage irréversible apparaît.

Le flux critique permet la transition entre la limitation au transfert réversible (polarisation de concentration) et le colmatage irréversible (formation de dépôt ou de gel) (Bacchin *et al.* 1995; Field *et al.* 1995; Howell 1995).

Le flux critique a d'abord été utilisé pour la filtration tangentielle, il peut avoir deux formes (Figure 24) :

- « Strong form » : la partie linéaire de la courbe du flux de perméat en fonction de la PTM est confondue avec celle de la perméabilité à l'eau osmosée. Aucun colmatage n'est observable avant le flux critique, le flux est contrôlé par la polarisation de concentration.
- « Weak form » : la partie linéaire de la courbe du flux de perméat en fonction de la PTM, a une pente inférieure à celle de la perméabilité à l'eau osmosée. Le flux est contrôlé par la polarisation de concentration et l'adsorption avant le flux critique.

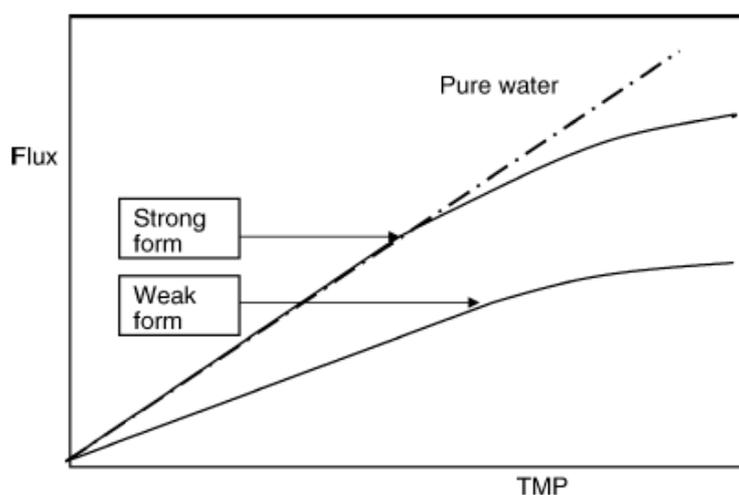


Figure 24 : Deux formes de flux critiques définies par Field *et al.* en 1995 (Bacchin *et al.* 2006)

4.3.2 Méthodes de détermination du flux critique

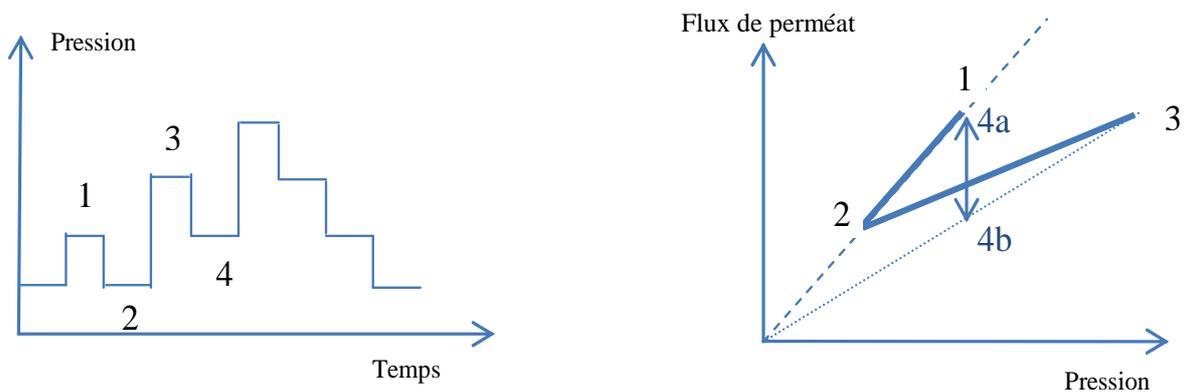
4.3.2.1 Méthode de détermination du flux critique en filtration tangentielle

La méthode permettant de mettre en évidence la transition entre l'état réversible et l'état irréversible du colmatage est basée sur l'application de paliers de flux de perméat (ou de pression si l'installation fonctionne à flux constant) et le suivi de la pression (ou du flux de perméat) à l'état stationnaire. Le flux critique est déterminé en appliquant des paliers

constants de pression (ou de flux). Une augmentation du flux (ou de la pression) indique que le flux critique a été atteint.

Des phases d'incrémentations de pression suivies par des phases de décréments peuvent être aussi appliquées (Chen 1997 ; Espinasse 2002) pour observer le flux stationnaire atteint. Cette méthode est très souvent employée pour les bioréacteurs à membrane (Le Clech 2003).

La Figure 25 présente la méthode de détermination du flux critique en filtration tangentielle à pression constante. La méthode consiste à imposer des incrémentations et décréments de pression et à suivre l'évolution du flux de perméat. Si le flux de perméat à la position 4 est égal à 4a, alors il n'y a pas de colmatage irréversible. Si le flux de perméat est à la position 4b, la limitation au transfert est irréversible (Figure 25).



Pour une vitesse tangentielle donnée, il existe un flux de perméat critique et inversement pour un flux de perméat donné, il existe une vitesse tangentielle critique (Gésan-Guiziu *et al.* 1999; Espinasse *et al.* 2002).

Les méthodes de détermination des flux critiques ont tout d'abord été mises au point pour la filtration tangentielle puis progressivement adaptés à la filtration frontale.

4.3.2.2 Adaptation de la méthode détermination du flux critique adaptée à la filtration frontale

La détermination des conditions critiques en filtration frontale, permet de définir des conditions d'exploitation durables et économiquement viables en limitant la consommation en réactifs chimiques et la consommation énergétique spécifique.

Pour la filtration tangentielle et frontale, le colmatage est un phénomène limitant qui peut être attribué aussi bien à l'adsorption qu'à la formation de gel, de blocage de pore ou de dépôt de particules. Le colmatage, à flux de perméat constant, induit une augmentation des consommations énergétiques pour maintenir le flux de perméat constant et une augmentation de la fréquence des rétrolavages.

Lors de la filtration frontale un colmatage prend place par l'apport continu de matière à la surface de la membrane. La notion de flux critique de la filtration tangentielle ne peut être utilisée au sens strict du terme (Bessière *et al.* 2005; Bacchin *et al.* 2006).

En filtration frontale, les conditions critiques permettent de définir **les conditions opératoires dans lesquelles le colmatage irréversible est limité**. Le colmatage critique en filtration frontale peut être défini comme étant un colmatage irréversible multi-couches sur la membrane. **Les conditions critiques correspondent donc à la phase de transition entre la phase dispersée induite par la polarisation de concentration qui est un phénomène réversible, et la phase condensée correspondant au dépôt irréversible (Bessière *et al.* 2005).**

Les particules s'accumulent sous forme dispersée (réversible) puis ne s'agrègent que de façon irréversible à partir d'un temps ou d'un volume filtré donné lors de la filtration frontale de particules colloïdales chargées, car les forces de convection sont plus importantes que les forces de répulsion liées à leur charge (Petsev *et al.* 1993).

Harmant et Aimar, en 1996, ont montré que la formation d'une couche irréversible compacte permettait l'obtention d'un couple critique de flux de perméation et volume filtré (proportionnelle au volume filtré ou au temps de filtration à flux constant). Il faut donc réaliser des rétrolavages séquentiels afin de rester sous la masse accumulée critique. La fréquence des rétrolavages est déterminée en fonction du pouvoir colmatant de l'eau, mais les rétrolavages sont en général effectués toutes les 10 à 60 minutes (

Tableau 14).

La méthode des flux critiques est souvent employée pour déterminer les conditions d'exploitation optimales lors du traitement des eaux usées dans les bioréacteurs à membranes immergées (Defrance et Jaffrin 1999; Wu *et al.* 1999; Cho et Fane 2002). Le plus souvent des paliers de flux sont appliqués sans rétrolavage et le flux critique est déterminé dès lors qu'une augmentation de la pression transmembranaire est observée.

Tableau 14 : Détermination des volumes filtrés par cycle en filtration frontale de l'eau de mer

Flux de perméat ($L.h^{-1}.m^{-2}$)	Durée de filtration par cycle (min)	Volume filtré ($L.m^{-2}$)	Références bibliographiques
60	30	30	(Glucina <i>et al.</i> 1998)
60-80-100	20-30	20-50	(Jezowska <i>et al.</i> 2009)
50-100-150	30	25-75	(Heijman <i>et al.</i> 2005)
100	60	100	(Teuler <i>et al.</i> 1999)
60-150	30	30-75	(Brehant <i>et al.</i> 2002)
75-95	25	31-40	(Xu <i>et al.</i> 2008)
20-60	20	6-20	(Bu-Rashid et Czolkoss 2007)
70-110	15-20	17-36	(Gille et Czolkoss 2005)
60-145	15-60	15-145	(Pearce <i>et al.</i> 2003)

Defrance et Jaffrin (1999) ont effectués des filtrations à flux de perméat constant et à pression constante et ont défini le flux critique comme étant la limite en dessous de laquelle le flux de perméat (ou la pression) restait constant pendant une longue période à pression constante (ou à flux constant). En dessous du flux critique, le colmatage irréversible est présent mais il devient prédominant lorsque le flux critique est atteint, conduisant à une forte hausse de la pression. D'après Raffin *et al.* (2012), l'apparition d'un colmatage irréversible dépend de la qualité de la charge (turbidité), de la valeur du flux constant appliqué et de la fréquence des rétrolavages.

- Détermination du flux de perméat constant critique en filtration frontale

Xu *et al.* (2008) de l'Université de Chine ont présenté une méthode de détermination du flux de perméat critique lors de la filtration frontale sur membrane à fibres creuses de l'eau

de mer naturelle (Baie de Jiaozhou – Chine). 7 paliers de 1 cycle de filtration à flux constant (30-140 L.h⁻¹.m⁻²) sont imposés pendant 25 minutes pour chaque flux testé. Aucun rétrolavage n'est effectué entre chaque palier de flux. La rupture de la pente de la courbe du flux de perméat en fonction de la PTM moyenne du cycle de filtration permet de mettre en évidence le flux de perméat critique comme indiqué sur la Figure 26 (Xu et Gao 2010).

Or cette méthode présente un inconvénient majeur lié aux variations de la quantité de matière apportée sur la membrane d'un flux de perméat à l'autre. Le volume filtré par cycle et par unité de surface pour chaque palier de flux varie de 12,5 - 58 L.m⁻². L'augmentation du flux de perméat et du volume filtré induit donc un stade de colmatage différent d'un palier à l'autre. Cette méthode de détermination des conditions critiques de filtration fait varier deux paramètres.

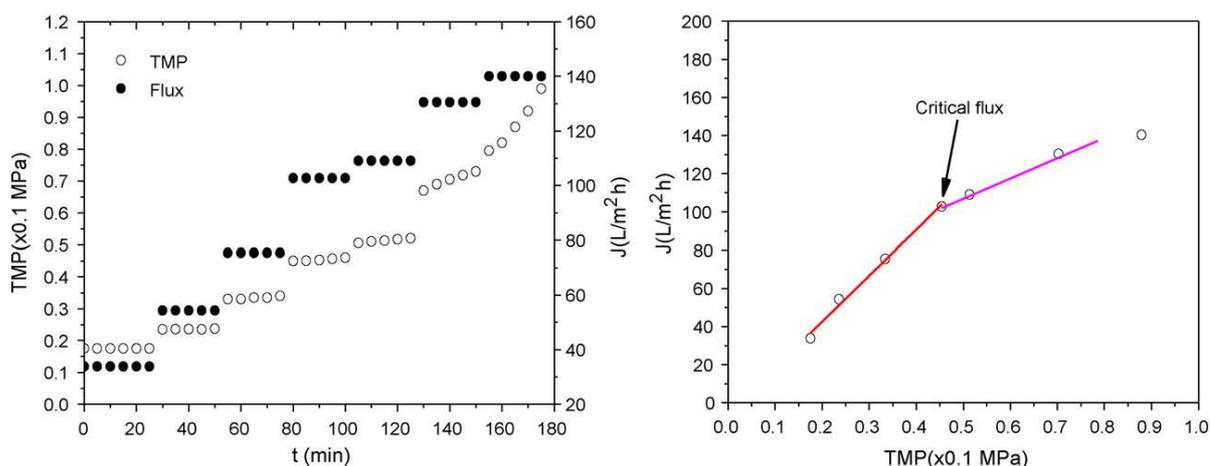


Figure 26 : Détermination du flux critique lors de l'ultrafiltration de l'eau de mer par l'application de paliers de flux sans rétrolavage (Xu et Gao 2010)

Van de Ven *et al.* de l'Université de Twente aux Pays-Bas ont présenté en 2008, une méthode de détermination du flux de perméat critique lors de la filtration frontale d'une suspension d'alginate dans l'eau douce (50 mg.L⁻¹) sur membrane d'ultrafiltration à fibres creuses (Van de Ven *et al.* 2008).

Cette solution est filtrée à 10 paliers de flux de perméat constants différents (20-110 L.h⁻¹.m⁻²). Pour chaque palier de flux de perméat constant, 15 cycles de filtration et rétrolavage sont effectués (Figure 27). Pour chaque cycle de filtration, un volume identique

de $9,2 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}$ est filtré quel que soit le flux imposé. Par conséquent, la même quantité de matière est apportée sur la membrane quel que soit le flux testé.

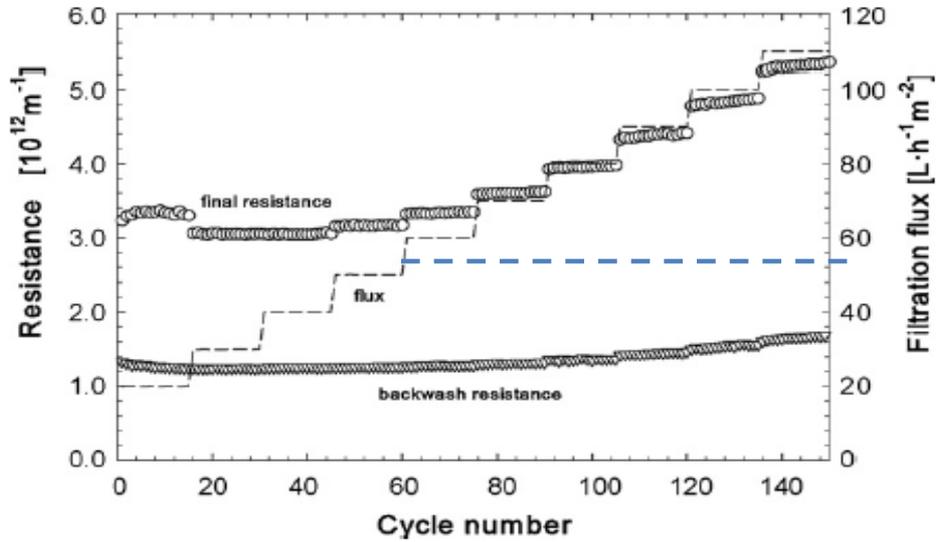


Figure 27 : Évolution de la résistance en fonction du nombre de cycle lors d'une augmentation du flux par palier (Van de Ven *et al.* 2008)

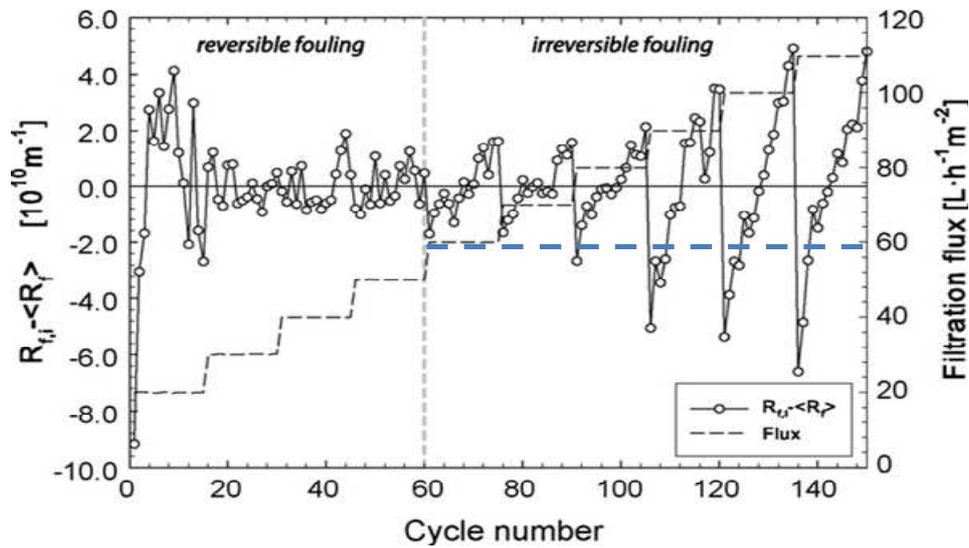


Figure 28 : Mise en évidence du flux de perméat critique d'après la méthode de Van de Ven *et al.* (2008)

Afin de déterminer le flux de perméat critique, la résistance liée au colmatage à la fin de chaque cycle est suivie pour chaque palier de flux appliqué. L'augmentation de cette résistance pour un palier de flux donné permet de définir le flux de perméat critique.

Pour chaque cycle de chaque palier de flux, un rétrolavage pendant 60s est effectué avec un flux de $250 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Le volume de rétrolavage est donc identique pour chaque rétrolavage et palier de flux testé.

Le flux critique est défini comme étant le premier flux pour lequel la courbe de différence des résistances finales ($R_{f,i}$) et la moyenne des résistances finales ($\langle R_f \rangle$) sur le palier de flux augmente de façon linéaire (Figure 28).

- Détermination du volume filtré critique

Cette méthode a été développée par Bessière *et al.* en 2005 à l'Université Paul Sabatier à Toulouse (Bessière *et al.* 2005). Cette étude porte sur l'amélioration des conditions expérimentales de filtration sur membrane à fibres creuses en filtration interne-externe lors de la potabilisation de l'eau.

Quatre volumes filtrés sont testés pour relever à partir de quelle quantité de matière apportée sur la membrane, les valeurs critiques sont atteintes pour un flux de perméat donné.

Dans le cas de l'étude de Bessière *et al.* sur la filtration de suspension d'argile et de latex, la pression osmotique n'est pas négligée dans l'équation de Darcy. En effet, la pression osmotique est significative lors de l'ultrafiltration de suspensions colloïdales dans l'eau douce (Petsev et Denkov 1993; Jonsson et Jonsson 1996; Bowen et Williams 2001).

Dans cette présente étude, la pression osmotique sera considérée comme négligeable car la concentration importante des sels de l'eau de mer masque l'effet de la pression osmotique induite par l'accumulation des colloïdes de la suspension à filtrer sur la membrane. En effet, les sels ne sont pas retenus par la membrane de microfiltration ou d'ultrafiltration, la conductivité est la même de part et d'autre de la membrane.

Dans l'étude de Bessière *et al.* les rétrolavages sont remplacés par des rinçages tangentiels de l'intérieur des fibres de la membrane.

Pour un flux de perméat donné, un volume filtré est appelé « critique » lorsque la filtration de ce volume induit l'apparition d'une résistance résiduelle irréversible correspondant à la différence entre la résistance initiale du cycle $n+1$ et celle du cycle n (Bessière *et al.* 2005) (Figure 29). Les graphiques des résistances résiduelles en fonction du volume filtré sont constituées de deux phases : la première partie de la courbe est constituée d'une droite dont la pente est faible donc la résistance résiduelle est négligeable, la deuxième partie de la courbe est constituée d'une rupture de pente et d'une forte augmentation de la pente de la droite donc le colmatage irréversible augmente de façon brutale. Le volume filtré critique correspond donc à la rupture de pente de la courbe de la résistance résiduelle en fonction du volume filtré.

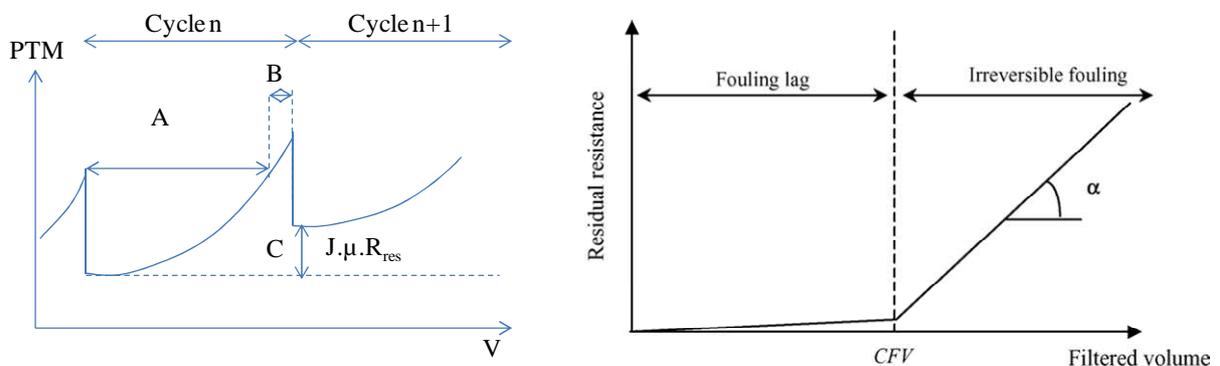


Figure 29 : Concept de volume filtré critique (Bessière *et al.* 2005)

A : le colmatage est réversible ; B : le colmatage est irréversible ; C : pression résiduelle ; CFV : Volume Filtré Critique.

4.3.2.3 Choix de la méthode de détermination du flux critique pour la thèse

Le Tableau 15 présente les avantages et les inconvénients de chaque type de méthode décrite précédemment.

Globalement, deux méthodes peuvent être utilisées pour la détermination des flux critiques :

- Soit le flux de perméat est fixé et le volume filtré varie pour déterminer un temps maximal de filtration (fréquence des rétrolavages). Dans ce cas, la surface membranaire est prédéfinie et la périodicité des rinçages ou des rétrolavages varie (Bessière *et al.* 2005).

- Soit le volume filtré par unité de surface membranaire est fixé et des paliers de flux de perméat sont appliqués pour déterminer le flux de perméat critique (Van de Ven *et al.* 2008). Le flux de perméat sub-critique permettra de dimensionner la surface membranaire nécessaire.

Tableau 15 : Avantages et inconvénients de chaque type de méthode de détermination des conditions critiques

	<i>Avantages</i>	<i>Inconvénients</i>
VFC (Bessière <i>et al.</i> 2005)	Optimisation de la fréquence des rinçages : adaptation de la périodicité des rinçages à la qualité de la charge à tester sur une installation prédéfinie.	Si le J_p est fixé, alors la surface membranaire nécessaire pour un débit de ballastage est fixée ($S=Q/J_p$) Ne correspond pas à l'objectif de compacité
J_p critique (Van de Ven <i>et al.</i> 2008)	But = avoir un J_p max pour limiter l'encombrement de l'installation $Q_{\text{ballastage}}/J_p \text{ critique} =$ surface membranaire nécessaire pour le ballastage La quantité de matière apportée à la membrane est la même pour les flux testés.	10 paliers de 15 cycles : préparation d'un grand volume de charge, évolution au cours du temps (variation du pH, cisaillement lié à l'agitation)
J_p critique (Xu et Gao 2010)	Détermination d'un couple $(J_p-VF)_{\text{critique}}$	Deux paramètres changent en même temps : le flux de perméat et le volume filtré

L'objectif de cette étude est de dimensionner une installation la plus compacte possible, tout en minimisant les consommations énergétiques et des réactifs de nettoyage, afin d'estimer la faisabilité de l'embarcation d'un procédé membranaire pour le traitement des eaux de ballastage. Dans cette étude, la méthode de Van de Ven a été choisie. Un volume filtré a été imposé pour la détermination du flux de perméat critique permettant de déterminer la surface membranaire nécessaire au traitement de l'eau de ballastage.

De plus, lors des essais de filtrations frontales de l'eau de mer (

Tableau 14), la littérature rapporte que les volumes filtrés par cycle étaient généralement compris entre 6 et 145 L.m⁻².

Dans un premier temps, le flux de perméat critique sera déterminé avec un volume filtré de 50 L.m⁻² (équivalent à un flux de perméat de 100 L.h⁻¹.m⁻² pendant 30 min de

filtration par cycle) afin de calculer la surface membranaire de l'installation de traitement des eaux de ballastage.

Chapitre 2. Matériel et méthodes

1 Protocole de reconstitution et caractérisation de l'eau de mer préparée

1.1 Définition de la composition de l'eau de mer reconstituée

La première partie de ce travail a permis de conclure que face à la grande variabilité saisonnière et géographique de l'eau de mer, une eau de mer à ballaster devra être reconstituée en laboratoire afin de microfiltrer ou d'ultrafiltrer une eau de mer de qualité plus constante. Les principales microalgues présentes dans l'eau de mer, quelle que soit la zone géographique étudiée, sont les diatomées et les dinoflagellés.

Le procédé qui sera mis en place pour le traitement de l'eau de mer en vue de son ballastage, doit permettre de retenir tous les dinoflagellés avant qu'ils s'enkystent dans les ballasts. Si le plus petit dinoflagellé est retenu par le procédé de traitement de l'eau de mer, alors les plus gros le seront aussi.

Le plus petit dinoflagellé répertorié à ce jour dans l'eau de mer est *Azadinium spinosum* (Figure 30). Son diamètre minimal est d'environ 5-7 μm . Ce dinoflagellé, découvert en mer du Nord, produit une toxine lipophile azaspiracide. Cette dernière s'accumule dans les coquillages qui, une fois consommés par l'homme, induisent des symptômes de type diarrhéique (Krock *et al.* 2009). La dose létale est de 110 à 200 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ en fonction du type d'azaspiracide (Conférence de Barcelone avril 2012 – Anderson).



Figure 30 : Observation microscopique d'*Azadinium spinosum* (Krock *et al.* 2009)

Comme cette microalgue est toxique et que le laboratoire n'est pas habilité à cultiver des microalgues toxiques, la microalgue *Azadinium spinosum* sera remplacée lors de la reconstitution de l'eau de mer par une autre microalgue : *Nannochloropsis oculata* (eustigmatophycée) dont la taille est proche, de 2 à 6 µm (Figure 31).

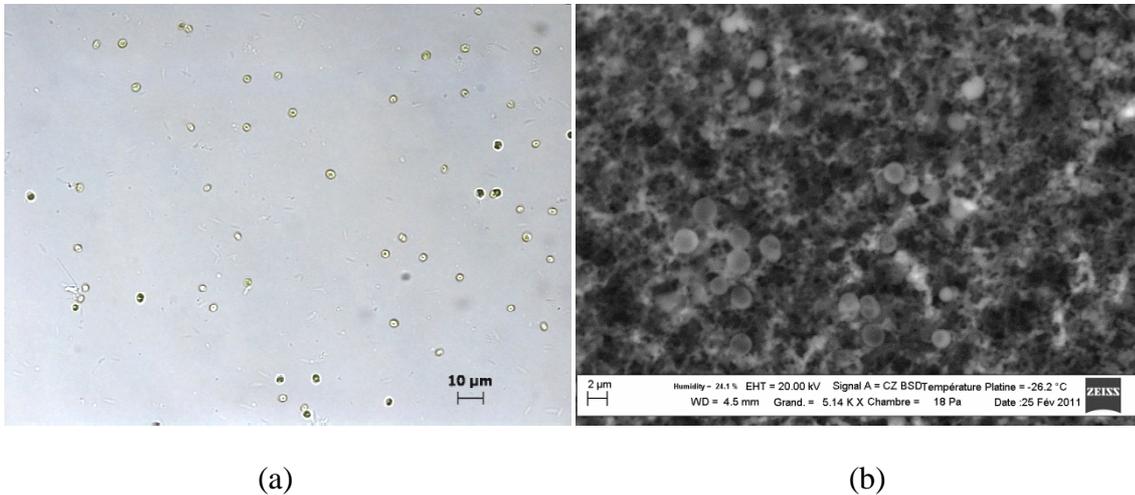


Figure 31 : Observations microscopiques de *N. oculata* ((a) microscope optique (b) microscopie électronique à balayage)

De plus, l'étude bibliographique (chapitre 1 – partie 1.2.2.1) a permis de mettre en évidence que la diatomée *Skeletonema costatum* était présente dans les trois zones étudiées (Amérique du Nord, Europe, Asie du Sud-Est). Par conséquent, cette microalgue a été choisie pour représenter la proportion de diatomées dans l'eau de mer reconstituée (Figure 32).

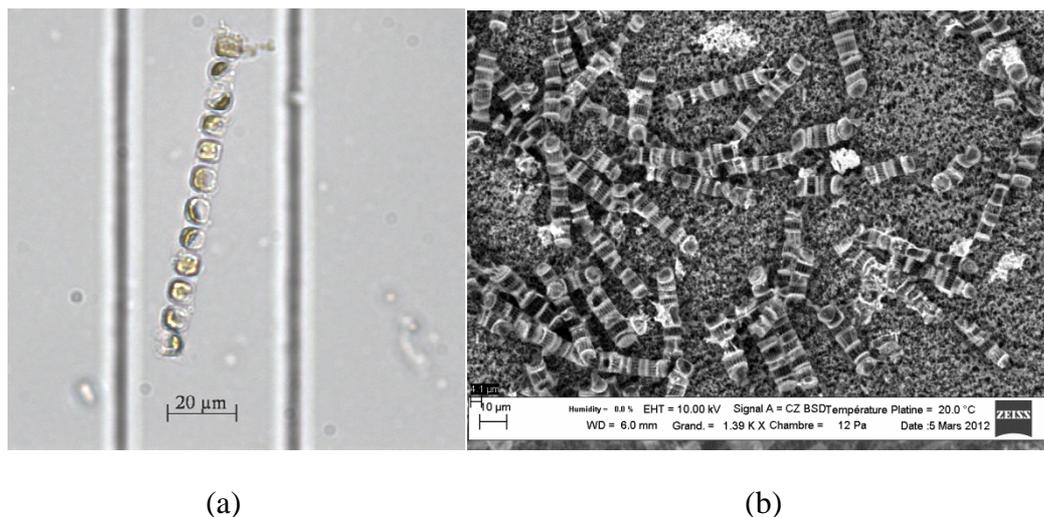


Figure 32 : Observation microscopique de *S. costatum* ((a) microscope optique (b) microscope électronique à balayage)

Au vue de la recherche bibliographique, il apparaît que la concentration cellulaire maximale de l'eau de mer est de $1,2 \cdot 10^8$ cellules.L⁻¹. Les proportions de diatomées et de dinoflagellés varient en fonction de la saison. Dans le présent travail, il a été choisi de préparer une eau de mer à ballaster contenant 75% de cellules de *Skeletonema costatum* pour recréer une forte teneur en Diatomées et 25% de cellules de *Nannochloropsis oculata* pour mimer le plus petit Dinoflagellé répertorié actuellement. La concentration en sels dans ces zones est proche de 30 g.L⁻¹ (Balasubramanian *et al.* 2008).

L'eau de mer à ballaster sera donc synthétisée en ajoutant, à une solution d'eau osmosée contenant 30 g.L⁻¹ de NaCl, $9 \cdot 10^7$ cellules.L⁻¹ de *Skeletonema costatum* et $3 \cdot 10^7$ cellules.L⁻¹ de *Nannochloropsis oculata* par dilution des cultures de microalgues après comptage cellulaire de la culture mère sur cellule de Malassez.

1.2 Description de la méthodologie de culture des microalgues

1.2.1 *Culture de Nannochloropsis oculata*

1.2.1.1 Description du réacteur à airlift

Nannochloropsis oculata est cultivée dans un photobioréacteur (PBR) (Figure 33).



Figure 33 : Culture de *N. oculata* en photobioréacteur (airlift de 4,7L)

Il s'agit d'une cuve en plexiglas de 4,7L dans laquelle un bullage à l'air stérile est appliquée afin d'agiter la suspension. six néons éclairent le PBR, l'intensité lumineuse est

maintenue environ à $115 \mu\text{mol}_{\text{hv}}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ (mesures effectuées à l'aide d'un quantum-mètre LICOR LI-250A).

Une sonde pH est reliée à un transmetteur (Mettler-Toledo). Quand les valeurs de pH dépassent une valeur seuil, une électrovanne s'ouvre automatiquement permettant un bullage au CO₂ stérile. Ce bullage s'arrête par fermeture de l'électrovanne au bout de 5 secondes d'ouverture. Un filtre est placé en amont de chaque piquage afin d'éviter une contamination de la souche via les gaz entrants. Le PBR est placé dans un laboratoire climatisé à 25°C.

Avant la culture, le PBR est préalablement nettoyé et stérilisé chimiquement. Après rinçage, l'airlift est rempli avec de l'eau osmosée puis de l'acide peroxyacétique est injecté à l'aide d'une seringue par le septum afin d'obtenir une concentration dans l'airlift de 3% (massique). Le bullage à l'air stérile est mis en marche pendant le nettoyage à l'acide après stérilisation des raccords à l'autoclave. Après une heure de bullage, l'airlift est vidangé. Trois rinçages successifs à l'eau osmosée stérile sont effectués pour éliminer l'acide peroxyacétique résiduel.

La culture reste en batch (fermé) pendant les deux premières semaines après inoculation, puis en Fed-batch (semi-ouvert). Pendant les phases de fed-batch, deux litres de culture sont récoltés puis deux litres de milieu sont ajoutés stérilement pour remplir le PBR. Ce renouvellement du milieu est réalisé deux fois par semaine. La concentration cellulaire dans le réacteur à airlift est déterminée avant chaque phase de reconstitution de l'eau de mer. L'échantillon est déposé sur cellule de Malassez puis les cellules sont comptées sur trois rectangles différents à l'aide d'un microscope Zeiss Axio Scope.A1.

1.2.1.2 Préparation du milieu de culture

Quelques études portent sur la production contrôlée de *Nannochloropsis oculata* en laboratoire (Tableau 16). Dans la plupart des travaux où *Nannochloropsis oculata* est cultivée, le milieu f/2 de Guillard and Ryther (1962), Guillard (1975) (modifié ou non) est utilisé pour la culture de ces microalgues.

Tableau 16 : Revue bibliographique des conditions de culture de *Nannochloropsis oculata* en photobioréacteur

Références	Salinité (g.L ⁻¹)	Température (°C)	pH	Intensité lumineuse (μmol m ⁻² s ⁻¹)	Débit d'aération (mL.min ⁻¹)	Concentration cellulaire (cellules.mL ⁻¹)	Milieu de culture
(Chiu <i>et al.</i> 2009)	-	26		300	200	1,2 g.L ⁻¹ (au bout de 6 jours)	f/2 - modifié
(Cho <i>et al.</i> 2007)	30	25		31	-	3,08E+08	f/2
(Huertas et Lubian 1998)	-	20	7,3	71	-	-	f/2
	-	25	8,2		-	-	f/2
(Spolaore 2005)	35	22	8,2	52	528	2,00E+08	f/2 - Px20

Le milieu f/2 est préparé à partir d'eau de mer stérilisée par filtration sur membrane 0,2 µm (Sartorius) enrichie en phosphates, nitrates, métaux et vitamines (Tableau 17).

Tableau 17 : Milieu f/2 (Guillard 1975)

Constituants	Concentration de la solution mère (g.L ⁻¹)	Volume de solution ajouté dans 1L d'eau de mer (mL)
NaNO ₃	75	1
NaH ₂ PO ₄ H ₂ O	5	1
NaSiO ₃ 9H ₂ O	30	1
Solution de métaux	---	1
Solution de vitamines	---	0,5

Solution de métaux :

Constituants	Concentration de la solution de stockage (g/L)	Quantité ajoutée dans 950 mL d'H ₂ O pour constituer la solution de métaux
FeCl ₃	---	3,15g
Na ₂ EDTA, 2H ₂ O	---	14,36g
CuSO ₄ , 5H ₂ O	9,8	1
Na ₂ MoO ₄ , 2H ₂ O	6,3	1
ZnSO ₄ , 7H ₂ O	3022	1
CoCl ₂ , 6H ₂ O	10	1
MnCl ₂ , 4H ₂ O	180	1

Solution de vitamines

Constituants	Concentration de la solution de stockage (g/L)	Quantité ajoutée dans 950 mL d'H ₂ O pour constituer la solution de vitamines
Thiamine HCl (vit. B1)	---	200mg
Biotine (vit. H)	1	1
Cyanocobalamin (vit B12)	1	1

L'analyse élémentaire des microalgues *Nannochloropsis oculata* a permis d'adapter le milieu afin d'obtenir une concentration de microalgues d'au moins 1g.L⁻¹.

Pour obtenir 1g.L⁻¹ de biomasse au minimum, le milieu f/2 a été modifié en ajoutant 18 mL de solution de NaH₂PO₄H₂O, 8 mL de solution de NaNO₃ et 1mL de solution de

métaux dans 1L d'eau de mer (Tableau 18). La solution de silice n'a pas été ajoutée car cette espèce n'est pas une Diatomée et ne nécessite pas de silice pour leur croissance.

D'après les travaux de Spolaore (2005), le volume optimal de solution mère de phosphate contenue dans le milieu f/2, pour la croissance de *Nannochloropsis oculata*, correspondent à 20 fois le volume initial. Le volume de la solution mère de phosphate déduite de l'analyse élémentaire sont proche de celles décrites comme étant optimales dans la thèse de Spolaore (2005).

Tableau 18 : Détermination des masses de nitrate et phosphate à ajouter pour l'obtention d'une culture contenant au moins 1g.L⁻¹ de biomasse à partir de l'analyse élémentaire des microalgues

<i>Pourcentage massique des éléments dans la biomasse</i>	<i>Constituants du milieu f/2</i>	<i>Masse des constituants pour produire 1g.L⁻¹ de biomasse (g) (A)</i>	<i>Masse du constituant dans le milieu f/2 de Guillard (g) (B)</i>	<i>(A)/(B)</i>
10% (N)	NaNO ₃	0,603	0,075	8
2% (P)	NaH ₂ PO ₄ , H ₂ O	0,089	0,005	18

La solution de vitamines n'a pas été ajoutée car des essais de croissance des microalgues avec et adjonction de tels éléments ont permis d'observer une diminution de la vitesse de croissance de cette espèce en présence de vitamines.

Le milieu f/2 modifié utilisé pour la croissance de *Nannochloropsis oculata* est constitué de 18 mL de la solution mère de phosphate, 8 mL de la solution mère de nitrate et 1 mL de la solution mère de métaux pour un volume total de 1L d'eau de mer.

La souche est maintenue en erlenmeyer contenant un milieu f/2 modifié. Deux fois par mois, 10% du volume de la culture sont transférés dans un nouvel erlenmeyer contenant un volume de milieu f/2 permettant de maintenir une culture viable.

1.2.1.3 Protocole d'ensemencement du réacteur à airlift

Quatre litres de milieu f/2 modifié sont pompés (pompe péristaltique Masterflex) vers le réacteur à airlift en passant par un filtre stérilisant (Sartorius Millipore 0,2 µm).

Sous la hotte à flux laminaire, le contenu des erlenmeyers, hébergeant *N. oculata*, est transvasé dans une bouteille stérile avec un bouchon percé contenant deux passe-parois dont un relié à un filtre Sartolab 0,2 μm (entrée de l'air) et l'autre à un tube Masterflex et un raccord stériles. Sous la flamme du bec benzène, le tube masterflex est raccordé stérilement au tube avant la pompe. L'inoculum est ensuite pompé de la bouteille vers le réacteur à airlift.

1.2.2 Culture de *Skeletonema costatum*

La Diatomée *Skeletonema costatum* a été cultivée à IFREMER sur la station de Bouin en Vendée (85) dans des raceways extérieurs (Figure 34).



Figure 34 : Photo des raceways pour la culture de *Skeletonema costatum*

Les bassins de culture de 100 m³, sont remplis d'eau souterraine salée (eau de forage) et inoculés à 10% avec la culture précédente ou issue du bac voisin. Aucun apport de nutriment n'a été nécessaire pour la croissance de *Skeletonema costatum* dans l'eau de mer souterraine. Cette eau de mer a une qualité relativement constante au cours du temps. En sortie de forage, la température est d'environ 14°C. Une analyse en chromatographie ionique (Dionex) a permis de préciser que la concentration en différents sels dans l'eau souterraine est environ de 6,3 g.L⁻¹ de K⁺, 1,6 g.L⁻¹ de Ca²⁺ et 35 g.L⁻¹ de Na⁺.

Les microalgues sont cultivées en batch pendant 2 à 6 jours. En hiver les microalgues ont une vitesse de croissance plus faible en raison d'un ensoleillement et de températures plus faibles. Les microalgues peuvent être maintenues en culture dans les bassins jusqu'à 6 jours

avant leur phase de déclin. A l'inverse, la croissance des microalgues en été est très rapide. Celles-ci atteignent la phase sénescence au bout de 2-3 jours. En hiver, la concentration maximale en biomasse est d'environ $0,7 \cdot 10^9$ cellules.L⁻¹ alors qu'en été, elle est supérieure à $1 \cdot 10^9$ cellules.L⁻¹. Les prélèvements pour la reconstitution de l'eau de mer ont toujours été préférentiellement opérés dans le bac contenant des microalgues en phase de croissance exponentielle plutôt qu'en phase stationnaire.

1.3 Caractérisation de l'eau de mer

Les eaux de mer reconstituées et naturelles ont été analysées et caractérisées par des paramètres globaux et d'autres plus spécifiques tels que les concentrations en silice, la granulométrie, les concentrations en carbone organique total et dissous, en chlorophylle-a et le pouvoir colmatant de l'eau de mer.

1.3.1 *Paramètres physico-chimiques*

- Le pH de l'eau de mer reconstituée ou des solutions de nettoyage a été mesuré à l'aide d'un pHmètre Mettler Toledo FiveGo™ FG2.
- La conductivité a été mesurée avec un conductimètre Mettler Toledo FiveGo™ FG3.
- La température de l'eau de mer filtrée est mesurée en continue à l'aide d'un capteur WIKA ayant une incertitude de 0,1°C pour le pilote de filtration tangentielle et d'un transmetteur IFM-TA3130 ayant une incertitude de 0,1°C pour le pilote de filtration frontale.
- Les Matières En Suspension (MES) sont obtenues par filtration sur une membrane GF-F (0,7 µm) en fibres de verre d'un volume d'échantillon donné (V en litres). Le filtre est ensuite mis à sécher à l'étuve (105°C) durant 24h. Le filtre est pesé avant filtration (M_{avF}) et après filtration et séchage (M_{apF}). La concentration en MES est obtenue selon l'équation 5.

$$MES = \frac{M_{apF} - M_{avF}}{V}$$

5

- La turbidité est estimée par mesure directe de la lumière diffusée à 90° au travers de l'échantillon au moyen d'un turbidimètre HACH 2100AN Turbidimeter calibré avec des

étalons secondaires GELEX® (formazine) à une longueur d'onde de 860 nm. Les mesures de turbidité ont été réalisées le jour même de la manipulation.

1.3.2 Silice (SiO₂)

La méthode au bleu d'hétéropolie (Standard Methods for the Examination of water and wastewater) consiste à faire réagir la silice avec l'ion molybdate en conditions acides pour former des complexes silicomolybdiques. L'acide aminé réactif F ajouté réduit les complexes silicomolybdiques contenus dans l'échantillon et produit alors une couleur bleue dont l'intensité est proportionnelle à la concentration en silice (SiO₂). La lecture est donc obtenue à 815 nm avec le spectrophotomètre Hach DR2800. Cette méthode permet de détecter le SiO₂ ayant une concentration comprise entre 0,01 et 1,6 mg.L⁻¹.

1.3.3 Matières en suspension : Granulométrie

Les analyses granulométriques sont réalisées par dispersion en voie humide et analyse d'image sur le QicPic – LIXELL de Sympatec. L'échantillon, préalablement filtré à 200 µm, passe dans une cuve optique en quartz en continu pendant la mesure à l'aide d'une pompe péristaltique. Un plan de focalisation est réglé en début de mesure afin d'obtenir une image nette. Une source lumineuse traverse la cuve perpendiculairement au sens de circulation de l'échantillon. De l'autre côté de la cuve, une caméra enregistre les images à une fréquence de 10Hz. Les différentes images de particules enregistrées sont alors traitées avec le logiciel de traitement d'image (WINDOX). Le QicPic permet de détecter les particules dont la taille est comprise entre 2 et 200 µm.

1.3.4 Matières organiques (COT et COD)

Les valeurs de carbone organique total et dissous ont été déterminées avec le COTmètre Shimazu 5000A par oxydation thermique.

La verrerie utilisée pour cette analyse est décontaminée préalablement au four à 450°C pendant 5h. L'échantillon est d'abord acidifié avec 3% d'acide chlorhydrique (2 µmol.L⁻¹). Un bullage à l'azote est réalisé pendant 10 min afin que le carbone organique, transformé en carbone inorganique purgeable (CO₂ et HCO₃⁻) par l'acidification, soit chassé. Après ce bullage, l'échantillon ne contient que du carbone organique, on parle alors de carbone

organique non purgeable (No Purgeable Organic Carbon : NPOC). Le COT est mesuré directement par injection dans le COTmètre qui, via la vanne 4 voies, est dirigé dans un tube de quartz contenant un catalyseur de billes de platine placé à l'intérieur d'un four chauffé à 680°C. Le carbone organique, au contact du catalyseur, subit une oxydation thermique et est transformé en CO₂. Le CO₂ produit est évacué à l'aide d'un gaz vecteur : l'O₂ ultra-pur qui le dirige vers la cellule de détection infrarouge. La réponse du détecteur peut être visualisée sur l'écran de contrôle du COTmètre sous forme d'un pic ayant une surface proportionnelle à la concentration en carbone organique. Pour chaque échantillon analysé, 5 injections sont réalisées. Les analyses de COT et COD sont validées si le coefficient de variation (CV), est inférieur à 2%.

L'étalonnage de l'appareil a été effectué avec de l'hydrogénophthalate de potassium dans une gamme de concentration en carbone allant de 0 à 4 mg.L⁻¹. L'étalonnage est validé lorsque le coefficient de régression linéaire est égal à 1.

Le Carbone Organique Dissous (COD) est obtenu selon la même procédure mais en effectuant une préfiltration de l'échantillon à 0,7µm avant bullage acide. Le COD permet de détecter, par exemple, les complexes humiques-argileux, l'acide fulvique et humique, les carbohydrates, lipides, et glucides (Petitjean *et al.* 2004).

1.3.5 Chlorophylle-a (AFNOR 1999)

L'échantillon d'eau de mer est filtré sur une membrane en nitrocellulose de 25 mm de diamètre (seuil de coupure : 0,45 µm). Cette membrane est alors placée dans un tube en polypropylène contenant 10 mL d'acétone à 90% (v). La paroi cellulaire des microalgues contenues dans l'échantillon est alors lysée. Les tubes sont recouverts d'une feuille d'aluminium afin d'éviter une dégradation de la chlorophylle-a par la lumière et stockés pendant 12 heures à 4°C. La centrifugation (MIKRO 22R Hettich Zentrifugen) pendant 10 minutes à 3500 g permet de séparer les débris cellulaires qui migrent dans le culot, du contenu cellulaire qui reste dans le surnageant. Le surnageant est alors pipeté et transféré dans une cuve en quartz de trajet optique 1cm, puis l'absorbance à différentes longueurs d'onde sont déterminées via un spectrophotomètre UV/visible Lambda 10 Perkin Elmer.

La concentration en chlorophylle-a (µg.L⁻¹) est calculée d'après la norme AFNOR (AFNOR 1999) selon l'équation de SCOR-UNESCO (équation 6)

$$C = \frac{v}{V \cdot L} \times [1,64(A_{663} - A_{750}) - 2,16(A_{645} - A_{750}) + 0,10(A_{630} - A_{750})]$$

6

A_λ : Absorbance à λ nm

C : concentration brute de chlorophylle-a ($\mu\text{g/L}$)

v : volume de solvant initial utilisé pour l'extraction (mL)

V : volume d'échantillon filtré (L)

L : parcours optique de la cuve (cm)

Le calcul de l'indice de dégradation (ID) permet de corriger la concentration de chlorophylle-a brute en calculant le pourcentage de chlorophylle-a pure (sans chlorophylle-b) dans l'échantillon (P) (équations 7, 8 et 9) :

$$ID = \frac{A_{430} - A_{750}}{A_{410} - A_{750}}$$

7

$$P = 59,0 + 137,6 \ln ID$$

8

$$C_a = C \cdot \frac{P}{100}$$

9

1.3.6 Test de détection des microalgues dans le perméat

Pour détecter la présence ou non de microalgues dans le perméat, un volume de 500 mL de perméat est filtré stérilement sur une membrane de nitrocellulose quadrillée (0,2 μm). Après filtration, cette membrane est déposée sur une boîte de Pétri contenant le milieu gélosé f/2 modifié selon le protocole décrit partie 1.2.1.3. Les boîtes sont mises en culture pendant huit semaines dans un incubateur ayant une température constante (16°C) et une intensité lumineuse de 40 $\mu\text{mol}_{\text{hv}} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ (Burkholder *et al.* 2007).

1.3.7 Pouvoir colmatant

Le Silt Density Index «SDI » et le MFI « Modified Fouling Index » ont été déterminés en filtrant l'échantillon d'eau de mer à travers une membrane de 0,45 µm (47 mm de diamètre) en nitrocellulose à une pression constante de 2,1 bar (30 psi). Le SDI est défini selon l'équation 10.

$$SDI = \left(1 - \frac{t_i}{t_f}\right) \cdot \frac{100}{t}$$

10

Avec t_i : durée nécessaire en secondes pour filtrer les 500 premiers millilitres au temps $t=0$

t_f : durée nécessaire en secondes pour filtrer 500 mL à partir du temps t .

t : durée de filtration en minutes (5, 10 ou 15 min)

L'expression $\left(1 - \frac{t_i}{t_f}\right)$ est le coefficient de colmatage ; il doit être inférieur ou égal à 75%. Le problème de cette méthode est qu'il n'existe pas de relation linéaire entre l'index et la concentration en matières en suspension et colloïdales (Schippers et Verdouw 1980).

Pour rendre compte de façon plus pertinente le caractère colmatant d'une eau, une méthode appelée Modified Fouling Index (MFI) a été mise en place par Schippers et Verdouw (1980).

Le MFI est réalisé à partir du même protocole que le SDI. Le pas de mesure des volumes de perméat est de 30 secondes pendant 15 minutes de filtration. La filtration est frontale, un gâteau se forme ; la loi de Darcy peut être appliquée (équation 11).

$$t = \frac{\mu VR_m}{\Delta P \cdot A} + \frac{\mu V^2 \cdot \alpha \cdot C}{2\Delta P A^2}$$

$$\frac{t}{V} = a + MFI \times V$$

11

Avec

V : le volume filtré (m³)

t : la durée de filtration (s)

A : la surface de la membrane (m²)

R_{m,c} : la résistance membranaire et celle liée au colmatage (m⁻¹)

Le MFI (s.L⁻²) est obtenu graphiquement par détermination de la pente de la partie linéaire de la courbe t/V (s.L⁻¹) en fonction de V (L) (Schippers et Verdouw 1980).

2 Description des membranes

Dans cette étude, trois membranes différentes seront testées : PAN 50 kDa, PES 150 kDa et PVDF 0,1 µm. Ces membranes correspondent à celles couramment utilisées à l'échelle industrielle (Pearce 2007c; d). La température maximale admissible par les membranes de microfiltration et ultrafiltration est de 40°C. Les matériaux constituant l'unité doivent résister à des valeurs de pH entre 2 et 13. Les membranes PAN 50 kDa et PES 150 kDa sont asymétriques alors que la membrane PVDF 0,1 µm est symétrique. Les caractéristiques des trois membranes comparées lors de l'étude sont rapportées dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Caractéristiques des membranes utilisées lors de l'étude

Matériaux	PES	PAN	PVDF
Seuil de coupure	150 kDa	50 kDa	0,1 µm
Surface membranaire (m ²)	0,25	0,19	0,12
Diamètre des fibres interne/externe (mm)	0,9/*	0,8/1,4	1,4/2,2
Longueur des fibres (mm)	380	374	374
Nombres de fibres	-	400	140
PTM maximale (bar)	2,5	2	3
Nettoyage basique :			
concentration en NaOH (%)	0,4	0,4	0,5
concentration en NaOCl (ppm)	200	200	400
Nettoyage acide : concentration en acide citrique (%)	1	1	2

*membrane multicanaux (7 canaux par fibre)

La perméabilité après nettoyage chimique sera considérée comme satisfaisante lorsqu'elle sera équivalente à 90% de la perméabilité initiale de la membrane neuve.

3 Description du pilote de filtration tangentielle

Le pilote MAXIM™ (Pall) (Figure 35) est un pilote de microfiltration et d'ultrafiltration sur membranes à fibres creuses à filtration interne-externe en tangentielle. Les capteurs de pression, de température et de niveau ainsi que le débitmètre de recirculation sont connectés électroniquement à un automate (4-20 mA) permettant l'acquisition et le suivi des données mesurées.

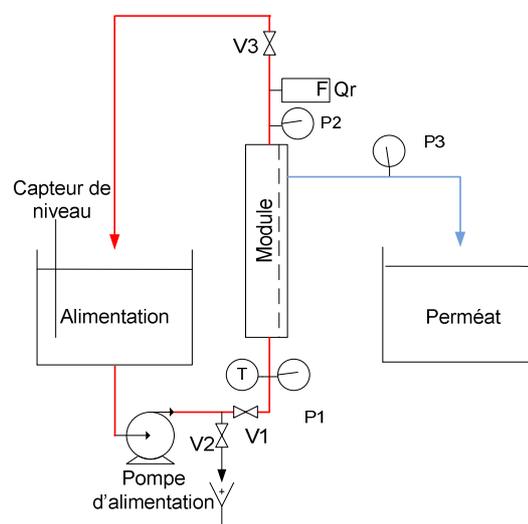


Figure 35 : Photo et schéma PID du pilote d'UF/MF en tangentielle – MAXIM™ PALL.

L'installation est constituée (Figure 35) :

- d'une cuve de 10L en verre,
- d'une pompe d'alimentation à membranes Quattroflow 1200S (0,1 à 200 L.min⁻¹, pression maximale de 8 bars),
- de trois vannes manuelles à pointeau (V1, V2, V3).

Les vannes V1, V2 et V3 sont des vannes manuelles. V2 permet de purger l'installation et V1 permet d'isoler la membrane lors de cette vidange. La vanne V3 est une

vanne de contre pression ; elle permet de contrôler la pression transmembranaire et le débit de recirculation. Lors de la filtration V1 et V3 sont ouvertes et V2 est fermée.

- de trois capteurs de pression (WIKA 4-20 mA),
 - P1 et P2 ont une plage de mesure de 0 à 6 bar
 - P3 a une plage de mesure de 0 à 2,5 bar
- d'un débitmètre électromagnétique (ABB Miniflow) permettant de mesurer un débit jusqu'à 50 L.min⁻¹,
- d'un capteur de température de 0 à 100°C,

Plusieurs membranes ont été utilisées sur l'unité de filtration : la membrane d'ultrafiltration PAN 50 kDa contient 400 fibres ayant un diamètre interne de 0,8 mm. La membrane de PVDF 0,1 µm contient 140 fibres de 1,4 mm de diamètre.

L'unité de filtration a été conçue pour qu'elle soit le plus modulable possible, c'est-à-dire qu'elle puisse permettre une utilisation de différentes membranes et dans différentes conditions opératoires.

Quel que soit le mode de filtration effectué, les flux de perméat obtenus sont corrigés à 20°C à l'aide de l'équation 12.

$$J_{20^{\circ}\text{C}} = \frac{J_{T^{\circ}\text{exp}} \times \mu_{T^{\circ}\text{exp}}}{\mu_{20^{\circ}\text{C}}}$$

12

Avec

$\mu_{T^{\circ}\text{exp}}$: Viscosité dynamique de l'eau à la température expérimentale de filtration (Pa.s)

$\mu_{20^{\circ}\text{C}}$: Viscosité dynamique de l'eau à 20°C (Pa.s)

$J_{20^{\circ}\text{C}}$: Flux de perméat corrigé à 20°C (L.h⁻¹.m⁻²)

$J_{T^{\circ}\text{exp}}$: Flux calculé avec la température expérimentale (L.h⁻¹.m⁻²)

4 Description de l'unité de filtration frontale

Suite à la synthèse bibliographique, il a été choisi d'étudier les potentialités de la filtration membranaire frontale et sous pression de l'intérieur vers l'extérieur des fibres. D'après la littérature (chapitre 1, partie 3), le mode de filtration le plus utilisé est la filtration frontale à débit de perméat constant pour le prétraitement de l'eau de mer par microfiltration ou ultrafiltration avant osmose inverse. A l'échelle industrielle, les installations de microfiltration et d'ultrafiltration de l'eau de mer opèrent communément en mode frontal à flux de perméat constant (Kennedy *et al.* 2008).

Au cours de ma thèse, nous avons écrit un cahier des charges pour le dimensionnement d'une unité de micro- ou d'ultrafiltration de l'eau de mer car le pilote utilisé pour la filtration tangentielle ne permet pas d'effectuer des filtrations frontales à flux de perméat constant avec des rétrolavages séquentiels.

L'unité de filtration frontale devait répondre aux exigences suivantes :

- Filtration frontale avec programmation possible des durées de filtration (entre 15 et 90 min) et de rétrolavage (entre 20 s et 120 s),
- Maintien d'un flux de perméat constant pendant la filtration (entre 8 et 120 L.h⁻¹)
- Maintien d'un flux de rétrolavage constant pendant une durée inférieure à 2 min
- Choix d'une pompe d'alimentation permettant la limitation du cisaillement et d'une technologie permettant la limitation des pulsations
- Nettoyage chimique en tangential avec recirculation possible du perméat et du rétentat dans la charge et programmation de la durée du nettoyage
- Résistance à des gammes de températures et de pH variables (pH entre 1 et 12, température entre 1 et 100°C)
- Possibilité d'utilisation de l'unité avec différentes membranes de microfiltration et d'ultrafiltration (surface, dimension et seuil de coupure)
- Précision minimale des capteurs de pression à 0,01 bar, des capteurs de température à 0,1°C et du débitmètre à 0,1 L.h⁻¹
- Acquisition des données (pression, température, débit, temps...) sur programme Labview

Le Tableau 20 présente une partie des gammes de différents paramètres pour le dimensionnement et la construction de l'unité de filtration frontale.

Tableau 20 : Gammes des différents paramètres pour la construction du pilote de filtration frontale

Gamme de température (°C)	4-40
Gamme de pH	2-13
Seuils de coupure testés	10 kDa à 0,2 µm
Dimension des modules	Variable
Surface membranaire (m ²)	≤ 0,5
Pression maximale en filtration (bar)	1
Pression maximale pendant le rétrolavage (bar)	3
Débit de la pompe (L.h ⁻¹)	8-120
Débit de rétrolavage (L.h ⁻¹)	≤ 150

Le cisaillement des pompes peut constituer un système de traitement à part entière pour le traitement des eaux de ballast. Mais en MF et UF, il est à éviter afin de limiter la production de particules de plus petite taille pouvant induire un blocage des pores / adsorption.

La pompe a été choisie de façon à ce que les microalgues subissent le moins de cisaillement possible. Les pompes centrifuges ne permettent pas de mettre en mouvement les microalgues contenues dans le fluide sans les cisailer car la vitesse d'agitation est importante dans la volute de la pompe. Quelle que soit la souche de microalgue cultivée, les pompes volumétriques (péristaltiques, à membranes et à vis) induisent moins de cisaillement que les pompes centrifuges lorsque le nombre de passage dans la pompe augmente (Gudin et Chaumont 1991; Jaouen *et al.* 1999). Une étude a été réalisée mettant en évidence l'action des types de pompes sur la dégradation des microalgues (*Arthrospira platensis*). Les pompes suivantes ont été testées : pompe péristaltique, pompe à engrenages, pompe à piston, pompe à membranes. Cette étude a permis de conclure que les pompes à membranes induisent peu de cisaillement malgré la multiplication des passages dans la pompe (d'après les observations microscopiques et analyses de la répartition granulométrique) (Le Borgne 2011).

Sachant que lors de la filtration frontale, l'eau de mer ne passe qu'une seule fois dans la pompe (pas de recirculation), le cisaillement devrait être limité en utilisant une pompe volumétrique péristaltique ou à membranes. Pour cette étude, une pompe à membrane a été

choisie. L'avantage des pompes à membranes réside dans leur faible besoin de maintenance (pour les péristaltique, il faut régulièrement changer le tuyau).



Figure 36 : Photo de l'unité de filtration frontale à flux de perméat constant

Dans l'installation, la pompe de rétrolavage a été remplacée par une cuve sous pression afin de diminuer le volume mort.

L'unité de filtration frontale à flux de perméat constant dimensionnée dans cette étude est présentée Figure 36.

4.1 Description de l'installation

4.1.1 Description des principaux éléments constituant l'unité de filtration frontale

Les cuves d'alimentation et de rétrolavage ont une capacité de 30L et 5L respectivement. Afin d'assurer une charge d'alimentation homogène, celle-ci est agitée à 200

tr/min avec un système d'agitation de type WIKA (tige 4 hélices de diamètre 50 mm). Un capteur de niveau est placé au fond de la cuve d'alimentation. Un échangeur de chaleur (Huber D77656) permet de maintenir la température à 20°C dans l'alimentation pendant les cycles de filtration et de rétrolavage, le nettoyage de la membrane et les perméabilités à l'eau osmosée.

Les principaux éléments de l'unité de filtration frontale sont décrits dans cette partie. La pompe choisie pour ce pilote est une pompe volumétrique à membrane de type Grunfos DMX 115-3 équipée d'un variateur de vitesse. Cette pompe a l'avantage de limiter le cisaillement mécanique. Elle peut assurer un débit allant de 8 à 120 L.h⁻¹ avec une pression maximale de 3 bar. Pour limiter les pulsations engendrées par la pompe, un ballon-amortisseur (Stübbe DHV 715-SL) est placé après celle-ci. La fréquence de rotation du moteur de la pompe est de 15 à 60Hz.

Le débit de perméat est mesuré à l'aide d'un débitmètre électromagnétique (FLOMID FX) dont le principe est basé sur la mesure de l'induction de Faraday. Celui-ci est relié à l'automate et permet des mesures sur une plage de 8 à 250 L.h⁻¹ avec une précision de 0,1 L.h⁻¹. Le flux de perméat peut être régulé à l'aide de l'automate en agissant sur la fréquence de la pompe. Les essais de filtration ont été effectués à flux de perméat constant. Une quantité de NaCl est nécessaire afin que le débit soit mesuré.

Des capteurs de pression WIKA sont installés en amont de la membrane (0 à 2,5 bar) et au niveau de la sortie perméat (0 à 4 bar). Le capteur de pression installé à la sortie du perméat doit également pouvoir mesurer la pression exercée pendant le rétrolavage qui serait relativement plus importante. La précision de la mesure de la pression pour les 2 types de capteur est de l'ordre de 1% de la pleine échelle.

Une sonde de température (IFM TA3130) est placée en amont de la membrane. La plage de mesure est de 0 à 140°C avec une précision de 0,1°C. Les mesures de température permettront de corriger le flux de perméat à 20°C.

Le débit de rétrolavage est contrôlé à partir du réglage de la pression du détendeur relié à la cuve sous pression contenant le perméat (Figure 37).

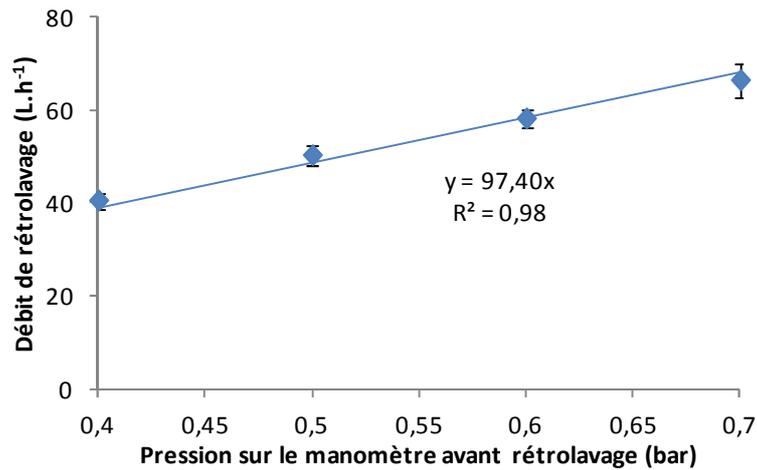


Figure 37 : Etalonnage du détendeur pour le réglage du débit de rétrolavage

Pendant la phase de rétrolavage, le perméat accumulé dans la cuve est dirigé dans le sens inverse de la filtration. Des vannes pneumatiques permettent d'isoler la cuve de rétrolavage du réseau d'air comprimé. La cuve servant au rétrolavage a une capacité maximale de 5L. Un capteur de niveau contenu au fond de la cuve de rétrolavage permet d'éviter un déclenchement d'un cycle de rétrolavage en l'absence d'eau dans la cuve et un éventuel dysfonctionnement qui serait engendré par la présence d'air dans le circuit.

Le passage du mode filtration au mode rétrolavage s'effectue à l'aide de vannes pneumatiques (V3, V5 et V6) reliées à l'automate et au réseau d'air comprimé (6-7 bar). Les vannes V1, V2 et V4 sont des vannes manuelles. Ces vannes permettent respectivement l'isolement, la purge et le contrôle du débit de recirculation tangentielle pendant le nettoyage chimique.

Tous les capteurs (débit, pression et température), le variateur de vitesse et les vannes pneumatiques sont raccordés à l'automate.

La section de passage est la même le long de l'ensemble du circuit hydraulique (vannes, débitmètre...) afin d'éviter des zones de rétrécissement qui pourraient être le siège de contraintes mécaniques pouvant induire une altération cellulaire.

4.1.2 Description du fonctionnement

4.1.2.1 Cycles de filtration et de rétrolavage

La Figure 38 représente le cheminement de la circulation de l'eau lors de la filtration frontale. Le liquide à traiter est dirigé vers la membrane par la pompe. L'ouverture de la vanne V3 avant le 1^{er} cycle permet d'évacuer l'air qui pourrait être piégé dans le module. La totalité de la surface de filtration est ainsi assurée.

Au cours de la filtration effectuée de l'intérieur vers l'extérieur des fibres, les vannes V3 et V4 sont fermées, le perméat est acheminé vers la cuve qui est équipée d'un système de surverse (vanne V5 ouverte et V6 fermée).

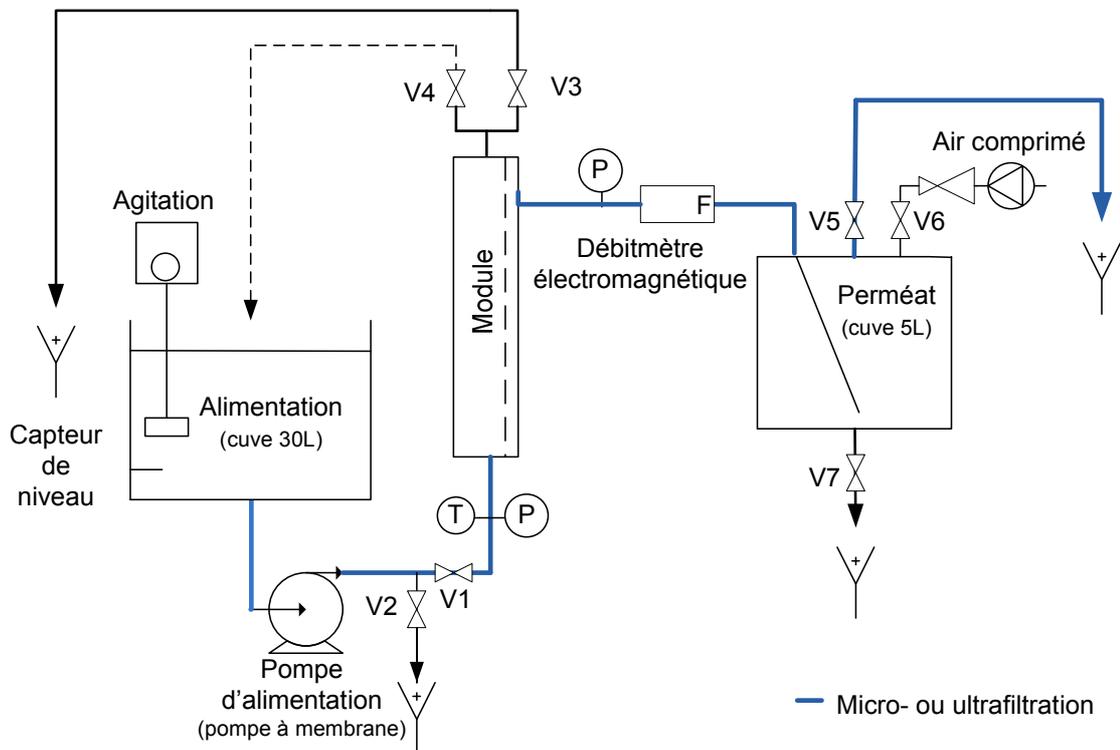


Figure 38 : Circulation de l'eau dans l'unité pendant un cycle de filtration

La Figure 39 présente le sens de circulation de l'eau pendant le cycle de rétrolavage. La vanne pneumatique V5 est fermée et les vannes V3 et V6 sont ouvertes. La cuve de rétrolavage est reliée au circuit d'air comprimé. La pression, préalablement réglée par un détendeur en amont de la cuve, induit le passage du perméat dans le sens inverse de la filtration. Le

rétrolavage permet d'évacuer la matière accumulée sur la partie interne des fibres membranaires par le haut du module.

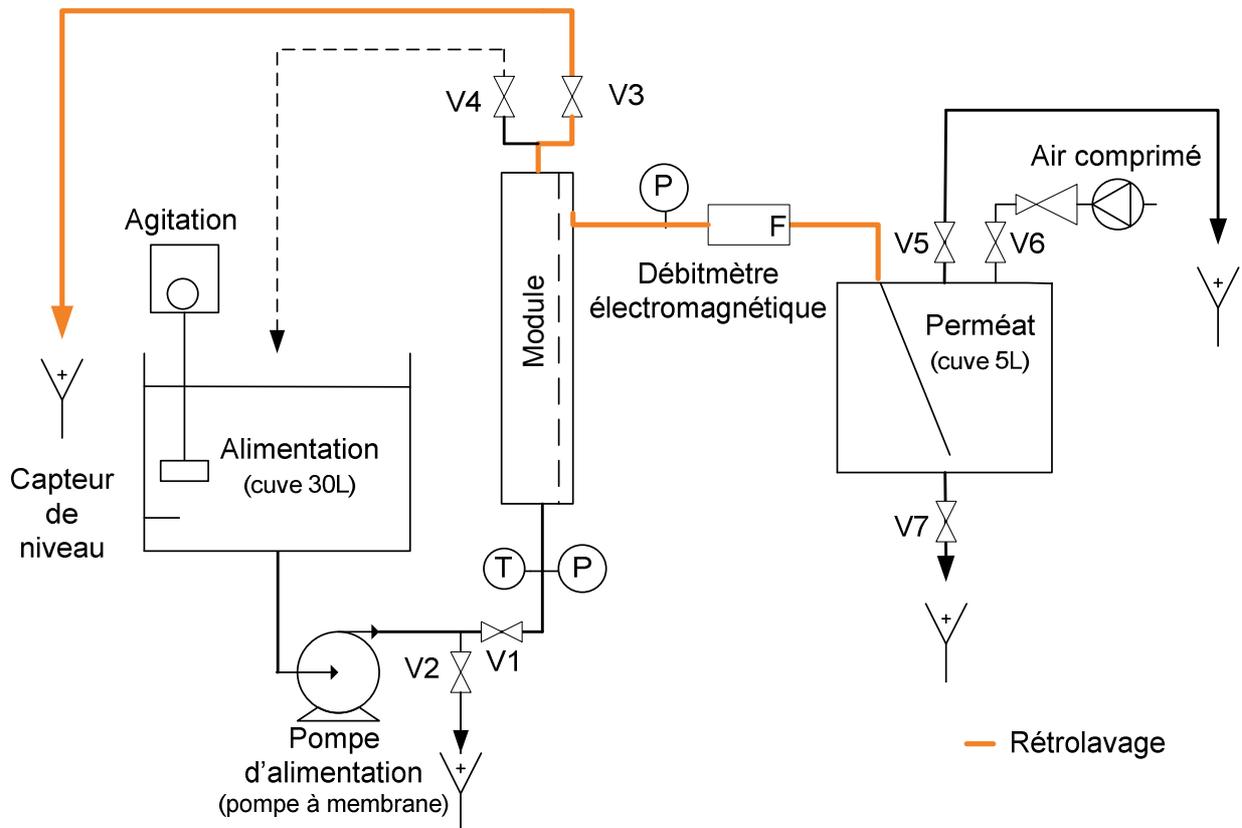


Figure 39 : Circulation de l'eau dans l'unité de filtration frontale pendant un cycle de rétrolavage

4.1.2.2 Nettoyage chimique et protocole

Pendant les cycles de nettoyage, la circulation se fait tangentielle à l'intérieur des fibres. La solution de nettoyage s'écoule ensuite soit directement dans le bac d'alimentation (V4 entrouverte) soit dans la cuve de rétrolavage puis dans la cuve d'alimentation. L'unité de filtration fonctionne donc en recirculation totale (Figure 40). La fréquence de la rotation de la pompe est constante et réglée sur 38 Hz, soit un débit d'environ 48 L.h^{-1} . Pendant les 30 min de nettoyage, un rétrolavage est effectué au même débit toutes les 10 min.

À la fin du nettoyage, l'unité est vidangée en ouvrant les vannes V2 et V7.

Après filtration de l'eau de mer et après chaque nettoyage, un rinçage à l'eau osmosée (60L) est effectué en mode tangentiel avec évacuation du perméat et des eaux de rétrolavage.

Après le rinçage, une perméation à l'eau osmosée ($100 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) est effectuée en appliquant manuellement quatre paliers de débits différents : 20, 30, 40 et $50 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ pour suivre l'évolution de la chute de pression sur le programme Labview.

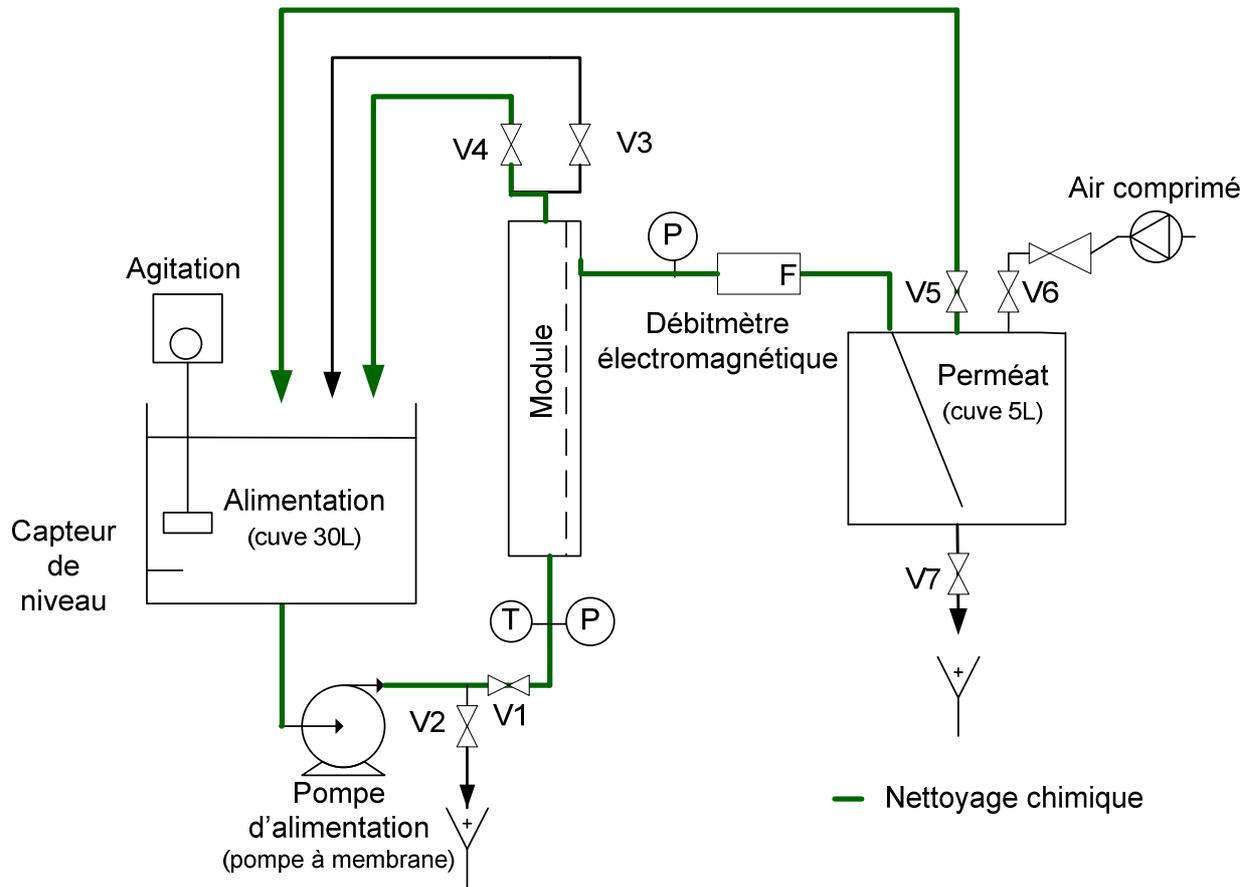


Figure 40 : Circulation des solutions de nettoyage dans l'unité de filtration frontale

4.1.3 Description des fonctionnalités de l'installation expérimentale - Paramètres fixés avant la mise en marche et acquisition

L'installation permet d'effectuer plusieurs modes de fonctionnement nécessaires pour la filtration et le rétrolavage à travers une succession de séquences (Figure 41). Pour tous les essais de filtration, la phase de repos a été réglée à 5s.



Figure 41 : Schéma d'une séquence de filtration/rétrolavage

Au cours de chaque filtration frontale, des réglages sont à effectuer :

- pour les cycles de filtration/rétrolavage, on règle :
 - le débit de perméat
 - les durées de filtration, de rétrolavage et de repos
- pour la programmation (ou non) du cycle de rétrolavage à partir d'une certaine valeur de pression atteinte lors de la filtration, on fixe :
 - la pression maximale de consigne en amont de la membrane
 - la durée du rétrolavage automatique
- pour la protection de la membrane (sécurité), on règle :
 - la température maximale induisant l'arrêt de la pompe
 - la pression maximale en amont de la membrane induisant l'arrêt de la pompe
 - la PTM maximale provoquant l'arrêt de la pompe

De la même manière au cours de la filtration tangentielle, des consignes sont également données :

- pour le nettoyage de la membrane, on fixe :
 - la durée de circulation tangentielle de la solution de nettoyage par cycle
 - la durée du rétrolavage
 - la durée de repos
 - la durée totale du nettoyage : lorsque cette durée est atteinte, la pompe s'arrête.
- pour la protection de la membrane, on règle :
 - la pression maximale en amont de la membrane déclenchant l'arrêt de la pompe
 - la température maximale induisant l'arrêt de la pompe.

L'installation est équipée d'un système de sécurité permettant l'arrêt immédiat de la pompe suite à une baisse de niveau.

Un programme d'acquisition (Labview) relié à l'automate permet d'enregistrer à une fréquence de 5s les paramètres suivants : débit, pressions, température et temps.

Chapitre 3. Résultats expérimentaux

Nous avons fait le choix de filtrer l'eau de mer pendant le ballastage, plutôt que pendant le déballastage car les eaux de rétrolavage peuvent être déversées en mer.

Il a été rapporté que, la qualité de l'eau de mer varie au cours des saisons et en fonction de la localisation géographique, et de ce fait, une eau de mer de qualité plus constante devra être utilisée pour comparer l'hydrodynamique des microfiltrations et ultrafiltrations.

Le choix d'étudier la microfiltration et l'ultrafiltration d'eau de mer dans des conditions défavorables, c'est-à-dire en présence de blooms algaux, a été effectué. Si la microfiltration et l'ultrafiltration des eaux les plus chargées en microalgues donne des résultats satisfaisants en termes de taux de rétention et de flux de perméation, alors elles devraient être efficaces sur une eau de mer de concentration phytoplanctonique inférieure. L'eau de mer qui sera filtrée devra avoir des caractéristiques relativement constantes afin de pouvoir étudier l'influence des paramètres du procédé sur les performances de la filtration.

1 Étude des caractéristiques et de la variabilité de différentes eaux de mer

1.1 Analyse d'une eau de mer naturelle prélevée à Pornichet

Le but de cette partie est d'étudier la variabilité hebdomadaire de la qualité d'une eau de mer prélevée au même endroit pendant un mois. En effet, pour pouvoir étudier l'influence d'un paramètre sur les performances d'une filtration, il faut s'assurer que toutes les autres conditions restent inchangées et notamment la qualité de l'eau à filtrer. Il serait difficile de choisir la membrane la plus adaptée à la problématique si la qualité de la suspension à filtrer changeait car les performances de la filtration pourraient être attribuables à la qualité de l'eau de mer ou aux caractéristiques de l'eau de mer.

Tableau 21 : Analyses de l'eau de mer et variabilité

	Turbidité (NTU)	MES (mg.L ⁻¹)	Chl a (µg.L ⁻¹)	COT (mg.L ⁻¹)	COD (mg.L ⁻¹)	MFI (s.L ⁻²)	Conductivité (mS.cm ⁻¹)	pH	SiO₂ (mg.L ⁻¹)
Etude bibliographique (chapitre 1 – partie 1.3)	0,05-300	<0,5-875	0,1-215	0,1-10	<10	-	30,5-57,3	7,4-9,6	0,5-7,2
Eau de mer prélevée au port de Pornichet	3,7 (+/-2,8)	5,4 (+/-3,2)	1,1 (+/-1,1)	3,9 (-)	-	140 (+/-234)	43,1 (+/-2,2)	8,0 (+/-0,1)	0,95 (+/- 0,43)
Eau de mer reconstituée	2,3 (+/-0,3)	3,2 (+/- 0,6)	79,4 (+/- 3,5)	2,2 (+/- 0,3)	0,5 (+/- 0,1)	79 (+/-18)	44,1 (+/- 0,1)	8,6 (+/- 0,1)	0,95 (+/- 0,24)

Nombre d'échantillons analysés : 1-4 pour l'eau de mer de Pornichet et 11-17 pour l'eau de mer reconstituée.

Quatre prélèvements d'eau de mer ont été effectués entre octobre et novembre 2010 au port de Pornichet (Lat 47,2 – Long 2,3).

Les analyses suivantes ont été effectuées sur l'eau de mer naturelle le jour même du prélèvement :

- Turbidité
- MES
- Chlorophylle-a
- COT/COD
- Analyses granulométriques
- MFI / SDI₅
- Conductivité
- Silice (SiO₂)

Les valeurs moyennes des analyses des eaux de mer naturelles prélevées au port de Pornichet, ainsi que les intervalles de confiance (95%) sont présentées dans le Tableau 21. La répartition granulométrique en nombre est présentée sur la Figure 42.

Les valeurs des analyses obtenues pour l'eau de mer naturelle sont dans les gammes de concentrations mentionnées dans le Tableau 21.

Les valeurs moyennes des MES et de la turbidité des quatre échantillons d'eau de mer naturelle prélevées se sont révélées assez faibles : 5,4 mg.L⁻¹ et 3,7 NTU respectivement. En un mois, d'importantes variations ont été observées sur ces deux paramètres, à savoir environ 60% sur la valeur des MES et 70% sur la valeur de la turbidité. Ces fortes variations de la qualité de l'eau de mer naturelle sont dues à la localisation du prélèvement. En effet, Pornichet est situé à proximité de l'estuaire de la Loire. Par conséquent, l'estuaire induit un apport variable de matière particulaire dans l'eau de mer.

Comme les prélèvements d'eau de mer naturelle ont été effectués en hiver et donc en période moins propice aux blooms algaux, la concentration en chlorophylle-a est faible (1,1 +/- 1,1 µg.L⁻¹).

La concentration en COT a été mesurée sur un seul prélèvement d'eau de mer (problème technique sur le COTmètre). L'incertitude de mesure n'a donc pas pu être calculée. La valeur relativement importante de COT pourrait être induite par le fait que le prélèvement a été effectué dans une zone portuaire où des contaminations organiques peuvent avoir lieu.

L'eau de mer de Pornichet présente un indice de colmatage très variable. Le MFI est de 140 (+/- 234 s.L⁻²). Par conséquent, le pouvoir colmatant de l'eau de mer naturelle prélevée chaque semaine pendant un mois est très variable.

La répartition granulométrique différentielle et cumulée exprimée en nombre de particules est présentée Figure 42. Elle correspond à la répartition granulométrique moyenne de quatre prélèvements d'eau de mer naturelle prélevés au même endroit, à Pornichet, à une semaine d'intervalle. La répartition granulométrique d'une eau de mer reconstituée est également représentée (Figure 42) ; cette dernière répartition sera analysée dans la partie 1.2 (chapitre 3). Sur ce graphique, la taille indiquée en abscisse, correspond à la valeur moyenne de la classe. Par exemple, une taille moyenne de classe de 2,5 µm correspond à des particules dont la taille est supérieure à 2 µm et inférieure à 3 µm. La répartition différentielle correspond au nombre de particules présente par classe ramené au nombre total de particules. La répartition cumulée correspond à la somme des répartitions différentielles. Le diamètre moyen des particules, obtenu suite à l'analyse granulométrique de l'eau de mer naturelle, est d'environ 3,5 µm. La limite de détection de la taille des particules étant de 2 µm, 50% des particules détectées ont une taille comprise entre 2 et 4 µm. D'après Chua *et al.* (2003), l'analyse de la répartition granulométrique d'une eau de mer prélevée à Singapour présente une répartition similaire avec une majorité des particules (96%) entre 2 et 5 µm (Chua *et al.* 2003).

La conductivité de l'eau de mer de Pornichet est de 43,1 mS.cm⁻¹ et varie de plus ou moins 2,2 mS.cm⁻¹. Cette variation s'explique par le fait que les prélèvements ont été effectués avant et après des périodes de pluies. Le pH est resté relativement stable durant cette campagne de prélèvement (8,0 +/- 0,1). La concentration en silice est de 0,95 +/- 0,43 mg.L⁻¹.

Afin de rendre compte de l'impact de la variabilité des caractéristiques de l'eau de mer sur les performances d'une ultrafiltration, deux prélèvements d'eau de mer opérés à Pornichet à une semaine d'intervalle ont été ultrafiltrés dans les mêmes conditions opératoires. Une filtration tangentielle a donc été réalisée sur une membrane PAN 50 kDa à 20°C et à 0,4, 1,0 et 1,4 bar. La vitesse tangentielle dans les fibres était de 1 m.s⁻¹. Les résultats ont mis en évidence que la perméabilité de l'eau de mer était de 273 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹ pour une filtration contre 354 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹ pour l'autre.

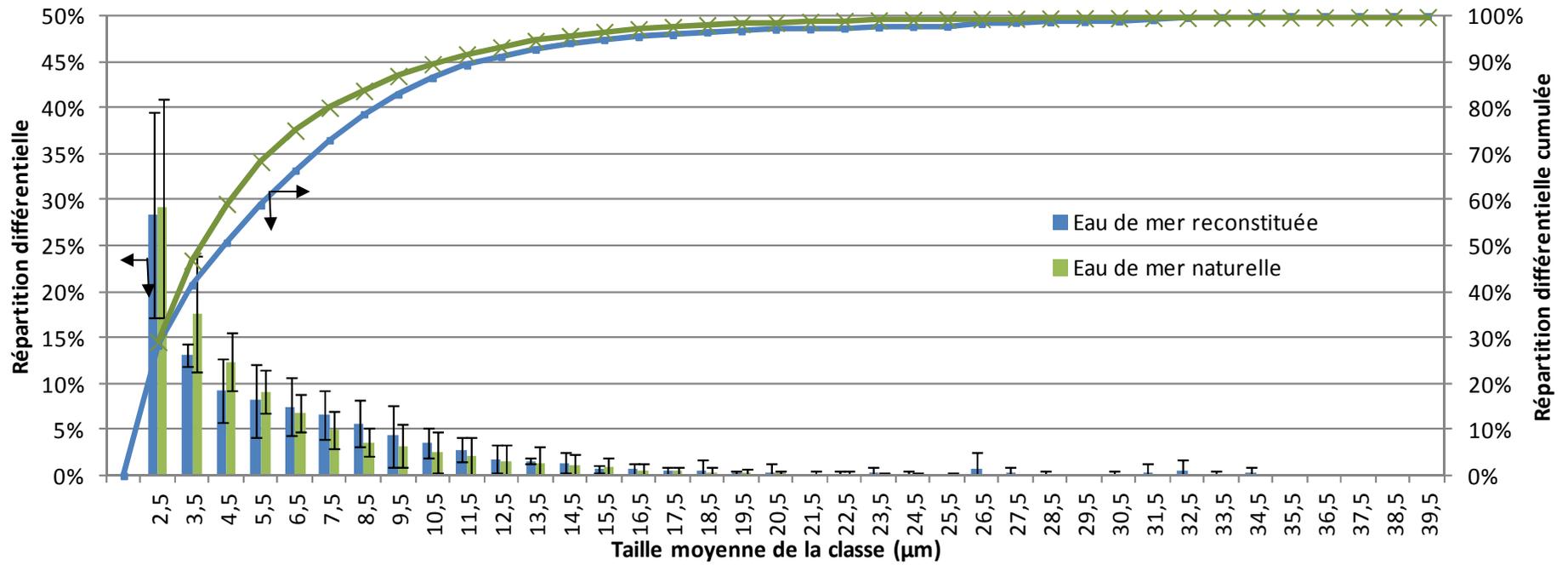


Figure 42 : Répartition granulométrique différentielle et cumulée en nombre des particules de l'eau de mer reconstituée

(Moyenne sur 5 essais de reconstitution de l'eau de mer et sur quatre prélèvements d'eau de mer naturelle opérés à une semaine d'intervalle à Pornichet)

En conclusion, il existe une trop grande variabilité des paramètres physico-chimiques de l'eau de mer naturelle prélevée à Pornichet, pour étudier l'influence des paramètres opératoires fixés sur le procédé (matériau, seuil de coupure) vis-à-vis d'une ressource en eau de mer : les modifications des performances de l'ultrafiltration pourraient être imputables à une variation des caractéristiques de l'eau de mer et non à un changement des conditions de filtration.

Une eau de mer a donc été reconstituée au laboratoire pour limiter ces variations et donc pouvoir comparer les filtrations d'un essai à l'autre.

1.2 Analyse d'une eau de mer à ballaster préparée au laboratoire

Dans cette étude, nous avons fait le choix de reconstituer une eau de mer à ballaster ayant une concentration maximale en phytoplancton correspondant à une importante floraison algale.

Une eau de mer à ballaster a ainsi été reconstituée en utilisant les cultures de *Skeletonema costatum* et de *Nannochloropsis oculata* et ce pour chaque essai expérimental comme décrit dans le chapitre 2 – partie 1.1. L'eau de mer a été reconstituée 17 fois en suivant le même protocole. A chaque fois qu'une eau de mer a été reconstituée, la conductivité, la turbidité, les concentrations en MES, chlorophylle-a, COT et COD ont été analysées selon les protocoles décrits dans le chapitre 2 – partie 1.3. Les moyennes des valeurs des analyses de l'eau de mer reconstituée sont présentées dans le Tableau 21.

La turbidité moyenne des suspensions reconstituée était de 2,3 +/- 0,3 NTU. La concentration en matière en suspension et en chlorophylle-a étaient en moyenne de 3,2 +/- 0,6 mg.L⁻¹ et 79,4 +/- 3,5 µg.L⁻¹ respectivement. Le carbone organique total et dissous étaient de 2,2 +/- 0,3 mg.L⁻¹ et 0,5 +/- 0,1 mg.L⁻¹ respectivement. L'eau de mer reconstituée en laboratoire a une conductivité de 44,1 +/- 0,1 mS.cm⁻¹ correspondant à une concentration en NaCl de 30 g.L⁻¹. La concentration en SiO₂ était de 0,95 +/- 0,24 mg.L⁻¹ et le pH de 8,6 +/- 0,13.

Les valeurs des concentrations de l'eau de mer reconstituée se situent dans les gammes de valeurs des analyses reportées dans la littérature.

Les valeurs de turbidité, MES, COT, conductivité, pH, et de concentration en silice sont assez proches de celles de l'eau de mer naturelle prélevée à Pornichet. A l'inverse, les valeurs de chlorophylle-a sont nettement supérieures : $79,4 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour l'eau de mer reconstituée contre $1,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour l'eau de mer prélevée à Pornichet. Pour rappel, nous avons fait le choix de nous placer dans des conditions défavorables pour la filtration, c'est-à-dire en mimant un bloom planctonique. Il est à noter que cette eau de mer reconstituée est une base pour l'étude de la filtration d'une eau de mer à ballaster riche en microalgues pour mettre en évidence les interactions entre les microalgues et les membranes et comprendre les mécanismes de colmatage liés à la filtration de microalgues. Par la suite de cette étude, l'impact d'une augmentation de la concentration en matières en suspension devra être étudié afin de montrer la potentialité de la microfiltration ou de l'ultrafiltration pour le traitement des eaux de ballastage.

L'intervalle de confiance pour la turbidité est de 2,8 NTU pour l'eau de mer naturelle contre 0,3 NTU pour l'eau de mer reconstituée (Tableau 21), soit une incertitude de 76% en ce qui concerne l'eau de mer prélevée à Pornichet contre seulement 13% pour l'eau de mer reconstituée.

Les concentrations en MES révèlent une incertitude de 60% et 18% respectivement pour l'eau de mer naturelle et l'eau de mer reconstituée.

La répartition granulométrique présente un pic observable autour de $2,5 \mu\text{m}$ correspondant principalement aux microalgues *Nannochloropsis oculata*. Le diamètre moyen des particules détectées est d'environ $4,5 \mu\text{m}$; donc la taille moyenne des particules de l'eau de mer reconstituée est supérieure à celle de l'eau de mer prélevée à Pornichet. Pour l'eau de mer reconstituée 50% des particules ont une taille comprise entre 2 et $5 \mu\text{m}$. A noter ici que l'analyse de la répartition granulométrique a été réalisée à partir de cinq prélèvements d'eau de mer reconstituée. Les diatomées *Skeletonema costatum* ne sont pas détectées en chaîne par le granulomètre mais par unité cellulaire car leur structure siliceuse externe, appelée frustule, n'est pas suffisamment opaque ou colorée pour être détectée par le granulomètre laser. Donc, seuls les chloroplastes sont détectés. Ceci induit un biais dans l'analyse de la taille des particules. La taille des diatomées est en moyenne de $10 \mu\text{m}$. Ces microalgues sont assemblées en chaînes de 2 à 10 unités, les particules détectées devraient donc être comprises entre 20 et $100 \mu\text{m}$. Or sur le graphique de la répartition granulométrique, aucun pic n'est observable dans ces classes de taille.

Le granulomètre n'est pas adapté pour la description de la répartition granulométrique des particules avec précision notamment pour les particules de taille inférieure à 2 μm et pour des particules transparentes. Des tests de viabilité pour la détection des microalgues dans le perméat permettront donc de mettre en évidence la rétention des microalgues par les membranes.

Les mesures de la concentration en chlorophylle-a, révèlent un intervalle de confiance important sur l'eau de mer naturelle de 100%, contre seulement 4% avec l'eau de mer reconstituée. Le choix de l'eau de mer reconstituée permet donc d'obtenir une concentration en microalgues plus constante.

Un intervalle de confiance de 0,3 mg.L^{-1} a été calculé sur les valeurs de concentration en COT de l'eau de mer reconstituée.

Les valeurs de MFI pour l'eau de mer reconstituée sont de 79,2 (+/-18,0) s.L^{-2} . Les valeurs de MFI et leur variation sont plus faibles pour l'eau de mer reconstituée que pour l'eau de mer naturelle. Les valeurs de SDI_3 sont supérieures à 25%. min^{-1} pour l'eau de mer reconstituée.

Les mesures de conductivité effectuées sur les différents prélèvements d'eau de mer de Pornichet varient de 5%. La variabilité de la conductivité est notamment due aux épisodes pluvieux qui diluent plus ou moins les concentrations en sels contenues dans l'eau de mer. La reconstitution de l'eau de mer permet donc de s'affranchir de ce problème. En effet, un écart de seulement 0,22% a été observé lors des mesures réalisées sur l'eau de mer reconstituée.

Les valeurs de pH sont constantes pour l'eau de mer reconstituée.

L'eau de mer reconstituée présente donc l'avantage d'avoir des caractéristiques physico-chimiques et biologiques moins variables que l'eau de mer naturelle et va donc permettre de comparer plus facilement les microfiltrations et ultrafiltrations entre elles.

2 Étude de la filtration tangentielle de l'eau de mer reconstituée

Le but de cette partie est d'évaluer l'intérêt ou non du mode tangentiel de filtration (Figure 43-b) pour la filtration de l'eau de mer. Dans un premier temps, plusieurs vitesses tangentielles ont été testées afin d'atteindre les flux limites et de mettre en évidence l'intérêt de l'utilisation du mode tangentiel (Figure 43). Les valeurs de flux limite en fonction de chaque

vitesse testée permettraient de définir une hypothèse concernant les valeurs de flux de perméat à vitesse tangentielle nulle.

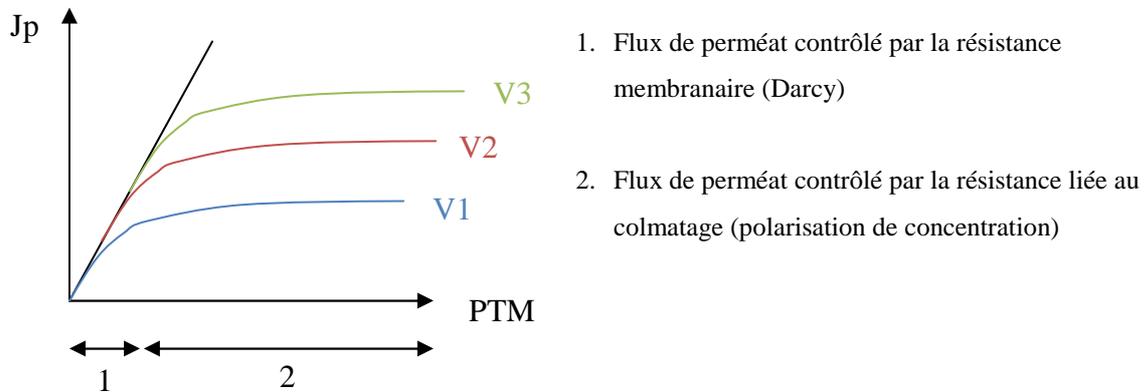


Figure 43 : Schéma de l'hypothèse de travail pour la détermination des flux de perméat à faible vitesse tangentielle

Deux membranes à fibres creuses utilisées pour le traitement de l'eau de mer à l'échelle industrielle en mode frontal ont été testées : PAN 50 kDa et PVDF 0,1 μm (chapitre 1, partie 3.1). 50 L d'eau de mer reconstituée ont été filtrés pendant une heure à 3 ou 4 PTM différentes en mode tangentiel avec une recirculation totale du perméat et du rétentat dans la charge. L'eau de mer reconstituée a été ultrafiltrée à cinq vitesses tangentielles différentes (de 0,1 à 1,4 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) pour l'ultrafiltration et trois vitesses tangentielles différentes (de 0,1 à 1,0 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) pour la microfiltration jusqu'à stabilisation du flux de perméat.

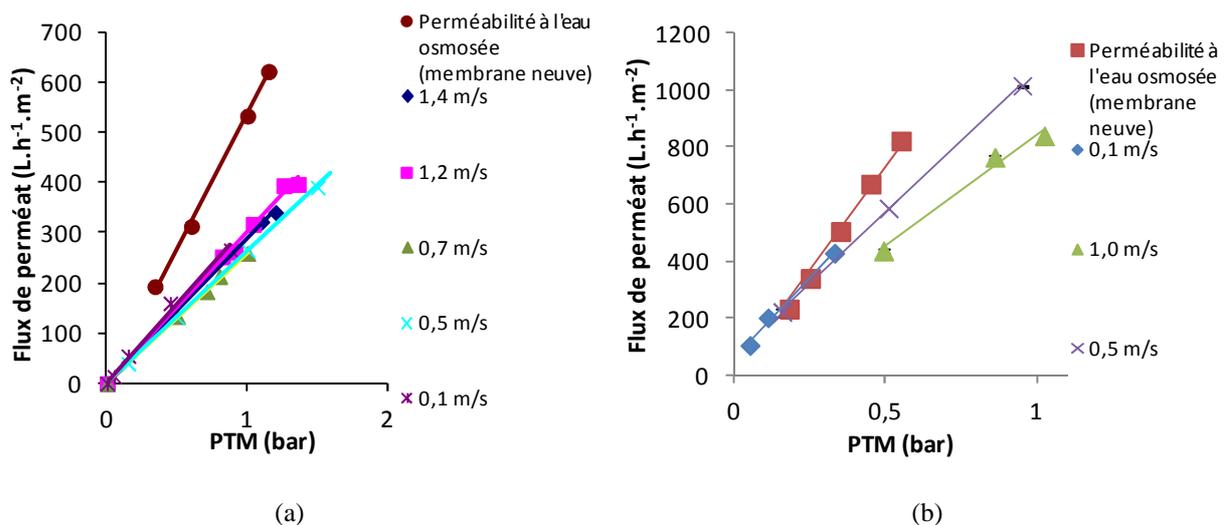


Figure 44 : Perméabilités de la membrane PAN 50kDa (a) et PVDF 0,1 μm (b) à l'eau de mer reconstituée pour 5 vitesses tangentielles différentes (de 0,1 à 1,4 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)

La perméabilité de la membrane PAN 50 kDa pour l'eau de mer reconstituée est environ 40% inférieure à la perméabilité à l'eau osmosée de la membrane neuve. Quelle que soit la vitesse tangentielle et la membrane utilisée, le flux limite n'est pas atteint (Figure 44). Lors de l'augmentation de la PTM, le flux de perméat augmente et finit par atteindre un palier (Figure 43). Le flux stabilisé obtenu est appelé flux limite. Il est atteint lorsque l'accumulation de matière à la surface de la membrane est limitée par le balayage tangentiel. Pour atteindre la zone où le flux de perméat est contrôlé par le colmatage, il faudrait augmenter la PTM, mais cette augmentation est à éviter afin de garantir l'intégrité des membranes.

Le flux limite n'étant pas atteint quelle que soit la vitesse tangentielle appliquée, l'intérêt du balayage tangentiel pour la limitation du colmatage (surcoût énergétique) ne semble donc pas nécessaire. Il est à noter, que la micro- ou l'ultrafiltration à faible débit tangentiel pourrait être intéressante pour l'application du traitement des eaux de ballastage notamment en cas d'augmentation des concentrations dans la charge à traiter.

3 Étude de la filtration frontale de l'eau de mer reconstituée

3.1 Choix de la membrane de traitement de l'eau de ballastage

Le but de cette partie expérimentale a été de choisir la membrane :

- permettant de retenir totalement les microalgues,
- nécessitant la plus faible pression transmembranaire (PTM), la consommation énergétique spécifique étant quasiment proportionnelle à la PTM.

Ces membranes ont donc été comparées dans des conditions expérimentales proches de celles utilisées à l'échelle industrielle. En se basant sur la littérature, trois membranes de microfiltration ou d'ultrafiltration ont été sélectionnées pour la filtration frontale : PAN 50 kDa, PES 150 kDa et PVDF 0,1 μm . A l'échelle industrielle, ces membranes sont utilisées pour traiter des débits d'eau de mer souvent compris entre 6 700 et 140 000 $\text{m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ (chapitre 1, partie 3.1). La filtration frontale est principalement utilisée pour le traitement des eaux peu chargées comme l'eau de mer. Elle a, a priori, l'avantage de consommer moins d'énergie que la filtration tangentielle due à l'absence de recirculation en filtration frontale. A l'échelle industrielle, la filtration frontale de l'eau de mer est effectuée à flux de perméat constant afin d'alimenter en

continu les modules d'osmose inverse pour le dessalement de l'eau de mer. Dans cette étude, la filtration a donc été effectuée à flux de perméat constant car ce mode de filtration permettra une mise en œuvre plus simple et plus sûre pour alimenter en continu les ballasts. En effet, le débit d'alimentation des ballasts doit être contrôlé et relativement constant afin d'assurer la stabilité du navire lors du ballastage.

La filtration a été effectuée de l'intérieur vers l'extérieur (mode interne-externe) des fibres. En 2010, ce mode de filtration représentait environ 37% de la capacité totale des installations de MF/UF de l'eau de mer (Pankratz 2010). Il permet notamment de s'affranchir d'un surcoût énergétique lié au bullage (mode externe-interne).

Pour choisir la membrane la plus adaptée au ballastage, des filtrations réalisées dans les mêmes conditions expérimentales ont été effectuées avec les membranes PAN 50 kDa, PES 150 kDa et PVDF 0,1 μm . Les flux de perméat retenus correspondent aux gammes d'utilisation couramment employées pour la filtration de l'eau de mer (Teuler *et al.* 1999; Brehant *et al.* 2002; Heijman *et al.* 2005; Xu *et al.* 2007; Jezowska *et al.* 2009). Dans cette étude, une séquence de filtration/rétrolavage est constituée d'un cycle de filtration à 100 $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ pendant 30 minutes suivi d'un cycle de rétrolavage à 250 $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ pendant 30s (Figure 45). Comme dans le cas d'exploitation industrielle, le débit de rétrolavage est ici fixé à 2,5 fois le débit de perméat (Van Houtte *et al.* 1998; Pearce *et al.* 2003; Jezowska *et al.* 2009).



Figure 45 : Schéma d'une séquence de filtration/rétrolavage de quatre cycles

Quatre séquences de filtration ont été effectuées avec de l'eau de mer reconstituée sur de courtes durées (2h).

3.1.1 Évaluation des performances hydrauliques

La Figure 46 présente l'évolution de la PTM en fonction du temps pour les trois membranes testées : PAN 50 kDa, PES 150 kDa et PVDF 0,1 μm .

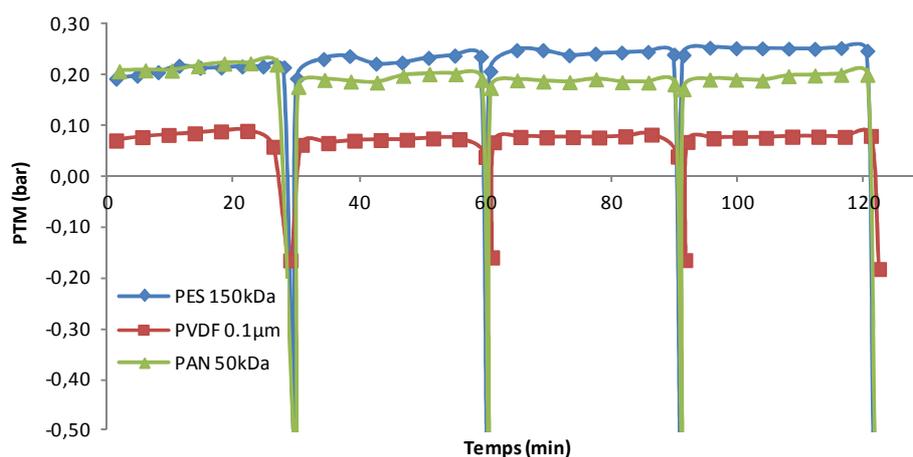


Figure 46 : Comparaison de la PTM des membranes PAN 50 kDa, PES 150 kDa et PVDF 0,1 µm lors de la filtration à 100 L.h⁻¹.m⁻² pendant 30min et rétrolavage à 250 L.h⁻¹.m⁻² pendant 30s

La PTM reste constante au cours du temps pour les membranes PVDF 0,1 µm et PAN 50 kDa à des valeurs égales à 0,08 et 0,20 bar respectivement. Il n'y a apparemment pas de colmatage résiduel accumulé après une séquence de filtration/rétrolavage.

Bien que le seuil de coupure de la membrane PAN 50 kDa soit inférieur à celui de la membrane PES 150 kDa, la PTM obtenue à l'issue de quatre séquences de filtration/rétrolavage sur la membrane PAN 50 kDa est inférieure à celle de la membrane PES 150 kDa. De plus, la PTM pour la membrane PES 150 kDa était d'environ 0,19 bar au début du 1^{er} cycle de filtration et d'environ 0,25 bar à la fin du 4^e cycle de filtration. La résistance moyenne liée au colmatage augmente de $1,57 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-1}$ lors du 1^e cycle à $3,25 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-1}$ lors du 4^e cycle. La membrane PES 150 kDa semble la plus sensible car la résistance liée au colmatage double en quatre cycles. Par conséquent, l'ultrafiltration de l'eau de mer reconstituée avec la membrane PES 150 kDa nécessite une pression de plus en plus importante pour maintenir le flux de perméat à 100 L.h⁻¹.m⁻².

Alors que les conditions opératoires sont identiques, la PTM moyenne sur quatre cycles est 2,5 fois supérieure avec la membrane PAN 50 kDa qu'avec la membrane PVDF 0,1 µm. Ce phénomène est dû en partie au fait que la résistance intrinsèque de la membrane est 2,7 fois supérieure pour la membrane PAN 50 kDa ($R_m = 6,7 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-1}$) comparée à celle de la membrane PVDF 0,1 µm ($R_m = 2,4 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-1}$).

Sur la base d'un suivi de la PTM, il semblerait donc que les conditions opératoires choisies pour le rétrolavage ($J_{RL} = 250 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ pendant 30s) permettent d'éliminer totalement le colmatage au cours des quatre premières séquences de filtration sur les membranes PAN 50 kDa et PVDF 0,1 μm . Un bilan matière montrera cependant, qu'une fraction de la matière déposée au cours de la filtration n'est pas évacuée par le rétrolavage (chapitre 3, partie 3.1.3).

A partir des résultats de la Figure 46, les consommations énergétiques spécifiques (en Wh.m^{-3}) peuvent être calculées selon l'équation 13.

$$E = \left(\frac{Q_F \cdot \overline{\Delta P_F} \cdot \Delta t_F}{3600 \cdot \eta} + \frac{Q_{RL} \cdot \overline{\Delta P_{RL}} \cdot \Delta t_{RL}}{3600 \cdot \eta} \right) / (Q_P \cdot \Delta t_F - Q_{RL} \cdot \Delta t_{RL})$$

13

Avec,

$Q_{F, P, RL}$: débits d'alimentation, de perméat ou de rétrolavage ($\text{m}^3.\text{s}^{-1}$)

$\Delta P_{F, RL}$: différence de pression moyenne de part et d'autre de la pompe pendant le cycle de filtration ou de rétrolavage ($\Delta P = P_{\text{aval de la pompe}} - P_{\text{amont de la pompe}}$) (Pa)

$\Delta t_{F, RL}$: durée de filtration ou de rétrolavage (s)

η : rendement de la pompe (0,7)

A partir des résultats de perméabilité, les consommations énergétiques spécifiques pour l'ultrafiltration et la microfiltration tangentielle de l'eau de mer reconstituée ont été calculées : 16,9 et 48,8 Wh.m^{-3} avec les membranes PVDF 0,1 μm et PAN 50 kDa (Tableau 22). Les consommations énergétiques pour la filtration tangentielle ont été calculées pour une vitesse tangentielle de $0,1 \text{m.s}^{-1}$ et la même pression que celle qui sera obtenue en filtration frontale. La consommation énergétique nécessaire à la recirculation en mode tangentiel est environ 5 fois plus importante que la consommation énergétique en filtration frontale. De façon similaire aux travaux de Massé *et al.* 2011, les consommations énergétiques spécifiques obtenues lors de la filtration tangentielle sont supérieures à celles obtenues en filtration frontale (sans rétrolavage).

Tableau 22 : Consommations énergétiques spécifiques moyennes pour la filtration frontale sur de courtes durées (2h) et pour la filtration tangentielle de l'eau de mer reconstituée

	PTM moyenne (bar)	Consommation énergétique spécifique ($Wh.m^{-3}$)	
		Filtration frontale ¹	Filtration tangentielle ²
PAN 50 kDa	0,20	9,2	48,8
PES 150 kDa	0,25	11,2	-
PVDF 0,1 μ m	0,08	3,6	16,9

¹ Conditions opératoires de la filtration frontale : $J_p = 100 L.h^{-1}.m^{-2}$; $J_{RL} = 250L.h^{-1}.m^{-2}$; $\Delta t_F = 30min$; $\Delta t_{RL} = 30s$; quatre séquences de filtration/rétrolavage.

² Conditions opératoires de la filtration tangentielle : Vitesse tangentielle de $0,1m.s^{-1}$; recirculation totale du perméat et du rétentat ; pression constante ; absence de rétrolavage.

D'après les résultats obtenus sur de courtes durées de filtration en frontal (2h), la membrane PES 150 kDa ne sera pas retenue pour une filtration d'eau de mer dans l'option d'un ballastage car la consommation énergétique spécifique est la plus élevée.

Il apparaît donc que la filtration membranaire avec la membrane PVDF 0,1 μ m permette une consommation énergétique spécifique plus faible. Dans le Tableau 22, figure les consommations énergétiques obtenues lors de la filtration en tangentielle à une vitesse de $0,1 m.s^{-1}$. Il apparaît également que ce mode de filtration est plus énergivore que la filtration frontale pour l'application visée dans cette étude.

3.1.2 Étude des performances de rétention et qualité du perméat

L'objectif de la thèse est de proposer un procédé de traitement de l'eau de mer ballastée répondant aux futures normes de rétention totale des microalgues viables (chapitre 1, partie 2.1). Dans cette partie, les performances de rétention des microalgues et la qualité du perméat seront étudiées.

Pour les quatre séquences de filtration (Figure 46), un volume de perméat moyen produit durant le cycle de filtration et un volume de la charge ont été prélevés. La concentration en chlorophylle-a, les tests de viabilité et la concentration en COD ont été analysés dans ces échantillons. Les tests de viabilité étaient négatifs : il n'y avait pas de développement de microalgues après huit semaines de culture.

Donc, toutes les membranes testées permettent la rétention totale des microalgues. Ce critère n'est donc pas discriminant pour sélectionner la membrane la plus adaptée au traitement des eaux pendant le ballastage.

L'analyse de la concentration en chlorophylle-a dans le perméat permet de mettre en évidence la présence ou non de fragments de microalgue ou de microalgues entières. Les concentrations en chlorophylle-a sont inférieures au seuil de détection ($0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$) pour les quatre cycles de filtration sur les membranes PAN 50 kDa et PES 150 kDa et PVDF $0,1 \mu\text{m}$.

Par conséquent, les microalgues (ou fragments de microalgues contenant de la chlorophylle) sont retenues en totalité par les membranes.

Les valeurs de concentration et les taux de rétention en COD sont présentés dans le Tableau 23. Le COD contenu dans le perméat est inférieur à $0,100 \text{ mg.L}^{-1}$ pour les deux membranes d'ultrafiltration. Sachant que le seuil de détection pour l'analyse du COD est de $0,100 \text{ mg.L}^{-1}$, alors le taux de rétention du COD est compris entre 81 et 100%.

Avec la membrane de microfiltration, la concentration en COD dans le perméat décroît de $0,394$ à moins de $0,100 \text{ mg.L}^{-1}$ du 1^e au 4^e cycle. Par conséquent, le taux de rétention augmente au cours des cycles.

En microfiltration, le gâteau formé par l'accumulation des microalgues sur la surface membranaire permettrait une meilleure rétention de la matière organique dissoute par l'adsorption de celle-ci sur le gâteau ou dans les pores du gâteau.

Le taux de rétention du COD augmente au cours des cycles de 35 à plus de 83% pour la membrane PVDF $0,1 \mu\text{m}$ alors que les performances hydrauliques restent constantes au cours des quatre cycles de filtration. Les performances hydrauliques ne

permettent donc pas, seules, d'expliquer les mécanismes de colmatage. Des bilans matière ont donc été effectués afin de tenter de comprendre ces mécanismes.

Tableau 23 : Concentration en COD dans la charge et dans le perméat et taux de rétention pour les essais de filtration de courte durée (122min)

	COD dans la charge (mg.L ⁻¹)	COD dans le perméat (mg.L ⁻¹)				Taux de rétention du COD (%)			
		Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3	Cycle 4	Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3	Cycle 4
PAN 50 kDa	0,519	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100	>81%	>81%	>81%	>81%
PES 150 kDa	0,582	<0,100	<0,100	<0,100	<0,100	>83%	>83%	>83%	>83%
PVDF 0,1 µm	0,604	0,394	0,223	0,145	<0,100	35%	63%	76%	>83%

3.1.3 Compréhension des mécanismes de colmatage

La quantité de matière déposée à la surface de la membrane en filtration frontale augmente avec le volume filtré. Les rétrolavages séquentiels doivent permettre de limiter le colmatage en faisant circuler du perméat dans le sens inverse du sens de filtration. Le but de cette partie est d'étudier l'efficacité des rétrolavages au cours de la filtration.

Dans cette partie, deux types de prélèvements des eaux de rétrolavage ont été effectués :

- des prélèvements où l'intégralité des eaux de rétrolavage était recueillie. Les eaux du rétrolavage du 1^e, 2^e et 3^e cycle ont ainsi été échantillonnées,
- des prélèvements fractionnés des eaux de rétrolavage du 4^e cycle de rétrolavage. Au 4^e rétrolavage, les eaux de rétrolavage ont été prélevées entre la 5^e et la 10^e seconde de rétrolavage, entre la 15^e et la 20^e seconde de rétrolavage et entre la 25^e et la 30^e seconde de rétrolavage (Figure 47).

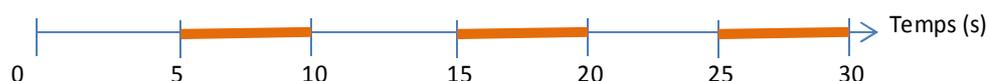


Figure 47 : Schéma des prélèvements fractionnés pendant un cycle de rétrolavage

(Les étapes de prélèvement sont identifiées par les lignes oranges)

A chaque prélèvement, une analyse de la concentration en chlorophylle-a et en COD a été effectuée. La concentration en chlorophylle-a détectée correspond à de la matière particulaire et colloïdale et principalement à la biomasse. Le COD correspond à la matière organique dissoute de type exopolysaccharides par exemple.

3.1.3.1 Efficacité du rétrolavage en matière d'élimination des matières particulières

Dans ce manuscrit, l'efficacité d'élimination de la chlorophylle-a par cycle de rétrolavage a été définie comme le rapport entre la masse de chlorophylle-a éliminée par rétrolavage (m_{RL}^n) et celle apportée pendant la filtration (m_F^n) pendant la n^e séquence de filtration/rétrolavage (équation 14).

$$\%_{RL}^w = 100 \times \frac{m_{RL}^n}{m_F^n} \quad 14$$

L'efficacité cumulée d'élimination de la chlorophylle-a par rétrolavage correspond à la masse de chlorophylle-a éliminée par rétrolavage (m_{RL}^n) par rapport à celle déposée sur la membrane pendant le cycle de filtration n (m_F^n) additionnée à celle restant sur la membrane après le rétrolavage du cycle (n-1). Elle a été calculée avec l'équation 15 :

$$\%_{C-RL}^w = \frac{m_{RL}^n}{\sum_{i=0}^{n-1} (m_F^i - m_{RL}^i) + m_F^n} \quad 15$$

Avec $\sum_{i=0}^{n-1} (m_F^i - m_{RL}^i)$ la somme des masses résiduelles de chlorophylle-a restant sur la membrane après rétrolavage pendant les cycles de filtration précédents.

a) **Prélèvements des volumes totaux des eaux de rétrolavage du 1^e, 2^e et 3^e cycle.**

Le Tableau 24 présente l'efficacité par cycle et cumulée de l'élimination de la chlorophylle-a par rétrolavage pour chaque membrane testée lors de la filtration sur de courtes durées (2h).

Tableau 24 : Efficacité par cycle ($\%_{RL}^w$) et cumulée ($\%_{C-RL}^w$) de l'élimination de la chlorophylle-a par rétrolavage sur de courtes durées de filtration (2h)

	$\%_{RL}^w$			$\%_{C-RL}^w$		
	Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3	Cycle 1	Cycle 2	Cycle 3
PAN 50 kDa	25,9 %	45,5 %	61,6 %	25,9%	26,1%	20,3%
PES 150 kDa	40,4%	86,3%	97,0%	40,4%	54,1%	41,6%
PVDF 0,1 μm	27,6 %	69,4 %	88,1 %	27,6%	40,2%	32,0%

Efficacité de l'élimination de la chlorophylle-a par cycle de rétrolavage

27,6% de la masse de chlorophylle-a a été éliminée par rétrolavage après le 1^e cycle de filtration contre 88,1% après le 3^e cycle lors de la filtration avec la membrane PVDF 0,1 μm . L'efficacité de l'élimination de la chlorophylle-a par rétrolavage augmente de 40,4% à 97,0% et de 25,9% à 61,6% entre la 1^e et la 3^e séquence de filtration/rétrolavage pour la filtration avec les membranes PES 150 kDa et PAN 50 kDa respectivement.

L'efficacité de l'élimination de la chlorophylle-a par rétrolavage ($\%_{RL}^w$) pour la membrane PAN 50 kDa est respectivement de 26 et 35% inférieure à celles obtenues avec les membranes PVDF 0,1 μm et PES 150kDa au 3^e cycle. La chlorophylle-a étant contenue dans les microalgues, les résultats semblent montrer que la biomasse est plus difficile à évacuer sur la membrane PAN 50 kDa que sur les autres membranes. La force d'adhésion entre les microalgues et la membrane PAN 50 kDa semble donc plus importante.

Bien que 97,0% de la biomasse déposée pendant le 3^e cycle de filtration aient été récupérées par rétrolavage, il a été montré (Figure 46) que la membrane PES 150 kDa colmatait au cours des cycles de filtration. Le colmatage ne semble donc pas uniquement induit par le dépôt de la biomasse sur la surface de la membrane mais peut-être plus probablement par la matière organique colloïdale et dissoute.

Quelle que soit la membrane, l'efficacité d'élimination de la chlorophylle-a par rétrolavage augmente avec le nombre de cycles. L'affinité entre les membranes et la biomasse pourrait être plus importante qu'entre la biomasse restant sur la membrane après le rétrolavage et la biomasse apportée pendant le cycle de filtration suivant.

L'affinité des microalgues avec la membrane PAN 50 kDa semble plus importante qu'avec les deux autres membranes.

Le colmatage ne semble pas seulement induit par le dépôt des microalgues mais aussi par la matière organique dissoute.

Efficacité cumulée de l'élimination de la chlorophylle-a par rétrolavage

Au 3^e cycle de filtration, l'efficacité cumulée de l'élimination de la chlorophylle-a par rétrolavage est de 20,3, 32,0 et 41,6% pour les membranes PAN 50 kDa, PVDF 0,1 µm et PES 150 kDa.

L'efficacité cumulée de l'élimination de la chlorophylle-a par rétrolavage est plus importante lors de la filtration avec la membrane PES 150 kDa qu'avec les autres membranes alors que les résultats précédents ont montré que cette membrane colmatait plus que les deux autres ; la PTM sur quatre cycles augmentait d'environ 31%.

L'efficacité cumulée lors de la filtration avec la membrane PAN 50 kDa est plus faible que pour les autres membranes. Elle est stable pour les cycles de rétrolavage 1 et 2 puis diminue de 6% environ alors que les performances hydrauliques présentées précédemment n'ont pas permis de conclure à la présence de colmatage.

Pour la filtration avec les membranes PES 150 kDa et PVDF 0,1 µm, l'efficacité cumulée évolue en deux temps. Elle augmente entre le 1^e et le 2^e cycle puis diminue entre le 2^e et le 3^e cycle de 54,1 à 41,6% et de 40,2 à 32,0% pour les filtrations avec les membranes PES 150 kDa et PVDF 0,1 µm respectivement.

Les efficacités cumulées mettent en évidence une modification des interactions entre les microalgues et la membrane au cours des cycles. Les matières particulaires s'accumulent de façon plus ou moins importante en fonction des caractéristiques de la membrane utilisée. Leur accumulation forme un gâteau (ou d'un gel) à la surface membranaire dont l'épaisseur semble augmenter au vue des bilans matières (efficacité cumulée).

b) Prélèvements fractionnés des eaux de rétrolavage du 4^e cycle.

La Figure 48 présente sous forme d'histogramme les valeurs d'efficacité de l'élimination de la chlorophylle-a lors du 4^e cycle de rétrolavage obtenues à partir des analyses des prélèvements fractionnés. Les courbes représentent les valeurs d'efficacité à partir :

- des valeurs obtenues par analyse de la chlorophylle-a (5-10s, 15-20s et 25-30s en gris)
- des observations des rétrolavages (hypothèse pour le point entre 0 et 5 secondes). En effet, par simple visualisation de la couleur des premiers millilitres de liquide issu du rétrolavage (entre 0 et 5s) il apparaît que le liquide est transparent
- des efficacités globales d'élimination des microalgues calculées à partir des analyses issues des prélèvements du volume total des eaux de rétrolavage du 3^e cycle de rétrolavage (hypothèses pour les points compris entre 10 et 15 secondes et 20 et 25 secondes en blanc).

Les hypothèses proposées, malgré quelques imprécisions, permettront de proposer une explication à l'évolution de l'efficacité d'élimination de la biomasse dans le temps pour chaque type de membrane.

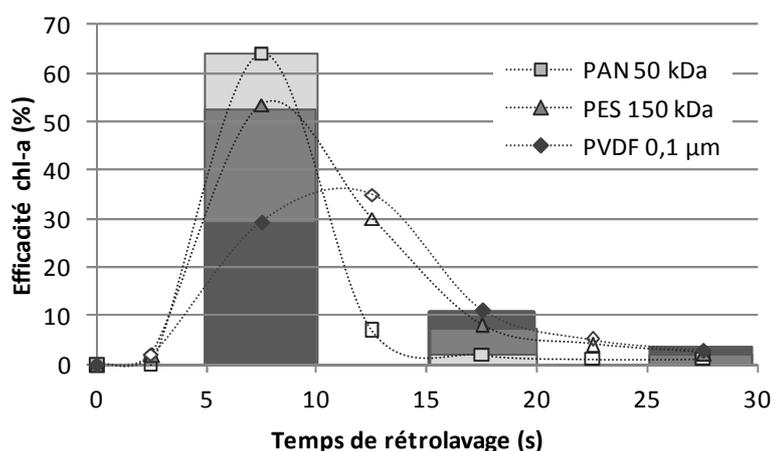


Figure 48 : Efficacité (%) de l'élimination de la chlorophylle-a par rétrolavage lors du 4^e cycle de rétrolavage

Les histogrammes correspondent aux valeurs obtenues par analyse. Les courbes correspondent aux hypothèses d'évolution de l'efficacité de l'élimination de la chlorophylle-a

Les 2,5 premières secondes de rétrolavage permettent d'évacuer le liquide contenu dans le volume mort du module quelle que soit la membrane testée. L'observation visuelle montre que le liquide issu du rétrolavage durant les premières secondes est limpide. La valeur de l'efficacité a été supposée proche de 0%.

Entre la 5^e et la 10^e seconde de rétrolavage, 63,9%, 53,4% et 29,3% de la biomasse est évacuée lors du rétrolavage des membranes PAN 50 kDa, PES 150 kDa et PVDF 0,1 μ m respectivement. De la 25^e à la 30^e seconde, seulement 1 à 3% de la biomasse a été éliminée par rétrolavage (Figure 48). Dans les conditions de rétrolavage adoptées, il apparaît donc que prolonger le temps de rétrolavage ne permettrait pas d'éliminer plus de biomasse.

L'efficacité d'élimination de la chlorophylle-a par rétrolavage de la 5^e à la 10^e seconde de rétrolavage pour la membrane PAN 50 kDa est de 63,9% lors du 4^e cycle. Or, l'efficacité calculée pour les prélèvements des volumes totaux des eaux de rétrolavage pour le 3^e cycle est de 61,6%. L'efficacité augmente avec le nombre de cycle. La biomasse pourrait ainsi être principalement évacuée entre la 5^e et 10^e seconde lors du rétrolavage de la membrane PAN 50 kDa.

L'efficacité d'élimination de la chlorophylle-a est de 97,0% au 3^e cycle de rétrolavage de la membrane PES 150 kDa et de 53,4% entre la 5^e et 10^e seconde du 4^e cycle de rétrolavage. La biomasse est donc évacuée pendant une durée plus longue.

L'efficacité d'élimination de la chlorophylle-a est de 88,1% au 3^e cycle de rétrolavage de la membrane PVDF 0,1 μ m et de 29,3% entre la 5^e et 10^e seconde du 4^e cycle de rétrolavage. La biomasse pourrait donc être évacuée pendant une durée plus longue.

Il semblerait que plus le seuil de coupure est faible, plus le pic d'efficacité de l'élimination de la chlorophylle-a est important et étroit. Pour pouvoir confirmer cette hypothèse, il faudrait comparer des membranes avec le même matériau, mais de seuil de coupure différent et inversement.

En conclusion, pour les trois membranes, la majorité de la biomasse a été évacuée par rétrolavage dans les 5 à 15 premières secondes de rétrolavage et le rétrolavage ne semble plus efficace entre la 25^e et la 30^e seconde de rétrolavage. **La durée de rétrolavage de 30s est suffisante pour éliminer la majorité de la biomasse quelle que soit la membrane.**

Sachant que l'efficacité d'élimination de la chlorophylle-a par rétrolavage est plus faible pour la membrane PAN 50 kDa (61,6%) que pour les deux autres membranes (88-97%), il semblerait que la biomasse ait une affinité plus forte pour ce type de membrane. D'après Rossignol *et al.* (1999), une culture de *Skeletonema costatum* a été ultrafiltrée à 40 kDa en mode tangentiel avec des membranes de matériaux différents (PAN, PES et PVDF). Avec un même seuil de coupure, la résistance totale de la membrane PAN au bout de 10h de filtration était supérieure à celles des membranes PES et PVDF. La membrane PAN 50 kDa semblerait plus hydrophile que les membranes PES et PVDF et donc moins sensible à l'adsorption des matières organiques dissoutes.

L'efficacité effective d'élimination de la biomasse par rétrolavage semblerait être plus longue pour les membranes PES 150 kDa et PVDF 0,1 µm que pour la membrane PAN 50 kDa. Il est à noter que les membranes en PAN sont plus hydrophiles que les membranes PES. L'hydrophilie de la membrane PAN 50 kDa semblerait favoriser une élimination plus rapide de la biomasse par rétrolavage.

3.1.3.2 Efficacité du rétrolavage pour l'élimination des matières organiques dissoutes

a) **Prélèvements des volumes totaux des eaux de rétrolavage du 1^e, 2^e et 3^e cycle.**

Les résultats de la partie précédente ont montré que le colmatage n'était probablement pas induit par la seule matière particulaire. Dans cette partie, les matières organiques dissoutes ont été analysées dans les eaux de rétrolavage.

L'efficacité d'élimination des matières organiques dissoutes par rétrolavage a été définie comme le rapport entre la masse de COD éliminée par rétrolavage (m_{RL}^n) moins la masse de COD contenue dans le perméat utilisé pour le rétrolavage (m_P^n) et la masse de COD apportée pendant la filtration (m_F^n) pendant la n^{ème} séquence de filtration/rétrolavage (équation 16).

$$\%_{RL}^w = \frac{(m_{RL}^n - m_P^n)}{m_F^n} \times 100$$

La Figure 49 présente l'efficacité d'élimination de la matière organique dissoute par rétrolavage pour les trois premiers cycles de la filtration avec les membranes PVDF 0,1 μm , PAN 50 kDa et PES 150 kDa.

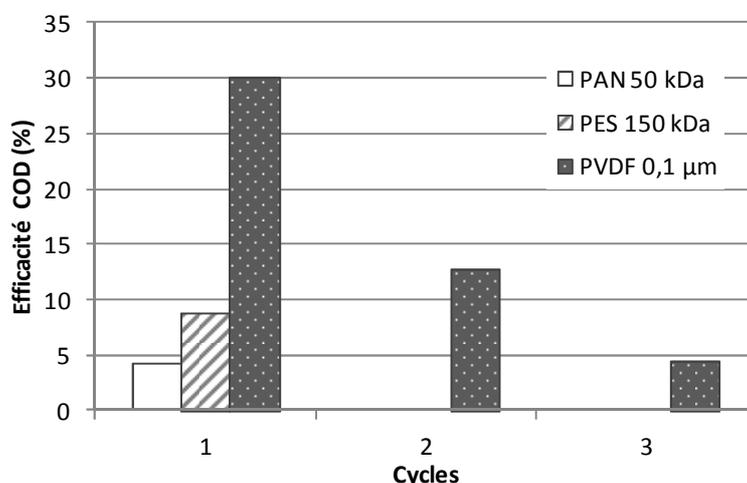


Figure 49 : Efficacité (%) de l'élimination des matières organiques dissoutes (COD) pour les trois premiers cycles de rétrolavage des membranes PAN 50 kDa, PES 150 kDa et PVDF 0,1 μm .

Pour rappel, le COD n'a pas été détecté dans les perméats des quatre cycles de filtration avec les membranes PAN 50 kDa et PES 150 kDa ($<0,1 \text{ mg.L}^{-1}$). Au contraire, 0,39, 0,22 et 0,14 mg.L^{-1} de COD sont détectés dans les perméats des trois premiers cycles de filtration sur la membrane PVDF 0,1 μm . Au 4^e cycle, la concentration en COD n'est plus détectable dans le perméat.

Lors du 1^e cycle, l'efficacité d'élimination des matières organiques dissoutes sont de 30,1%, 8,7% et 4,2% pour les membranes PVDF 0,1 μm , PES 150 kDa et PAN 50 kDa respectivement. La matière organique dissoute semble avoir moins d'affinité avec la membrane PVDF 0,1 μm qu'avec les deux autres membranes. A partir du 2^e cycle, le rétrolavage ne permet d'éliminer le COD que sur la membrane PVDF 0,1 μm . Dans ce cas, l'efficacité d'élimination du COD par rétrolavage décroît avec le nombre de cycle de 30,1% au 1^e cycle à 5,5% au 3^e cycle.

Les résidus d'algues (extrait de matière organique secrétée par les algues obtenue par filtration à 0,22 μm) sont plus solubles et peuvent donc induire un colmatage des matériaux

hydrophiles (Kecili *et al.* 2006). Le PAN et le PES sont des matériaux hydrophiles, ils sont donc probablement plus sensibles au colmatage par les matières organiques dissoutes.

Aucun colmatage résiduel n'est observable sur les courbes de PTM en fonction du temps pour la membrane PAN 50 kDa alors que le COD et les microalgues ne semblent pas ou peu évacués par le rétrolavage comparativement aux deux autres membranes. Les microalgues restant sur la membrane PAN 50 kDa après rétrolavage pourraient constituer une couche de porosité relativement élevée sur la membrane, qui retiendrait les matières organiques dissoutes et agirait comme une 2^e membrane en série.

Au 3^e cycle, l'efficacité cumulée de l'élimination des microalgues par rétrolavage est environ deux fois plus importante pour la membrane PES 150 kDa (41,6%) que pour la membrane PAN 50 kDa (20,3%). La résistance à l'écoulement serait plus élevée avec la membrane PES 150 kDa qu'avec les autres membranes, car une grande majorité des microalgues étant éliminée par rétrolavage, la matière organique formerait directement un gel qui s'accumulerait d'un cycle à l'autre sur la membrane.

Au 3^e cycle, l'efficacité cumulée de l'élimination des microalgues par rétrolavage de la membrane PVDF 0,1 μ m (32,0%) a une valeur intermédiaire à celle des deux autres membranes. Cette efficacité pour le COD décroît et l'efficacité pour les microalgues augmente avec le nombre de cycles. Les mécanismes de colmatage de la membrane PVDF 0,1 μ m semblent différents de ceux des membranes PES 150 kDa et PAN 50 kDa.

La Figure 50 présente un schéma du colmatage et les bilans matières à chaque cycle de filtration lors des trois premières séquences de filtration sur les trois membranes étudiées.

Quelle que soit la membrane utilisée, plus le nombre de cycles augmente, plus l'efficacité d'élimination des matières organiques dissoutes par rétrolavage diminue. A l'inverse, l'efficacité d'élimination de la biomasse augmente avec le nombre de cycles.

Le rétrolavage permet de limiter l'accumulation des particules à la surface de la membrane mais ne permet pas de limiter l'accumulation de la matière organique dissoute qui pourrait donc être le principal composé responsable de l'augmentation de la PTM au cours du temps.

D'après la Figure 46 et la Figure 50, avec une même quantité de matière apportée sur la membrane et avec les mêmes conditions expérimentales, la PTM reste constante lors de la

filtration sur la membrane PAN 50 kDa, contrairement à la membrane PES 150 kDa, alors qu'une quantité plus importante de microalgues reste sur la membrane après rétrolavage.

Les couches de biomasse restantes sur la membrane après rétrolavage sembleraient retenir la matière organique dissoute au sein d'une structure plus poreuse que la membrane et sembleraient donc protéger la membrane d'un colmatage irréversible par la matière organique dissoute.

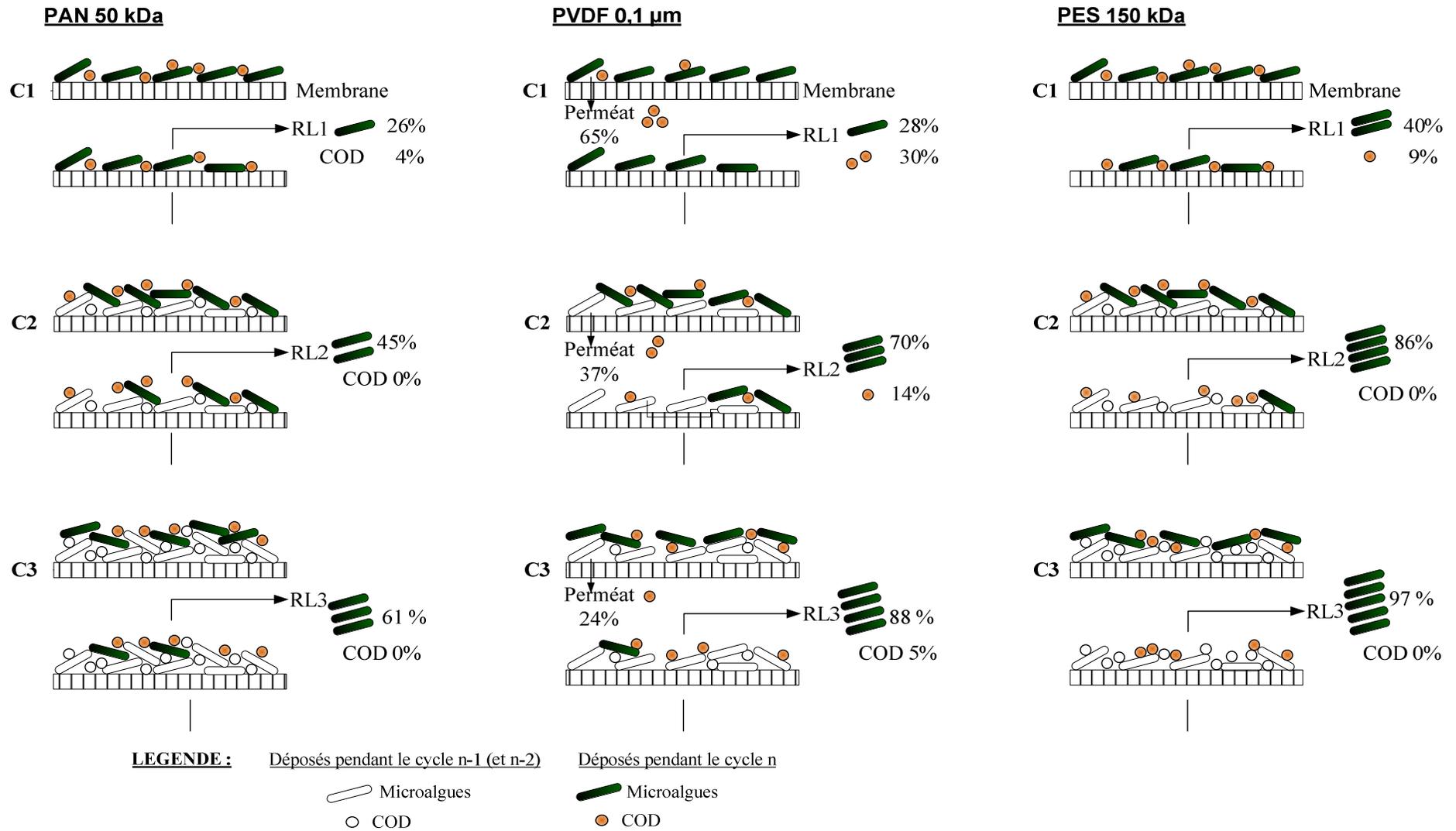


Figure 50 : Schéma du colmatage des membranes PAN 50kDa, PVDF 0,1 μm et PES 150 kDa pendant la filtration de l'eau de mer reconstituée sur de courtes durées (2h)

b) Prélèvements fractionnés des eaux de rétrolavage du 4^e cycle.

La Figure 51 présente l'efficacité de l'élimination de la matière organique dissoute ($\%_{RL}^w$) pendant le 4^e cycle de rétrolavage pour les trois membranes testées.

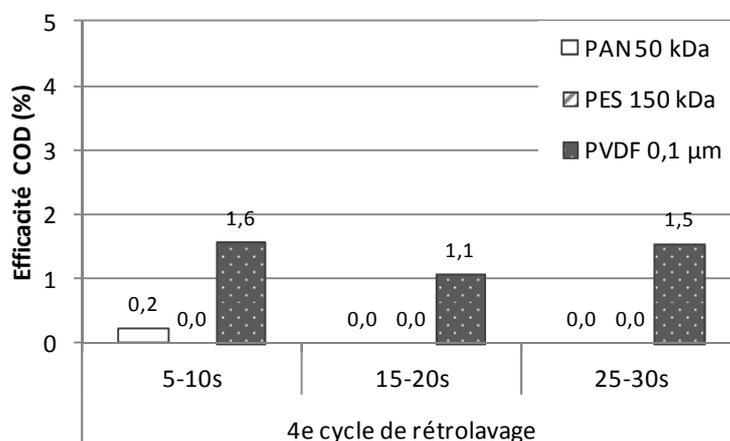


Figure 51 : Efficacité d'élimination de la matière organique dissoute (%) pendant le 4^e cycle de rétrolavage de la membrane PAN 50kDa, PES 150kDa et PVDF 0,1μm.

Le COD n'a pas été détecté dans les prélèvements fractionnés du 4^e cycle de rétrolavage pour la membrane PES 150 kDa. Le perméat semble également peu chargé en COD au cours des quatre cycles (Tableau 23). Sur le Tableau 24, il apparaît également que la biomasse ne s'accumulait que très peu sur cette membrane comparativement aux deux autres. La matière organique dissoute s'accumulerait et/ou s'adsorberait donc directement sur la membrane, et le gâteau ne pourrait être responsable de l'augmentation de la PTM au cours du temps (Figure 46). L'affinité de la matière organique dissoute pour la membrane semble donc importante. La matière organique dissoute participerait donc au colmatage irréversible.

L'efficacité d'élimination du COD lors du rétrolavage de la membrane PAN 50 kDa est de 0,2% de la 5^e à la 10^e seconde du rétrolavage. Le COD n'a pas été détecté dans les deux prélèvements suivants. Pour rappel, la concentration en COD du perméat est faible (Tableau 23). La matière organique dissoute semble s'accumuler à la surface de la membrane. Le Tableau 24 montrerait également que les microalgues n'étaient que partiellement éliminées de la membrane lors des rétrolavages. Ainsi, la matière organique dissoute et les microalgues et fragments de microalgues pourraient former un gâteau de filtration difficile à éliminer par

rétrolavage mais qui offrirait une faible résistance à l'écoulement du fluide puisque la PTM reste globalement constante sur quatre cycles de filtration (Figure 46).

Lors du 4^e rétrolavage, l'efficacité d'élimination du COD par le rétrolavage de la membrane PVDF 0,1 μm varie entre 1,1% et 1,6%. Le COD est donc éliminé de façon plus au moins constante au cours du 4^e cycle de rétrolavage. Les conditions de rétrolavage ne permettent pas l'élimination de plus de 5% du COD déposé pendant le 4^e cycle de filtration alors qu'il était d'environ 30% au premier cycle. Le COD est donc de plus en plus difficile à éliminer à mesure que les séquences de filtration/rétrolavage s'enchaînent.

Le rétrolavage ne permet pas d'éliminer la matière organique dissoute accumulée sur la membrane PES 150 kDa. Elle semble donc être à l'origine du colmatage irréversible de la membrane.

La matière organique est plus facilement éliminée de la membrane PVDF 0,1 μm que des deux autres membranes. Lors du 4^e cycle de rétrolavage de la membrane PVDF 0,1 μm , la matière organique est éliminée sur la durée du rétrolavage mais avec une efficacité faible comparée à celles des précédents cycles.

3.1.4 *Nettoyage des membranes*

L'objectif de cette partie est d'évaluer l'efficacité des nettoyages chimiques sur les membranes PAN 50 kDa, PES 150 kDa et PVDF 0,1 μm après les quatre séquences de filtration de l'eau de mer reconstituée.

Le nettoyage chimique des trois membranes, après la filtration de l'eau de mer reconstituée pendant environ 2h, a été effectué selon les données fournisseurs décrites dans le chapitre 2. Selon les recommandations des fabricants, les membranes PAN 50 kDa et PES 150 kDa sont nettoyées avec 0,4% de NaOH et 200 ppm de NaOCl puis 1% d'acide citrique et la membrane PVDF 0,1 μm avec 0,5% de NaOH et 200 ppm de NaOCl puis 2% d'acide citrique. Les nettoyages acides et basiques sont chacun effectués pendant 30min en recirculation totale.

Le nettoyage sera considéré comme satisfaisant si la perméabilité à l'eau osmosée de la membrane par rapport à celle de la membrane neuve correspond à 90%.

La Figure 52 représente l'évolution des perméabilités des membranes PAN 50 kDa, PES 150 kDa et PVDF 0,1 μm avant et après nettoyage (basique et acide) par rapport à la perméabilité de la membrane neuve.

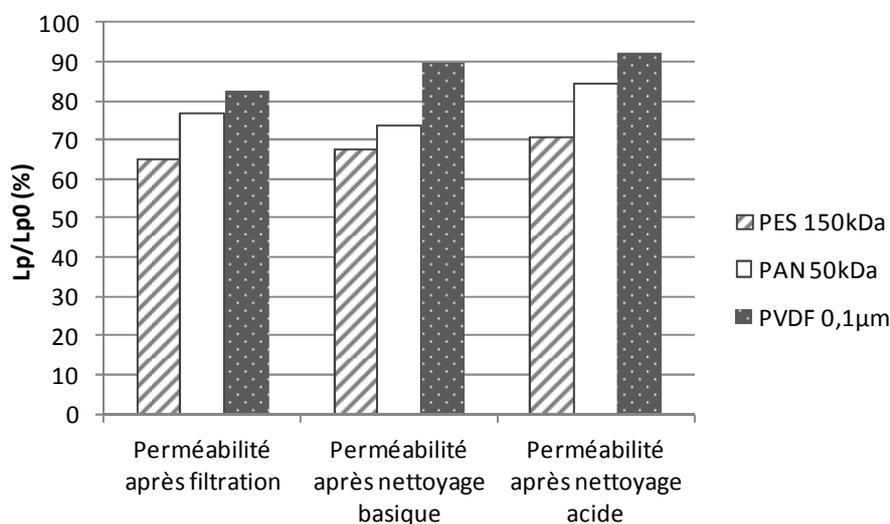


Figure 52 : Évolution des perméabilités relatives à l'eau osmosée des membranes PAN 50 kDa, PES 150 kDa et PVDF 0,1 μm après filtration, après nettoyage basique et acide

Dans les mêmes conditions de nettoyage, la perméabilité de la membrane PES 150 kDa est plus difficile à récupérer que celle de la membrane PAN 50 kDa. Seuls 71% de perméabilité sont récupérés après le nettoyage chimique pour la membrane PES 150 kDa.

Pour la membrane PAN 50 kDa, le nettoyage basique induit une diminution du rapport des perméabilités de 3%. Malgré cette diminution de la perméabilité suite au nettoyage basique, le nettoyage acide permet de retrouver un rapport des perméabilités de 84% (+10%).

Le rapport des perméabilités avant nettoyage pour la membrane PVDF 0,1 μm est plus élevé que pour les deux autres membranes avec 83% pour la membrane PVDF 0,1 μm contre 77% et 65% pour les membranes PAN 50 kDa et PES 150 kDa respectivement. La résistance liée au colmatage avant le nettoyage est de $5,1 \cdot 10^{10}$, $2,0 \cdot 10^{11}$ et $3,39 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-1}$ pour les membranes PVDF 0,1 μm , PAN 50 kDa et PES 150 kDa respectivement. La résistance au colmatage (R_c) avant nettoyage est donc 77 et 85% plus importante pour la membrane PAN 50 kDa et PES 150 kDa respectivement que pour la membrane PVDF 0,1 μm . La membrane PVDF 0,1 μm semble avoir été moins colmatée. Le nettoyage de la membrane PVDF 0,1 μm semble plus efficace : la perméabilité a augmenté de 9%. Le nettoyage de la membrane PVDF

0,1 μm est plus efficace car les concentrations en produits chimiques sont plus importantes. Cette augmentation des concentrations peut induire une augmentation des coûts de nettoyage mais nécessitera qu'un seul nettoyage. Le nettoyage des membranes PAN 50 kDa et PES 150 kDa devra être effectué une 2^e fois afin d'obtenir une perméabilité égale à 90% de la perméabilité initiale (règle classique adoptée avant tout redémarrage d'installation membranaire après nettoyage). Par conséquent, le coût du nettoyage ne sera probablement pas moins élevé pour les deux autres membranes.

3.1.5 *Étude des performances de filtration : essais de longue durée*

La filtration sur de courtes durées (2h) a permis de mettre en évidence l'apparition d'un colmatage plus important sur la membrane PES 150 kDa (augmentation de la PTM) comparativement aux membranes PAN 50 kDa et PVDF 0,1 μm . La membrane PES 150 kDa n'a donc pas été retenue pour l'application de ballastage et donc pour les essais de longue durée. Les essais de filtration ont donc été réalisés avec les membranes PAN 50 kDa et PVDF 0,1 μm pendant 12h. Ce temps correspond à la durée maximale de ballastage pour les deux exemples de navires choisis correspondant aux deux hypothèses de travail pour cette étude :

- un navire de croisière pouvant contenir 5 400 passagers et ayant un débit de ballastage de $300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ pendant 11 à 12 h,
- un méthanier permettant le transport de $75\,000 \text{ m}^3$ de gaz naturel liquide avec un débit de ballastage de $4\,800 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ pendant 6 à 7 h (chapitre 4).

Ces durées correspondent aux durées de chargement/déchargement des navires.

3.1.6 *Évaluation des performances hydrauliques*

L'eau de mer reconstituée a été microfiltrée avec la membrane PVDF 0,1 μm et ultrafiltrée avec la membrane PAN 50 kDa dans les mêmes conditions que lors des filtrations membranaires sur de courtes durées ($J_P = 100 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$; $J_{RL} = 250 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$; $\Delta t_F = 30 \text{ min}$; $\Delta t_{RL} = 30 \text{ s}$) mais pendant 24 séquences de filtration/rétrolavage soit environ 12h. L'eau de mer reconstituée (Cx1) a été filtrée sur les membranes PAN 50 kDa et PVDF 0,1 μm . L'eau de mer Cx2 a été reconstituée selon le même protocole que l'eau de mer reconstituée (Cx1) mais en doublant les volumes des cultures mères des deux microalgues.

D'après la Figure 53, quelle que soit la membrane utilisée, la PTM augmente au cours du temps et donc colmate. Salinas *et al.* (2012), observent la même évolution lors de la filtration frontale de l'eau de mer réelle avec rétrolavage.

D'après la Figure 53, pendant 12h d'ultrafiltration sur la membrane PAN 50 kDa, la valeur moyenne de la PTM, déterminée sur un cycle de filtration, augmente de 0,20 à 0,26 bar soit une augmentation relative de 23%. Pour la microfiltration sur la membrane PVDF 0,1 μm (Cx1), la PTM augmente de 0,09 à 0,14 bar (+36%). Alors que sur de plus courtes durées de filtration (122min), aucun colmatage ne pouvait être suspecté par simple suivi de la PTM au cours du temps, il apparaît, au travers de ces expériences de plus longues durées (12h), que les conditions, dans lesquelles le rétrolavage est réalisé, ne permettent pas de prévenir l'accumulation du colmatage. Les résultats de la Figure 53 montrent également que, pour une même eau de mer à ballaster notée Cx1, **la PTM moyenne de la membrane PAN 50 kDa est deux fois supérieure à celle de la membrane PVDF 0,1 μm** . En 12h, la PTM augmente de 0,05 et 0,06 bar avec la membrane PVDF 0,1 μm et PAN 50 kDa respectivement. Il a été rapporté dans la littérature que l'ultrafiltration permettait, dans certain cas, d'obtenir des flux de perméation plus élevés que ceux de la microfiltration (Ben-Sasson *et al.* 2011) car les membranes de microfiltration pouvaient être plus sensibles au blocage de pores (Marshall *et al.* 1993; Cheryan 1998; Voutchkov 2010a).

Le polyfluorure de vinylidène peut également être plus sensible au colmatage que le polyacrylonitrile car ce matériau est moins hydrophile que le polyethersulfone (Pearce 2007d).

Sur les 24 cycles de filtration, la PTM est en moyenne égale à 0,11 et 0,23 bar pour la membrane PVDF 0,1 μm et PAN 50 kDa respectivement. Il apparaît donc que dans le cas d'un ballastage de 12h, **la consommation énergétique spécifique sera moins élevée lors de l'utilisation de la membrane PVDF 0,1 μm** alors même que la vitesse de colmatage est plus élevée. Sur la base de ce seul critère, l'utilisation de la membrane PVDF de seuil de coupure égal à 0,1 μm serait donc à privilégier. Toutefois, d'autres critères comme la nettoyabilité, le coût d'investissement, la durée de vie des membranes etc. sont également à considérer pour réaliser une étude technico-économique complète.

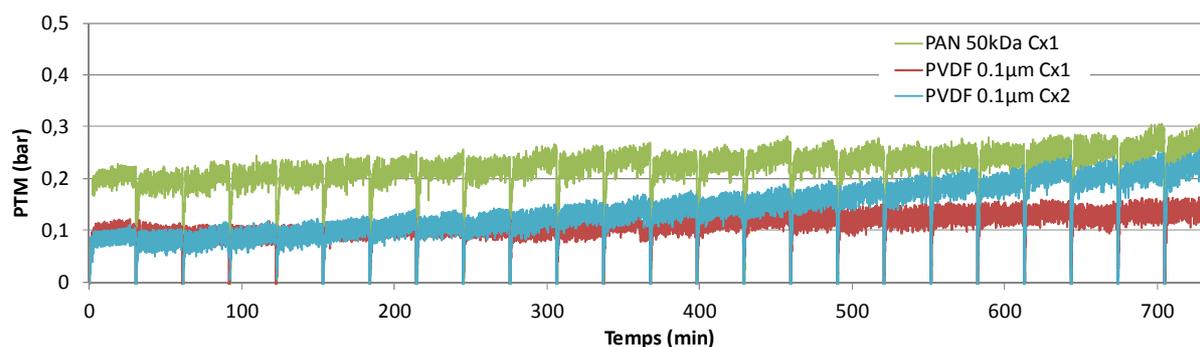


Figure 53 : Évolution de la PTM pendant 12h de filtration/rétrolavage sur les membranes PVDF 0,1 µm et PAN 50 kDa

(Cx1 et Cx2 correspondent respectivement aux concentrations en phytoplancton de $1,2 \cdot 10^8$ cellules.L⁻¹ et de $2,4 \cdot 10^8$ cellules.L⁻¹)

La Figure 53 présente les résultats de filtration réalisés sur la membrane PVDF 0,1 µm lorsque la concentration phytoplanctonique a été fixée à $2,4 \cdot 10^8$ cellules.L⁻¹ (Cx2) ; une telle concentration algale correspond typiquement à celle rencontrée lors de floraisons algales et permet donc de simuler un ballastage avec une eau de mer extrêmement concentrée en microalgues. L'eau de mer ainsi préparée avait une concentration de $4,5 \text{ mg}_{\text{MES}} \cdot \text{L}^{-1}$, une turbidité de 3,20 NTU, une concentration en chlorophylle-a de $148,4 \text{ µg} \cdot \text{L}^{-1}$ et $1,4 \text{ mg}_{\text{COD}} \cdot \text{L}^{-1}$. L'eau de mer reconstituée a donc été microfiltrée pendant 12h dans les mêmes conditions que précédemment ($J_P = 100 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$; $J_{\text{RL}} = 250 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$; $\Delta t_F = 30 \text{ min}$; $\Delta t_{\text{RL}} = 30 \text{ s}$; 24 séquences de filtration/rétrolavage). Avec la membrane PVDF 0,1 µm, l'augmentation de la concentration en phytoplancton induit une augmentation de la PTM moyenne sur 24 cycles de filtration de 0,11 à 0,14 bar soit une augmentation de 20%. **Sur les neuf premiers cycles de filtration, l'évolution de la PTM au cours du temps est la même quelle que soit la concentration.** Cependant, la structure et/ou les mécanismes de colmatage de la membrane PVDF 0,1 µm sont probablement différents selon que l'eau de mer filtrée est à la concentration Cx1 ou Cx2, puisque la PTM atteinte à la fin du 24^e cycle de microfiltration est la plus élevée pour l'eau de mer la plus concentrée.

3.1.7 Évaluation de la sélectivité membranaire

Au cours des 12h de filtration/rétrolavage, l'intégralité des perméats et rétrolavage issus des 2^e, 3^e, 9^e, 10^e, 23^e et 24^e séquences de filtration/rétrolavage ont été récupérés afin de déterminer la concentration moyenne en chlorophylle-a et carbone organique dissous. Au cours des 10^e et 24^e cycles de rétrolavage, des prélèvements d'eau issue du rétrolavage ont été réalisés à la 5^e, 15^e et 25^e seconde du rétrolavage.

La chlorophylle-a n'a pas été détectée dans les perméats issus de l'ultrafiltration avec la membrane PAN 50 kDa. Lors de la microfiltration avec la membrane PVDF 0,1 μm , la concentration en chlorophylle-a dans le perméat varie de 0,1 à 0,3 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Toutes les microalgues ont une taille bien supérieure à celle des pores. La chlorophylle-a détectée peut être due à la destruction cellulaire par la pompe d'alimentation puis au passage du contenu cellulaire à travers la membrane PVDF 0,1 μm . Les chloroplastes peuvent être scindés en plus petites unités : grana, thylakoïdes et/ou complexes protéiniques (Ladner *et al.* 2010). Il a été démontré que la destruction cellulaire pouvaient engendrer la libération de thylakoïdes sous forme de micelles qui retiennent intacts les complexes chromoprotéiniques (Johnsen *et al.* 1997). Il est possible que la destruction cellulaire crée des fragments de chloroplaste de taille variable qui pourraient donc passer à travers les pores de la membrane de microfiltration (Ladner *et al.* 2010). Le matériel cellulaire pourrait être retenu par la membrane PAN 50 kDa contrairement à la membrane PVDF 0,1 μm qui présente un diamètre des pores plus élevé.

Concernant le COD, sur les 12 heures de filtration sur la membrane PAN 50 kDa, il n'a pas été détecté dans le perméat ou dans les eaux de rétrolavage. Par conséquent, la matière organique dissoute s'accumule sur la membrane PAN 50 kDa ; les conditions de rétrolavage ne permettraient pas d'évacuer la matière organique dissoute déposée et/ou adsorbée. Pendant la microfiltration (membrane PVDF 0,1 μm) de l'eau de mer reconstituée contenant $2,4 \cdot 10^8$ cellules.L⁻¹ et $1,2 \cdot 10^8$ cellules.L⁻¹, le COD n'est plus détecté dans le perméat à partir du 3^e et 9^e cycle respectivement. La matière organique pourrait, comme pour la membrane PAN 50 kDa, s'accumuler à la surface de la membrane PVDF 0,1 μm et en modifier sa sélectivité au cours de la microfiltration. Il semblerait donc que la rétention de la matière organique dissoute soit due à la membrane, au début de la microfiltration, puis due principalement à la couche colmatante en fin d'expérience.

3.1.8 Évaluation des performances du rétrolavage

3.1.8.1 Performances du rétrolavage pour l'élimination de la chlorophylle-a

Le Tableau 25 présente l'efficacité d'élimination de la chlorophylle-a. Ce pourcentage correspond à la masse de chlorophylle-a éliminée pendant le rétrolavage par rapport à la masse de chlorophylle-a apportée sur la membrane pendant le cycle de filtration n ($\% \frac{w}{RL}$).

Le pourcentage est calculé pour un cycle donné et ne tient donc pas compte de la masse de chlorophylle-a accumulée sur la membrane au cours des cycles précédents. Aussi, la chlorophylle-a récupérée au n^{e} cycle de rétrolavage pourrait provenir du cycle $(n-1)$. En effet, avec la méthodologie adoptée dans cette partie, il est impossible de connaître la quantité de chlorophylle-a restant sur la membrane ou accumulée au cours de tous les cycles précédents. Il faudrait pour cela mesurer la masse de chlorophylle-a récupérée pour tous les cycles et non seulement pour quelques uns.

Tableau 25 : Pourcentage de chlorophylle-a évacuée par rétrolavage

Cycles	2	3	9	23
PAN 50 kDa Cx1	52,1	68,1	79,6	95,5
PVDF 0,1 μm Cx1	56,3	85,0	86,9	94,1
PVDF 0,1 μm Cx2	61,0	75,3	91,8	96,6

L'augmentation du nombre de cycles induit une meilleure efficacité d'élimination de la biomasse par rétrolavage liée à une modification des interactions entre les constituants de l'eau de mer reconstituée, la couche colmatante et la membrane. D'après le Tableau 25, l'efficacité du rétrolavage en matière d'élimination de la chlorophylle-a semblerait se stabiliser dans les derniers cycles.

L'augmentation puis la stabilisation de l'efficacité d'élimination de la chlorophylle-a pourraient indiquer que l'adhésion entre les composés chlorophylliens, c'est-à-dire probablement la biomasse ou au moins une partie de la biomasse, et la membrane soit plus forte qu'entre deux couches successives de biomasse. Aussi, au cours des premiers rétrolavages, les forces d'adhésion entre la biomasse et la membrane seraient plus importantes que les forces de cisaillement exercées par le rétrolavage. Après le dépôt d'une première

couche de biomasse sur la membrane, l'adhésion inter-biomasse serait plus faible et pourrait permettre son évacuation par rétrolavage.

Des expériences complémentaires sont nécessaires pour valider cette hypothèse : l'influence des conditions du rétrolavage sur son efficacité pourrait apporter des éléments de réponse. A noter également que l'efficacité de l'élimination se stabilise à peu près aux mêmes valeurs quelle que soit la membrane mais également quelle que soit la composition de l'eau de mer, pour les conditions testées.

La Figure 54 permet d'établir une comparaison entre l'efficacité d'élimination de la chlorophylle-a par rétrolavage pendant les prélèvements fractionnés du 10^e et du 24^e cycle.

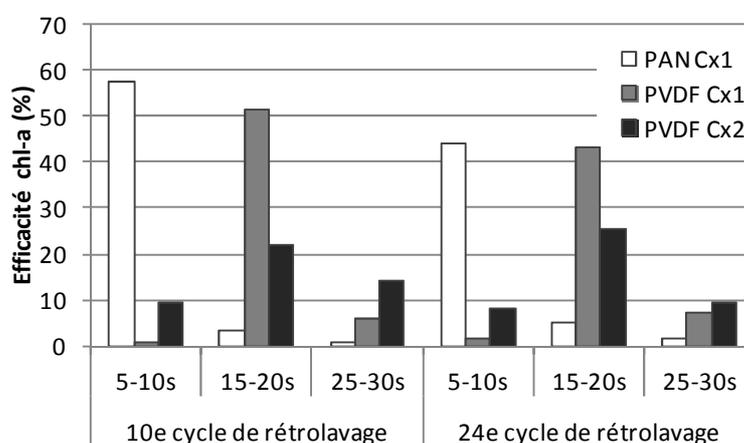


Figure 54 : Efficacité d'élimination de la chlorophylle-a par rétrolavage (%) pour les prélèvements fractionnés du 10^e et du 24^e cycle.

Pour l'expérimentation avec la membrane PAN 50 kDa, l'efficacité est la plus élevée entre la 5^e et la 10^e secondes du rétrolavage (57,3 et 43,8%) malgré une diminution de l'efficacité du 10^e au 24^e cycle (-13,5%). En intégrant les résultats sur de courtes durées (2h) décrit sur la Figure 48, il apparaît même que depuis le 4^e cycle jusqu'au 24^e cycle, l'efficacité d'évacuation de la chlorophylle, entre la 5^e et la 10^e seconde du rétrolavage, diminue malgré une augmentation globale de l'efficacité des rétrolavages sur les 30 secondes (Tableau 25).

En ce qui concerne la membrane PVDF 0,1 μ m, le pic de récupération de la chlorophylle-a se situe entre la 15^e et la 20^e seconde quelle que soit la concentration de l'eau

de mer testée. Les mécanismes et donc probablement les cinétiques d'élimination de la chlorophylle-a par rétrolavage semblent différents selon la membrane utilisée.

La Figure 55 présente l'efficacité d'élimination de la chlorophylle-a lors du 10^e et 24^e cycle de rétrolavage. Les histogrammes correspondent aux valeurs de concentration en chlorophylle-a obtenues par analyse. Avant la 5^e seconde ou entre la 10^e et la 15^e seconde et entre la 20^e et la 25^e seconde du rétrolavage, la concentration en chlorophylle-a n'a pas été analysée. Les courbes correspondent aux hypothèses d'évolution de la chlorophylle-a au cours du temps de rétrolavage.

Le pic de récupération de la chlorophylle-a est situé entre la 5^e et la 10^e seconde de rétrolavage lors du 10^e cycle de rétrolavage sur la membrane PAN 50 kDa. Au cours du 24^e cycle de rétrolavage, la durée effective de l'élimination de la chlorophylle-a semble être plus longue puisque l'efficacité globale est de 95%. En conclusion, il apparaît que pour la membrane PAN 50 kDa, l'augmentation de la durée de rétrolavage au-delà de 30 secondes n'est pas nécessaire car à partir de la 25^e seconde, la concentration en chlorophylle-a n'est presque plus détectée dans les eaux de rétrolavage (%_{RL} = 1,0%).

Le pic d'efficacité de récupération de la chlorophylle-a par rétrolavage est plus faible pour les essais de filtration sur la membrane PVDF 0,1 µm (<60%) que pour la filtration sur la membrane PAN 50 kDa (compris entre 60 et 80% environ).

Lors de la filtration de l'eau de mer ayant une concentration Cx1 avec la membrane PVDF 0,1 µm, le pic d'efficacité se situerait entre la 10^e et la 15^e seconde du rétrolavage au cours du 4^e cycle (Figure 48). Au cours du 10^e et du 24^e cycle, ce pic est décalé de la 15^e à la 20^e seconde. Plus le nombre de cycles augmente et plus il semblerait difficile d'éliminer la chlorophylle-a dans les premiers instants du rétrolavage même si l'efficacité globale se trouve augmentée.

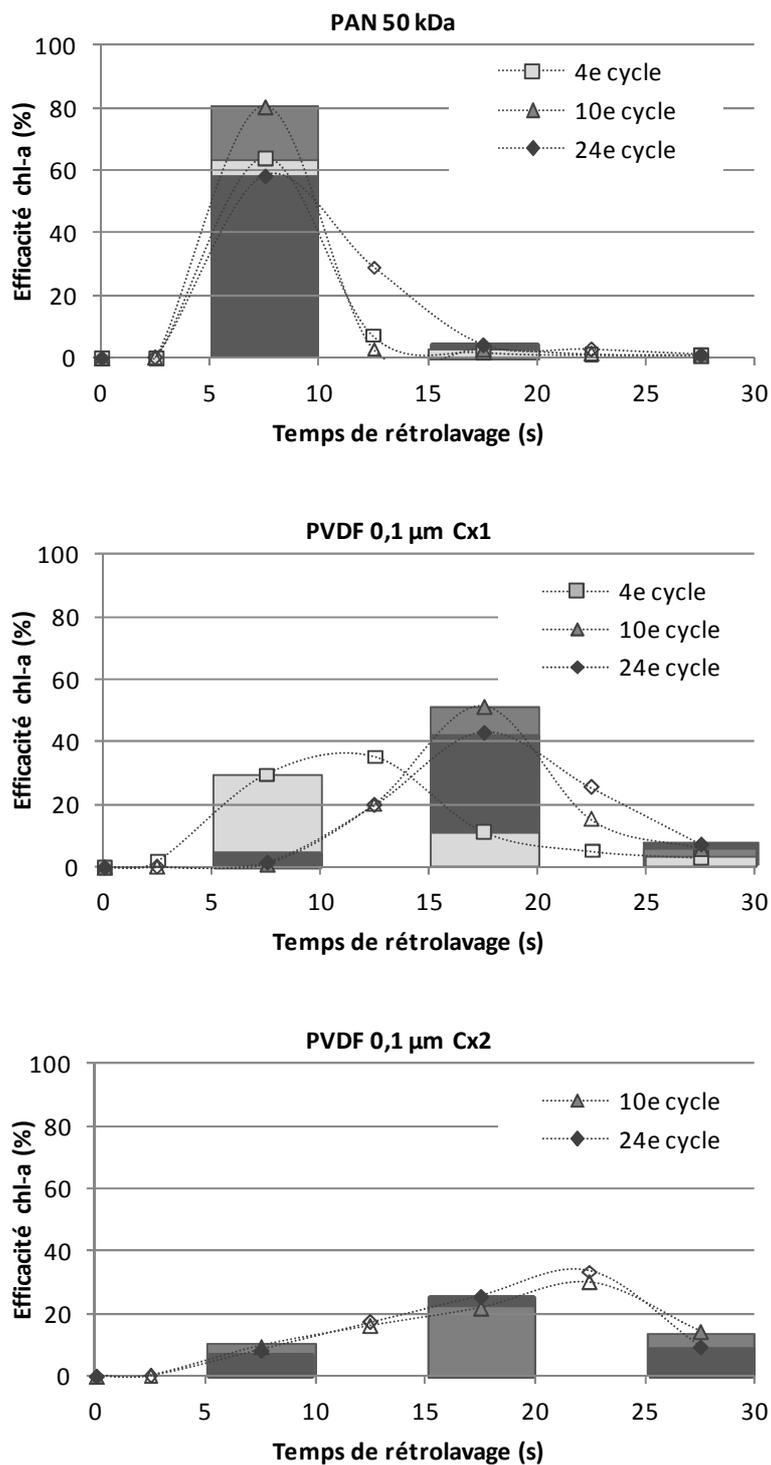


Figure 55 : Efficacité de l'élimination des microalgues (%) lors du 4^e, 10^e et 24^e cycles de rétrolavage

(Filtration de l'eau de mer reconstituée avec les membranes PAN 50 kDa et PVDF 0,1 µm et de l'eau de mer reconstituée ayant des concentrations plus élevées Cx2 avec la membrane PVDF 0,1 µm)

Les histogrammes correspondent aux valeurs obtenues par analyse. Les courbes correspondent aux hypothèses d'évolution de l'efficacité de l'élimination de la chlorophylle-a

Avec l'eau de mer ayant une concentration en microalgues de $2,4.10^8$ cellules.L⁻¹, l'efficacité d'évacuation de la chlorophylle-a par rétrolavage est plus faible (-17,6 à -29,6%) qu'avec l'eau de mer dont la concentration en microalgues est de $1,2.10^8$ cellules.L⁻¹ (Tableau 25). Le « pic » d'élimination de la biomasse doit apparaître entre la 20^e et la 25^e seconde du rétrolavage lors de la microfiltration puisque l'efficacité globale des rétrolavages augmente avec le temps (Tableau 25). La Figure 54 et la Figure 55, montrent également qu'à la fin du rétrolavage de la membrane PVDF 0,1 µm, le liquide issu du rétrolavage est toujours concentré en chlorophylle-a. La durée du rétrolavage n'est peut-être plus suffisante pour éliminer la chlorophylle-a.

Avec l'expérience de la filtration d'une eau de mer ayant une concentration en microalgues deux fois plus importante sur la membrane, l'efficacité d'élimination de la chlorophylle-a par rétrolavage au cours du 10^e et du 24^e cycle semble avoir la même évolution. Le pic d'efficacité pour la filtration de l'eau de mer ayant une concentration Cx1 sur la membrane PVDF 0,1 µm est plus étalé dans le temps que pour la filtration Cx2.

3.1.8.2 Performances du rétrolavage pour l'élimination de la matière organique dissoute

Lors de l'ultrafiltration de l'eau de mer reconstituée sur la membrane PAN 50 kDa, le COD n'est pas détecté dans les eaux de rétrolavage et dans le perméat (du cycle 2 au cycle 23). La matière organique s'accumule sur la membrane PAN 50 kDa malgré un faible colmatage visible sur les courbes de PTM en fonction du temps (Figure 53).

Lors de la microfiltration (PVDF 0,1 µm) de l'eau de mer ayant une concentration de $1,2.10^8$ cellules.L⁻¹, le COD détecté dans les eaux de rétrolavage décroît avec le nombre de cycles. L'efficacité d'élimination du COD par rétrolavage passe de 9% à 0,7% (Figure 56).

Un doublement des concentrations dans la charge induit dans un premier temps une diminution de l'efficacité d'élimination du COD évacué par rétrolavage entre le 2^e et le 3^e cycle suivie d'une augmentation du 3^e au 23^e cycle (Figure 56). Cette augmentation de l'efficacité d'élimination du COD par rétrolavage semble apparaître au même instant que l'augmentation de la PTM liée au colmatage de la membrane PVDF 0,1 µm. La membrane pourrait accumuler une certaine quantité de COD et de microalgues et une fois ce seuil

dépassé, le COD se fixe aux couches de microalgues sur la membrane qui sont ensuite évacuées par rétrolavage.

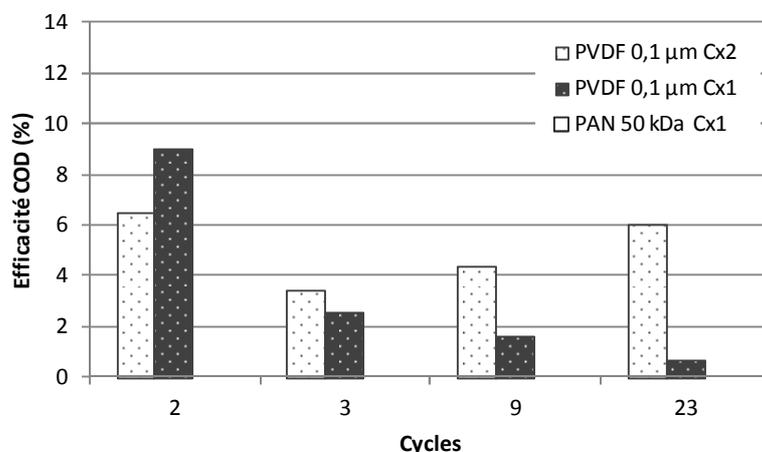


Figure 56 : Efficacité d'élimination du COD par rétrolavage (%) sur 12 heures de filtration

(Cx1 : $1,2 \cdot 10^8$ cellules.L⁻¹ ; Cx2 : $2,4 \cdot 10^8$ cellules.L⁻¹)

Les pourcentages de COD évacués par rétrolavage pour les prélèvements ponctuels au 10^e et au 24^e cycle sont présentés sur la Figure 57. Lors du 10^e cycle, 5,6% de COD sont évacués de la 5^e à la 10^e seconde de rétrolavage avec la membrane PAN 50 kDa. Pour les autres prélèvements, le COD n'est pas détecté.

Le COD des eaux de rétrolavage lors de la microfiltration de l'eau de mer contenant $1,2 \cdot 10^8$ cellules.L⁻¹, n'a pas pu être analysé en raison d'un problème analytique.

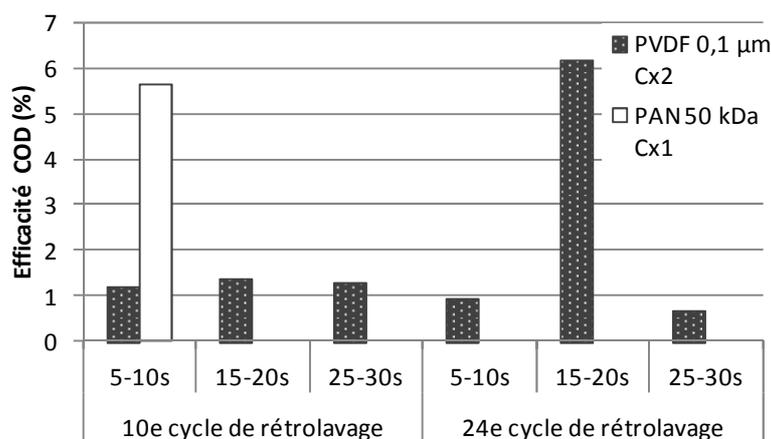


Figure 57 : Efficacité d'élimination du COD par rétrolavage (%) pour les prélèvements ponctuels du 10^e et du 24^e cycle

(Les analyses de COD produit lors de la filtration sur la membrane PVDF 0,1 µm de l'eau de mer reconstituée (Cx1) n'ont pas pu être réalisées)

Pour les résultats obtenus lors de la microfiltration de l'eau de mer Cx2, le « pic » d'efficacité de l'élimination du COD par rétrolavage est obtenu quelques secondes plus tard lorsque le nombre de cycle augmente. Le « pic » d'efficacité de l'élimination du COD devait être présent entre la 10^e et la 15^e seconde de rétrolavage lors du cycle 10. Si cette hypothèse est exacte, le « pic » d'efficacité de l'élimination du COD et de la chlorophylle-a est aussi décalé pendant le rétrolavage pour la membrane PVDF 0,1 µm avec une concentration phytoplanctonique plus élevée.

L'efficacité du rétrolavage dépend de la durée de rétrolavage, du temps de filtration et du débit du rétrolavage (Xu *et al.* 2007). En perspective, une future étude permettrait d'optimiser les conditions de rétrolavage.

La membrane PVDF 0,1 µm a été retenue pour la suite de l'étude car la PTM est deux fois plus faible que pour la membrane PAN 50 kDa sur une durée de 12 heures de filtration. Comme la consommation énergétique spécifique est proportionnelle à la PTM, elle sera par conséquent deux fois moins importante.

L'étude suivante portera donc sur la détermination des conditions critiques lors de la microfiltration de l'eau de mer reconstituée.

3.2 Détermination des conditions critiques

La détermination des conditions critiques permet de définir des conditions d'exploitation durables correspondant à une faible consommation en réactifs chimiques et à une faible consommation énergétique spécifique avec peu de dérive dans le temps.

Le terme « conditions critiques » sera employé pour désigner les conditions pour lesquelles le colmatage est irréversible, c'est-à-dire qu'une résistance au colmatage (résistance résiduelle) subsiste après rétrolavage. La résistance résiduelle du cycle n, exprimée en m⁻¹, est calculée selon l'équation 17 (Bessière *et al.* 2005; McAdam et Judd 2008) :

$$(R_{rés})_n = \frac{(PTM_i)_n - (PTM_i)_{n-1}}{\mu \times J_P}$$

Avec,

$(PTM_i)_{n, n-1}$: pression transmembranaire initiale du cycle n ou n-1 (Pa)

μ : Viscosité ($\text{Pa}\cdot\text{s}^{-1}$)

J_p : Flux de perméat ($\text{m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)

L'accumulation d'un colmatage irréversible au cours de la filtration est à éviter. Pour des conditions de rétrolavage données, il faut donc trouver les conditions opératoires de filtration qui permettront d'éviter l'accumulation d'une résistance résiduelle. (Chapitre 1, partie 4.3).

Le but de cette partie expérimentale est de définir, pour un volume filtré donné, le flux de perméat sub-critique correspondant au flux maximal pour lequel le colmatage reste réversible au cours des cycles (Howell 1995). Si le flux sub-critique trouvé pour un volume filtré donné ne répond que partiellement à la problématique du traitement des eaux de ballast à bord (ex : flux trop faible donc problème de compacité de l'installation), le flux critique sera recherché à partir d'un autre volume filtré par cycle.

Pour toutes les expériences menées sur la détermination des conditions critiques, la filtration membranaire a été effectuée avec la membrane PVDF 0,1 μm . L'eau de mer reconstituée avait les caractéristiques définies au paragraphe 1.3 c'est-à-dire avec une concentration en microalgues de $1,2\cdot 10^8$ cellules. L^{-1} .

3.2.1 Détermination du flux de perméat critique

La filtration frontale implique un état transitoire continu du colmatage par l'apport continu de matière à la surface de la membrane (Bacchin *et al.* 2006). Sachant qu'à un volume filtré par cycle et par unité de surface correspond une quantité de matière déposée sur la membrane, alors, pour chaque palier de flux testé, il faudra ajuster la durée de la filtration pour maintenir constante la quantité de matière déposée sur la membrane (Bacchin *et al.* 2006; Van de Ven *et al.* 2008). Ainsi, la comparaison du colmatage à chaque palier de flux imposé pourra être effectuée pour une même quantité de matière déposée sur la membrane. Lorsque le flux de perméat a été fixé à une valeur plus élevée, le temps de filtration a été réduit afin de conserver un volume filtré identique d'un palier de flux de perméat à l'autre.

Dans la partie expérimentale précédente, le flux de perméat a été fixé à $100 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ pendant 30 minutes. Ces conditions ont été prises car elles correspondent en moyenne à celles utilisées usuellement (Brehant *et al.* 2002; Pearce *et al.* 2004; Heijman *et al.* 2005; Jezowska *et al.* 2009). Ce réglage correspond à un volume filtré par cycle et par unité de surface de 50 L.m^{-2} . La membrane ayant une surface de $0,12\text{m}^2$, cela revient à faire passer 6L par cycle de filtration.

Dans la présente étude expérimentale, ce volume filtré a été fixé afin de déterminer le flux de perméat critique, c'est-à-dire le flux à partir duquel il y a apparition d'un colmatage irréversible. Quatre séquences de filtration/rétrolavage pour trois paliers de flux différents ($100, 150$ et $200 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) ont été testées pour mettre en évidence le flux à partir duquel le colmatage irréversible s'intensifie au cours des cycles.

Le flux de rétrolavage a été fixé à $250 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ pendant 30 secondes dans la partie expérimentale précédente. Ceci correspond à un volume de rétrolavage de $2,08 \text{ L.m}^{-2}$. Pour la détermination des conditions critiques, ce volume de rétrolavage a été conservé pour tous les flux de perméat et volumes filtrés testés. Afin de conserver les mêmes conditions qu'à l'échelle industrielle, le débit de rétrolavage a été réglé de façon à ce qu'il soit 2,5 fois supérieur au débit de perméat (Van Houtte *et al.* 1998; Jamaluddin *et al.* 2001; Pervov *et al.* 2003; Heijman *et al.* 2005 ; Vigneswaran *et al.* 2006; Pearce 2007f).

Les conditions opératoires pour la détermination du flux critique avec un volume filtré de $50, 75$ et 100 L.m^{-2} sont détaillées dans le Tableau 26.

Tableau 26 : Conditions opératoires pour la détermination des conditions critiques de microfiltration de l'eau de mer reconstituée

<i>Microfiltration</i>			<i>Rétrolavage</i>	
Volume filtré (L.m^{-2})	Flux de perméat ($\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$)	Durée (s)	Flux ($\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$)	Durée (s)
50	100	1800	250	30
	150	1200	375	20
	200	900	500	15
75	100	2700	250	30
	150	1800	375	20
	200	1350	500	15
100	100	3600	250	30
	150	2400	375	20
	200	1800	500	15

(Le volume de rétrolavage par cycle et par unité de surface a été maintenu à $2,08 \text{ L.m}^{-2}$ quel que soit le palier de flux. Pour chaque palier de flux de perméat, quatre cycles de filtration/rétrolavage ont été effectués)

La Figure 58 présente l'évolution de la PTM moyenne sur un cycle de filtration, en fonction du volume filtré cumulé. Cette figure montre que l'augmentation de la PTM sur quatre cycles de filtration n'apparaît qu'à partir d'un flux de perméat compris entre 100 et 150 $L.h^{-1}.m^{-2}$. Une autre façon de mettre en évidence l'évolution du colmatage est de représenter la résistance moyenne au colmatage pour chaque cycle de filtration (Figure 59).

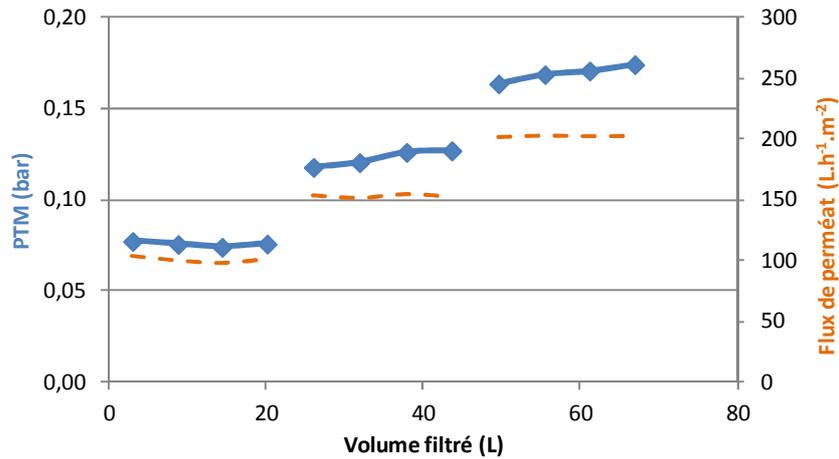


Figure 58 : Évolution de la PTM en fonction du volume filtré cumulé lors des trois paliers de flux (100, 150 et $200 L.h^{-1}.m^{-2}$) avec $V_f = 50 L.m^{-2}.cycle^{-1}$

Chaque point correspond à la PTM moyenne sur un seul cycle de filtration avec $V_f = 50 L.m^{-2}.cycle^{-1}$.

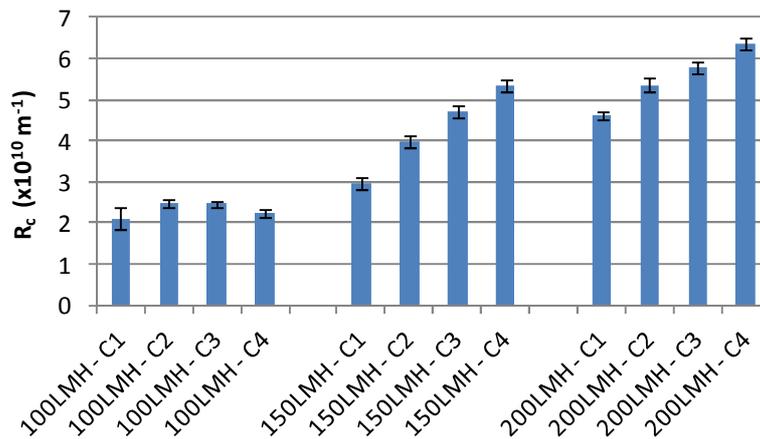


Figure 59 : Résistance moyenne liée au colmatage pour chaque cycle de filtration (C1, C2, C3, C4) et pour chaque palier de flux de perméat (100, 150, 200 $L.h^{-1}.m^{-2}$) à $V_f = 50 L.m^{-2}.cycle^{-1}$

Sur la Figure 59, la résistance liée au colmatage à $100 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ varie entre 2,1 et $2,5.10^{10} \text{ m}^{-1}$. Avec une incertitude comprise entre $0,08.10^{10}$ et $0,27.10^{10} \text{ m}^{-1}$, ces valeurs de résistance au colmatage peuvent être considérées comme équivalentes. Par conséquent dans ces conditions opératoires ($J_p = 100 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, $V_f = 50 \text{ L.m}^{-2}.\text{cycle}^{-1}$), le colmatage semble être réversible. Le flux de perméat critique ne serait pas atteint.

Pour les deux autres paliers de flux 150 et $200 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, la résistance liée au colmatage augmente avec le nombre de cycles. L'augmentation de la PTM au cours des cycles est due à l'intensification du colmatage et donc l'augmentation de la résistance résiduelle liée au colmatage d'un cycle de filtration à l'autre. Par conséquent, les conditions d'irréversibilité sont atteintes à $150 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Le flux critique est donc compris entre 100 et $150 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ pour un volume filtré de 50 L.m^{-2} .

Pour un volume filtré par cycle et par unité de surface de 50 L.m^{-2} , à $100 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, les conditions de filtration correspondent à des conditions sub-critiques. Pour ces conditions expérimentales, la microfiltration est effectuée pendant 30 minutes par cycle de filtration.

Contrairement aux installations de dessalement de l'eau de mer, où l'eau est prélevée au même endroit et subit majoritairement les variabilités de la charge liées aux variations saisonnières (météorologiques), le ballastage doit pouvoir s'effectuer dans des régions différentes. La qualité de la charge peut varier de façon importante en fonction de la zone de ballastage (localisation géographique et locale) et de la saison (chapitre 1, partie 1.3 et chapitre 3, partie 1.1). Il faut donc que le mode opératoire puisse être adapté à cette variabilité pour conserver des conditions sub-critiques.

Pour une installation avec une surface membranaire donnée, la diminution du flux de perméat ne pourrait pas être envisagée pour limiter le colmatage car le débit de ballastage diminuerait et poserait donc des problèmes de stabilité du navire. En effet, afin d'assurer la stabilité du navire, la masse de produits déchargés (fioul, gaz, etc.) est quasi simultanément compensée par le ballastage de la même masse d'eau de mer.

Une dégradation de la qualité de l'eau de mer doit pouvoir être compensée par une augmentation de la périodicité des rétrolavages (ou une diminution du volume filtré par cycle) pour une installation existante (Bessière *et al.* 2005).

Par conséquent, si on se base sur ces conditions expérimentales ($V_f = 50 \text{ L.m}^{-2}$ et $J_p = 100 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) pour dimensionner l'installation de traitement des eaux ballastées alors en cas

de dégradation de la qualité de la charge, la durée des cycles de filtration devra être inférieure à 30 minutes.

D'après Massé *et al.* 2001, la filtration frontale (externe-interne à pression constante égale à 0,4 bar) d'une eau de mer reconstituée avec des cycles de filtration de 5 min induit une diminution du volume net de perméat produit comparé à la filtration sans rétrolavage en raison d'une forte consommation en perméat pour les rétrolavages. Les durées de 15 et 60 minutes de filtration par cycle induisent les plus faibles consommations énergétiques spécifiques.

D'après l'étude bibliographique, la durée de filtration minimale entre deux cycles de rétrolavage est généralement de 15 (à 17) minutes (Pearce *et al.* 2003; Gille et Czolkoss 2005; Bu-Rashid et Czolkoss 2007).

En fonction de la qualité de la charge, le temps de filtration par cycle pourra être compris entre 15 et 30 min soit un volume filtré compris entre 25 et 50 L.m⁻².

Pour une installation initialement dimensionnée avec un volume filtré de 50 L.m⁻² et un flux de perméat constant de 100 L.h⁻¹.m⁻², la gamme des fréquences de filtration ou de volume filtré potentiellement applicable semble étroite compte-tenu de la grande variabilité de l'eau de mer lors du ballastage.

Pour que les conditions sub-critiques puissent être conservées malgré la variation de la qualité de l'eau de mer, le flux de perméat critique a été déterminé pour un volume filtré par cycle et par unité de surface de 100 L.m⁻² afin de pouvoir avoir une amplitude de fonctionnement sur la durée de microfiltration suffisamment grande.

Le volume filtré par cycle et par unité de surface a été doublé (100 L.m⁻²) tout en conservant les mêmes conditions que celles décrites précédemment (Tableau 26). A partir de ce volume filtré, le flux de perméat critique a été déterminé.

La Figure 60 présente la résistance moyenne liée au colmatage pour chaque cycle de filtration pour les trois paliers de flux testés avec un volume spécifique filtré par cycle de 100 L.m⁻². A 100 L.h⁻¹.m⁻², les conditions critiques sont atteintes car la valeur de la résistance au colmatage est multipliée par 6 en quatre cycles, soit une augmentation de 0,09.10¹¹ à 0,56.10¹¹ m⁻¹ (+/-0,01.10¹¹). A 150 et 200 L.h⁻¹.m⁻², la résistance au colmatage augmente de 0,75.10¹¹ à

$1,44.10^{11} \text{ m}^{-1}$ et de $1,90.10^{11}$ à $3,34.10^{11} \text{ m}^{-1}$ respectivement. La résistance résiduelle, correspondant à la différence des résistances entre chaque cycle de filtration, est de $1,2.10^{10}$, $1,5.10^{10}$ et $4,6.10^{10} \text{ m}^{-1}$ pour les paliers à 100, 150 et 200 $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ respectivement. En doublant le flux de perméat (de 100 à 200 $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$), la résistance résiduelle accumulée à chaque cycle est multipliée par 3. Par conséquent, plus le flux de perméat augmente, plus la résistance résiduelle est importante.

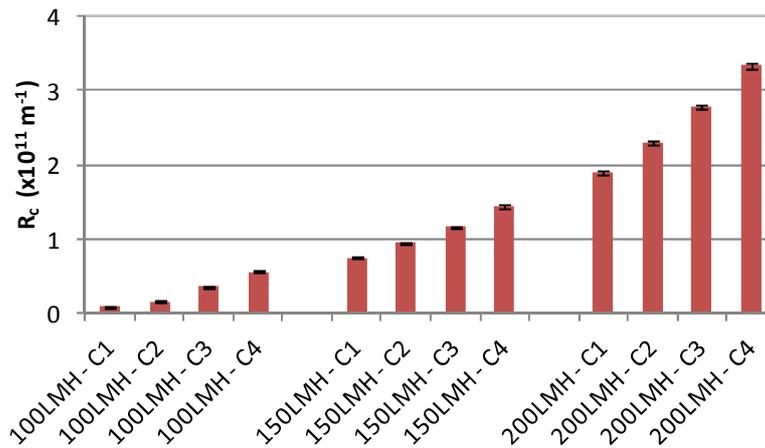


Figure 60 : Résistance moyenne liée au colmatage pour chaque cycle de filtration (C1, C2, C3, C4) pour trois paliers de flux testés (100, 150 et 200 $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) à $V_f = 100 \text{ L.m}^{-2}$ par cycle

Le flux de perméat critique est donc inférieur à $100 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ pour un volume filtré par cycle et par unité de surface de 100 L.m^{-2} . Un autre essai expérimental avec les mêmes conditions de filtration a été réalisé à 80 et 90 $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Pour ces deux flux, la résistance résiduelle moyenne accumulée est de $0,6.10^{10}$ et $0,8.10^{10} \text{ m}^{-1}$.

Pour traiter l'eau de mer ballastée avec un volume filtré par cycle et par unité de surface de 100 L.m^{-2} , il faudrait appliquer un flux de perméat inférieur à $80 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Par conséquent, pour avoir un volume donné de perméat produit, il faudrait une surface membranaire plus élevée et donc une compacité plus faible.

Pour un volume filtré de 100 L.m^{-2} , le flux de perméat critique serait plus faible que celui obtenu avec un volume filtré plus faible. Sachant que la surface membranaire correspond au débit de ballastage par rapport au flux de perméat, plus le flux de perméat sera faible plus la surface membranaire de l'installation devra être importante

afin de générer le débit de ballastage requis lors des opérations de ballastage. Donc, pour répondre aux critères de compacité du traitement des eaux de ballast à bord des navires, il faut dimensionner l'installation pour un flux le plus élevé possible tout en conservant la possibilité de réduire le volume filtré en cas de dégradation de la qualité de la charge.

Pour avoir une installation relativement compacte tout en ayant la possibilité de réduire le volume filtré, un volume filtré intermédiaire de 75 L.m^{-2} par cycle a été testé afin de trouver un compromis entre les limites du fonctionnement à 50 et 100 L.m^{-2} . Pour cet essai expérimental, les conditions de filtration et de rétrolavage sont reportées dans le Tableau 26.

La Figure 61 présente la résistance moyenne liée au colmatage (R_c) pour chaque cycle de filtration (C1, C2, C3, C4) pour trois paliers de flux testés (100 , 150 et $200 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) à un volume filtré de 75 L.m^{-2} .

A $100 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, la résistance moyenne sur les quatre cycles est de $3,7.10^{10}$ ($\pm 0,9.10^{10}$) m^{-1} et la résistance résiduelle accumulée entre chaque cycle est en moyenne de $0,7.10^{10} \text{ m}^{-1}$. A $100 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, les conditions critiques ne sont pas atteintes.

A 150 et $200 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, la résistance liée au colmatage varie de $6,0.10^{10}$ à $9,9.10^{10} \text{ m}^{-1}$ et de $9,8.10^{10}$ à $16,3.10^{10} \text{ m}^{-1}$ respectivement en quatre cycles de filtration. La résistance résiduelle accumulée entre chaque cycle est en moyenne de $1,0.10^{10}$ et $2,1.10^{10} \text{ m}^{-1}$. Par conséquent, les conditions critiques de filtration sont atteintes pour ces deux flux testés.

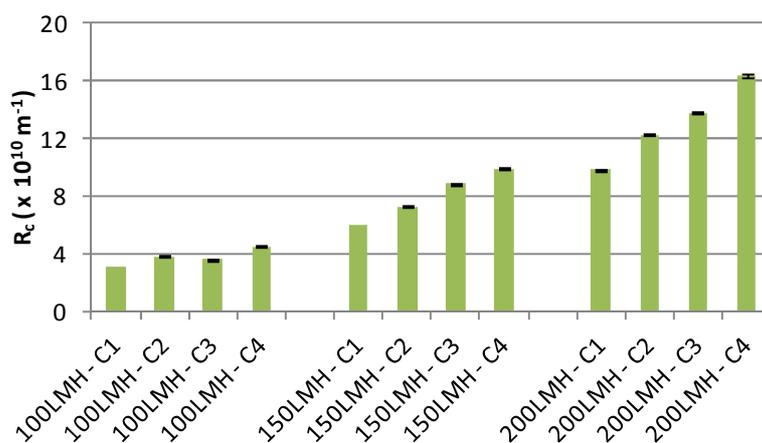


Figure 61 : Résistance moyenne liée au colmatage pour chaque cycle de filtration (C1, C2, C3, C4) pour trois paliers de flux testés (100 , 150 et $200 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) à $V_f = 75 \text{ L.m}^{-2}$

Les trois histogrammes représentant la résistance moyenne (sur un cycle de filtration) liée au colmatage pour les trois paliers de flux (100, 150 et 200 L.h⁻¹.m⁻²) et pour les trois volumes filtrés par cycles (50, 75 et 100 L.m⁻²) ont été regroupés sur la Figure 62. La Figure 63 représente les résistances résiduelles moyennes accumulées entre les quatre cycles de filtration pour chaque volume filtré testé.

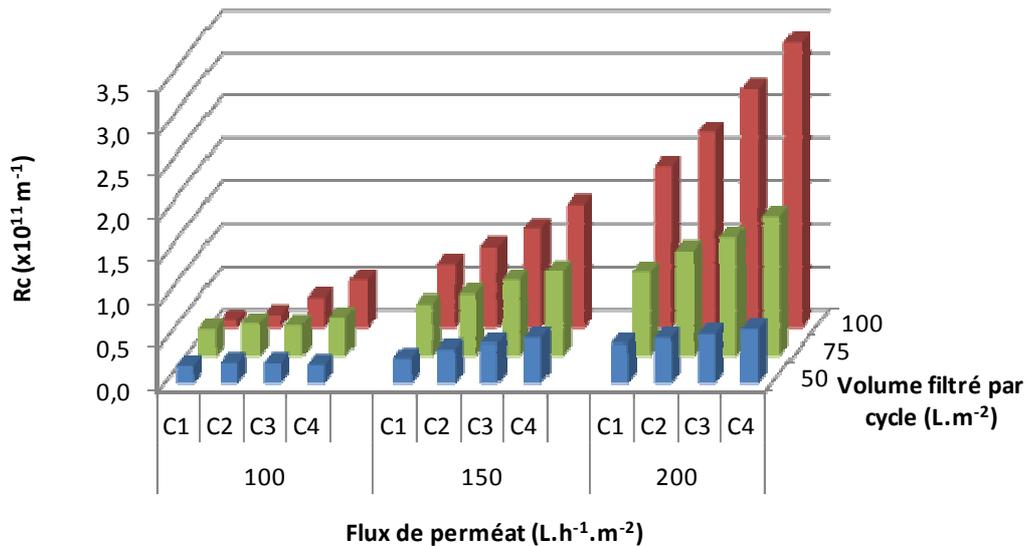


Figure 62 : Résistance moyenne liée au colmatage pour chaque cycle de filtration (C1, C2, C3, C4) pour trois paliers de flux testés (100, 150 et 200 L.h⁻¹.m⁻²) et pour trois volumes filtrés différents (50, 75 et 100 L.m⁻²)

Pour un même volume filtré, c'est-à-dire pour une même quantité de matière apportée à la membrane à chaque cycle de filtration, la résistance liée au colmatage augmente avec le flux de perméat. Pour un même flux de perméat, la résistance liée au colmatage augmente avec le volume filtré.

La résistance résiduelle augmente de façon exponentielle avec le flux de perméat (Figure 63). D'après Bacchin *et al.* (2006), les premiers dépôts de matière sur la membrane ne correspondent pas à un changement brutal de la résistance, ils ne peuvent pas être assimilés aux conditions critiques. La rupture de pente de la résistance résiduelle en fonction du flux de perméat indique le flux de perméat critique car à partir de cette limite la résistance résiduelle augmentera plus rapidement avec le flux de perméat. Les flux critiques peuvent être estimés

graphiquement. Plus le volume filtré est important plus le flux critique est faible. Pour obtenir des valeurs de flux critiques plus précises, il faudrait appliquer des pas de paliers de flux plus proches (ex : tous les 10 L.h⁻¹.m⁻²). Ceci pourrait faire l'objet d'une étude complémentaire.

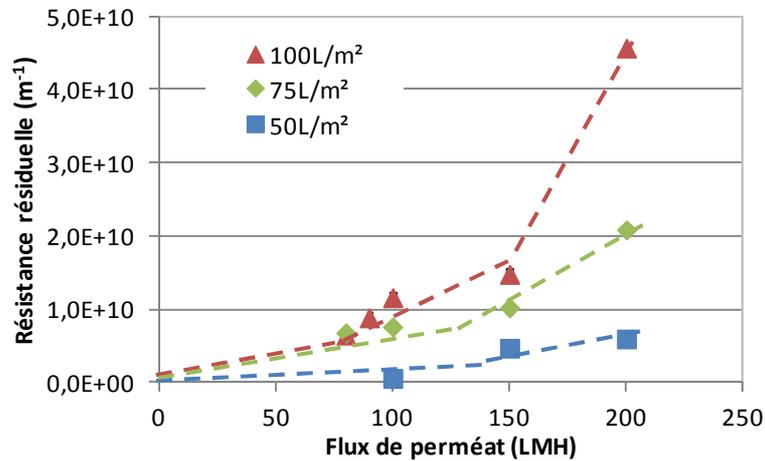


Figure 63 : Résistance résiduelle moyenne accumulée au cours des quatre séquences de filtration/rétrolavage pour chaque flux de perméat et chaque volume filtré (50, 75 et 100 L.m⁻²)

La synthèse des résultats sur la mise en évidence du flux critique pour chaque volume filtré est rapportée dans le Tableau 27. Au vu des résultats, il apparaît que les conditions de filtration les plus adaptées au traitement de l'eau de mer à ballaster par microfiltration sont les suivantes : $J_p = 100 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ à $V_f = 75 \text{ L.m}^{-2}$, car lorsque le volume filtré est supérieur à 75 L.m^{-2} et le flux de perméat est supérieur à $100 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, les conditions opératoires sont critiques et un colmatage irréversible résiduel apparaît.

Tableau 27 : Synthèse des conditions de filtration testées et mise en évidence des flux de perméat critiques

Flux de perméat (L.h ⁻¹ .m ⁻²)	Volume filtré L.m ⁻²		
	50	75	100
80			
90			
100			
150			
200			

Conditions critiques atteintes
 Conditions sub-critiques
 Microfiltration non effectuée

Les conditions de filtration $J_p = 100 \text{ L.h}^{-1}\text{.m}^{-2}$ et $V_f = 75 \text{ L.m}^{-2}$ permettent, s'il y a une augmentation des concentrations dans la charge, d'adapter la fréquence des rétrolavages pour rester dans des conditions sub-critiques.

La dernière étape de ce travail expérimental a été d'effectuer une microfiltration de l'eau de mer reconstituée dans les conditions supposées optimales décrites précédemment : $J_p = 100 \text{ L.h}^{-1}\text{.m}^{-2}$ et $V_f = 75 \text{ L.m}^{-2}$ pendant 12 heures afin de valider ces conditions sur de longues durées d'expérience. La PTM moyenne obtenue sur 12h de filtration dans les conditions sub-critique est de 0,09 bar en moyenne. L'exploitation devait également permettre d'évaluer les consommations énergétiques pour les deux scénarios de filtration exposés précédemment :

- 6-7h de ballastage pour un méthanier transportant 75 000 m³ de gaz naturel liquide,
- 11-12h de ballastage pour un navire de croisière contenant 5400 passagers.

3.2.2 Efficacité des rétrolavages

Pour chacun des tests de détermination des flux critiques, des échantillons de perméat moyen et de l'eau de rétrolavage ont été prélevés à la fin des 4^e cycles de filtration et de rétrolavage dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment.

3.2.2.1 Efficacité d'élimination des matières particulaires par rétrolavage

Les valeurs de turbidité et de concentration en chlorophylle-a sont proportionnelles (Figure 64). La turbidité est en corrélation avec les fractions colloïdales et particulaires. La chlorophylle-a est présente en suspension colloïdale et fixée dans les microalgues. Lorsque le terme de concentration en chlorophylle-a sera employé, il s'agira donc explicitement de microalgues ou de fragments de microalgues.

Les valeurs de turbidité peuvent être utilisées pour estimer l'efficacité d'élimination de la biomasse par rétrolavage pour chaque palier de flux.

Plus le flux de perméat fixé augmente plus le pourcentage de biomasse évacuée par rétrolavage augmente (Figure 65).

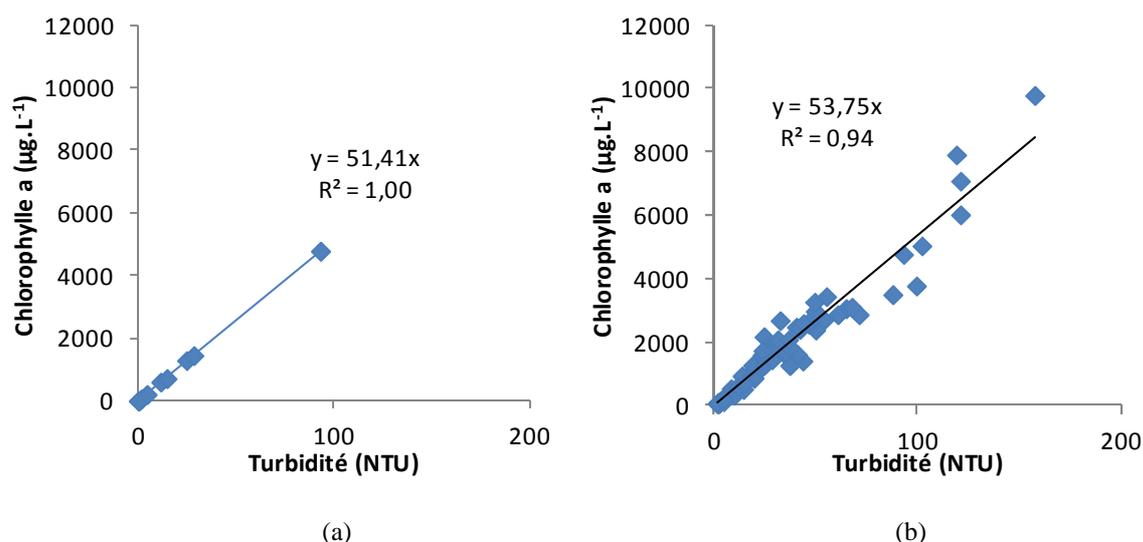


Figure 64 : Corrélation entre la concentration en chlorophylle-a et la turbidité pour un essai expérimental (a) et pour 12 essais expérimentaux (b)

Les différents points correspondent aux valeurs de concentration en chlorophylle-a et turbidité pour les prélèvements de la charge, du perméat et des eaux de rétrolavage.

Pour un même volume filtré, la même quantité de matière est apportée sur la membrane à chaque cycle de filtration. L'augmentation de l'efficacité d'élimination des microalgues par rétrolavage est probablement due à l'augmentation du débit de rétrolavage qui est 2,5 fois supérieur au débit de perméat produit pendant la filtration. Par conséquent, la vitesse en sortie des fibres pendant le rétrolavage augmente de $38,6 \cdot 10^{-3}$, $58,0 \cdot 10^{-3}$ et $77,3 \cdot 10^{-3}$ m.s⁻¹ pour les paliers de flux 100, 150 et 200 L.h⁻¹.m⁻² respectivement.

Lorsque le volume filtré augmente, l'efficacité d'élimination des microalgues par rétrolavage augmente aussi. A 150 et 200 L.h⁻¹.m⁻², lorsque l'on augmente le volume filtré, l'efficacité d'élimination des microalgues par rétrolavage augmente de 4 à 6% et de 8 à 9% respectivement. Par conséquent, avec un même flux de perméat et de rétrolavage, plus la quantité de biomasse déposée sur la membrane est importante plus le rétrolavage est efficace. Or dans la partie 3.2.1 (chapitre 3), nous avons pu constater que l'augmentation du volume filtré induit une augmentation de la résistance au colmatage. **En conclusion, la matière particulaire ne semble pas être la principale responsable du colmatage.**

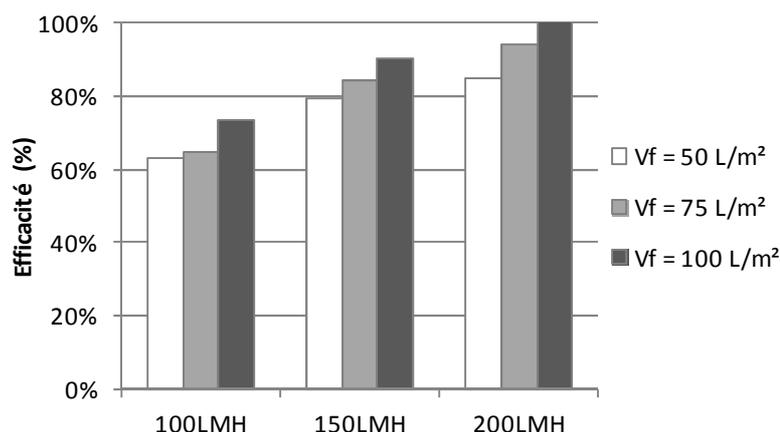


Figure 65 : Efficacité d'élimination des microalgues par rétrolavage pour chaque palier de flux (100, 150 et 200 L.h⁻¹.m⁻²) et chaque volume testé (50, 75 et 100 L.m⁻²)

3.2.2.2 Efficacité d'élimination de la matière organique dissoute par rétrolavage

Lors de la microfiltration de l'eau de mer reconstituée pour la détermination du flux critique, plus le flux de perméat et le volume filtré augmentent plus la concentration en COD dans le perméat augmente. Au 4^e cycle de filtration, le COD dans le perméat augmente de 0,25 mg.L⁻¹ (Jp = 80 L.h⁻¹.m⁻² et Vf = 75 L.m⁻²) à 0,56 mg/L (Jp= 200 L.h⁻¹.m⁻² et Vf = 100 L.m⁻²). Par conséquent, la rétention du COD par la membrane diminue avec l'augmentation du volume filtré ou du flux de perméat.

Dans le Tableau 28, le pourcentage massique %_p^w correspond à la masse de COD détectée dans le perméat (m_p^n) sur la masse de COD apportée sur la membrane pendant la filtration du 4^e cycle (m_{RL}^n) (équation 18). L'efficacité d'élimination de la matière organique évacuée par rétrolavage (%_{RL}^w) correspond à la masse de COD évacuée par rétrolavage sur la masse de COD apportée sur la membrane pendant la filtration (m_F^n). Comme le rétrolavage est effectué avec le perméat, la masse de COD dans le perméat servant au rétrolavage (m_{p*RL}^n) a été soustraite à celle contenue dans l'eau de rétrolavage (m_{RL}^n) pour calculer uniquement la masse évacuée par rétrolavage (équation 19). Pour cette équation, l'hypothèse admise est que tout le COD contenu dans le perméat passe au travers de la membrane pendant le rétrolavage et n'adhère pas sur la surface membranaire ou dans les pores.

$$\%_P^w = 100 \times m_P^n / m_F^n \quad 18$$

$$\%_{RL}^w = 100 \times (m_{RL}^n - m_{P*RL}^n) / m_F^n \quad 19$$

Tableau 28 : Efficacité d'élimination de la matière organique dissoute par rétrolavage et pourcentage de matière organique dissoute dans le perméat lors du 4^e cycle de filtration des essais de détermination du flux critique

	Volume filtré (L.m ⁻²)			
	75		100	
Jp (LMH)	% _P ^w	% _{RL} ^w	% _P ^w	% _{RL} ^w
80	49%	1%	67%	2%
90	nd	nd	58%	3%
100	55%	1%	66%	2%
150	71%	0%	89%	nd
200	85%	0%	98%	1%

%_{RL}^w : Efficacité d'élimination de la matière organique dissoute par rétrolavage ; %_P^w : Pourcentage de matière organique dissoute dans le perméat ; nd : non déterminé ; LMH : L.h⁻¹.m⁻²

Le pourcentage de COD contenu dans le perméat au 4^e cycle de filtration augmente avec le volume filtré et le flux de perméat. En effet, le pourcentage croît de 49% à 85% entre 80 et 200 L.h⁻¹.m⁻² (à Vf = 75 L.m⁻²) et de 85% à 98% entre 75 et 100 L.m⁻² (à Jp = 200 L.h⁻¹.m⁻²).

L'efficacité d'élimination de la matière organique dissoute par rétrolavage est faible entre 0 et 3% (Tableau 28).

Avec les mêmes flux de perméat et de rétrolavage, l'augmentation du volume filtré de 75 à 100 L.m⁻² induit un faible accroissement de l'efficacité de rétrolavage. Avec un même volume filtré, l'augmentation du flux de perméat et de rétrolavage induirait une légère diminution de l'efficacité du rétrolavage pour l'évacuation du COD. Le résultat important à noter est que le rétrolavage n'est donc pas efficace pour évacuer le COD sur la membrane. L'augmentation des flux de perméat et des volumes filtrés induit une augmentation de la

résistance liée au colmatage (partie 3.2.1, chapitre 3) et une inefficacité des rétrolavages pour l'évacuation du COD lié à l'évolution de la nature du colmatage. Le colmatage devient alors plus important et plus irréversible. Par conséquent, le COD semblerait être à l'origine du colmatage.

Il apparaît donc qu'une partie de la matière organique, sous forme dissoute, soit arrêtée par la membrane et participe au colmatage.

Observations microscopiques des eaux de rétrolavage :

La Figure 66 présente l'observation microscopique de la charge et des eaux de rétrolavages dans les conditions sub-critiques et critiques de filtration. Les eaux de rétrolavage ont été prélevées au 4^e cycle de rétrolavage.

Après observation microscopique de l'eau de mer reconstituée, le nombre de cellules par chaînette varie de 4 à 12. Avec une qualité de la charge quasi similaire, les eaux de rétrolavage contiennent des diatomées en chaînettes jusqu'à 8 à 10 unités quand le flux de perméat est de $100 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ et le volume filtré de 75 L.m^{-2} alors que les diatomées présentes dans les eaux de rétrolavage quand le flux de perméat est de $200 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ et le volume filtré de 100 L.m^{-2} , sont associées en chaînettes de 2 à 3 unités. Par conséquent, une augmentation des flux et des volumes filtrés pourrait induire une destruction partielle des diatomées qui serait à l'origine de l'augmentation des concentrations de COD dans le perméat. En effet, la destruction de ces microalgues peut être à l'origine de la libération du contenu cellulaire à proximité de la membrane et donc de COD dans les pores de la membrane et dans le perméat.

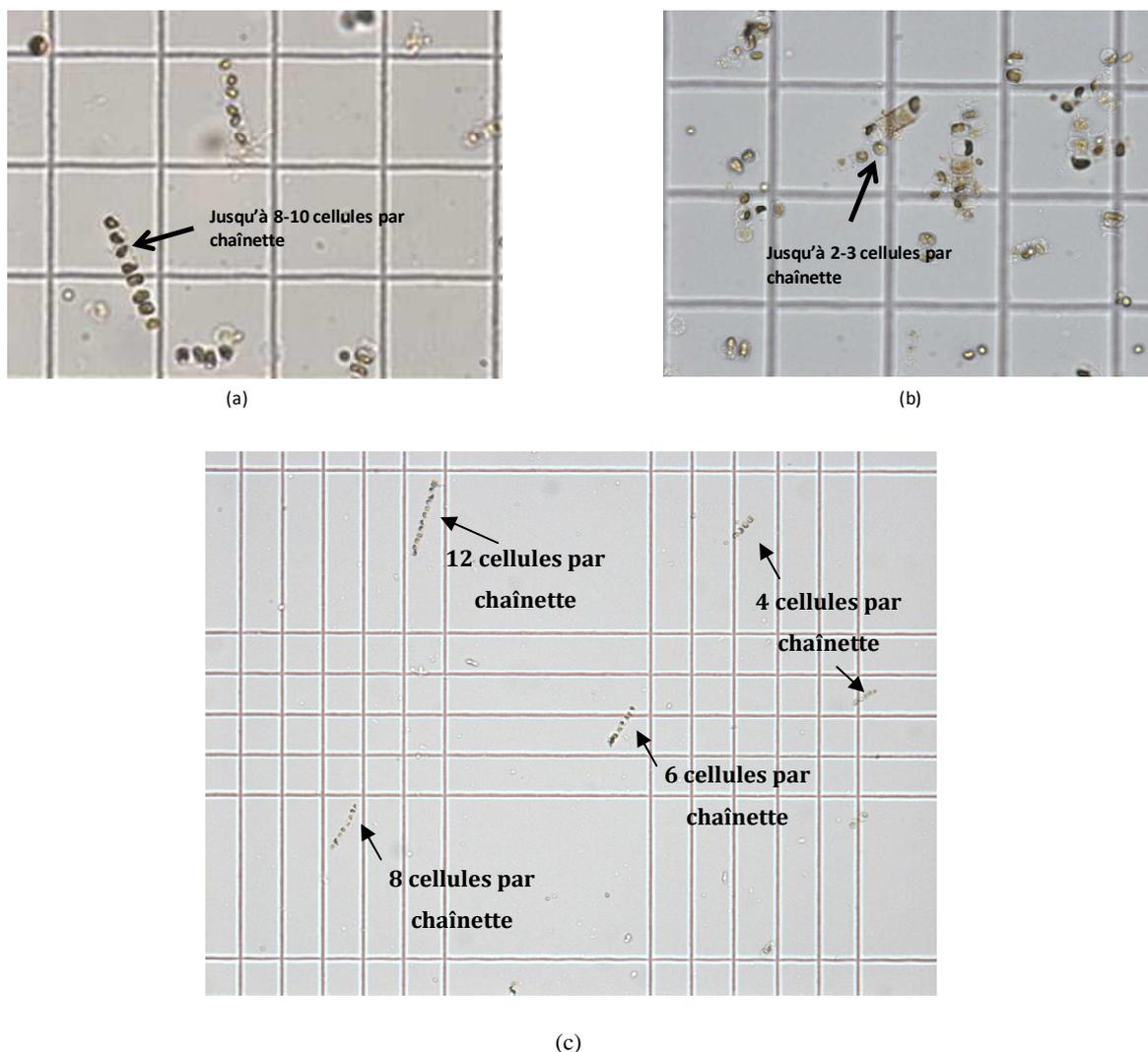


Figure 66 : Observations microscopique des eaux de rétrolavages lors du 4^e cycle de rétrolavage dans des conditions sub-critiques (a) et critiques (b) de filtration et de la charge filtrée (c)

(a) : $J_p = 100 \text{ L.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ et $V_f = 75 \text{ L.m}^{-2}$; (b) : $J_p = 200 \text{ L.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ et $V_f = 100 \text{ L.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$; (c) : charge, eau de mer reconstituée (x100).

Les microalgues, *Nannochloropsis oculata*, semblent être moins altérées que *Skeletonema costatum* car les cellules semblent garder leur géométrie sphérique quel que soit le flux ou le volume filtré imposé. Les fragments de microalgues *Skeletonema costatum* s'agglomèrent en amas avec l'augmentation du carbone organique dissous. Le COD serait principalement représenté par les exopolysaccharides solubles (car la solution ne contient que des microalgues) (Menniti *et al.* 2009). Par conséquent, les cellules de *Nannochloropsis oculata* peuvent être emprisonnées dans ces amas mais ne sont pas lysées.

La lyse des cellules n'est probablement pas induite pendant le rétrolavage car la concentration en COD augmente dans le perméat, la lyse cellulaire semblerait être effectuée pendant la filtration et provoquée par :

- l'action mécanique de la pompe (clapets anti-retour)
- l'effet de la pression

L'étude de l'impact de la recirculation de cultures de microalgues dans quatre pompes différentes a montré que les pompes volumétriques (péristaltique, à vis et à diaphragme) induisaient une diminution de la mobilité de microalgues flagellées (*Tetraselmis suecica*) moins importante que les pompes centrifuges. Quelle que soit la pompe utilisée, l'augmentation du nombre de passages dans la pompe induit une diminution de la motilité des microalgues (Jaouen *et al.* 1999).

Une étude mettant en évidence l'action des types de pompes sur la dégradation des microalgues (*Arthrospira platensis*) conclut que les pompes à membranes induisent peu de cisaillement malgré la multiplication des passages dans la pompe (observations microscopiques et analyses de la répartition granulométrique) (Le Borgne 2011).

La pompe a été choisie de façon à ce qu'elle soit la moins cisailante possible. En effet, il s'agit d'une pompe volumétrique à membranes. De plus, les cellules contenues dans l'eau de mer reconstituée ne passent qu'une seule fois dans la pompe car il n'y a pas de recirculation de la charge. Le pompage de la charge ne devrait donc pas être l'origine principale de la lyse observée sur les photos de la Figure 66. Or sur ce type de pompe, il existe des clapets anti-retour qui pourraient induire une action cisailante.

Le rétrolavage semble autoriser l'élimination des particules présentes sur la membrane mais ne permet pas d'évacuer la matière organique dissoute, qui est à l'origine du colmatage résiduel. Il semblerait qu'une modification des conditions de rétrolavage (flux, pression, durée) ne suffise pas à éliminer complètement les matières organiques dissoutes adsorbées, déposées sur la membrane ou insérées dans les pores de la membrane car les interactions semblent fortes. Pour limiter le colmatage induit par la matière organique dissoute, il faut donc appliquer un flux de perméat faible pour limiter

la lyse cellulaire et ainsi limiter les concentrations en matières organiques dissoutes à proximité de la membrane.

Le colmatage par les matières organiques dissoutes est dû à l'adsorption de ces dernières sur la membrane. Pour évacuer ce colmatage irréversible, un nettoyage chimique ou un rétrolavage contenant des produits chimiques (tels que le chlore) permettrait de limiter cette accumulation.

3.2.3 Nettoyage chimique de la membrane après les études de détermination des flux critiques

La membrane PVDF 0,1 μm a d'abord été rincée avec 50L d'eau osmosée en mode tangentiel et sans recirculation suivant le protocole décrit dans la partie 4 du chapitre 2. Une solution de nettoyage contenant 0,5% NaOH + 200 ppm de NaOCl puis une solution de nettoyage contenant 2% d'acide citrique ont été filtrées l'une après l'autre en recirculation totale pendant 30 min (20°C). Après chaque nettoyage chimique, la membrane a été rincée avec 70L d'eau osmosée. Après chaque rinçage, une perméabilité à l'eau osmosée a été effectuée à 20°C.

L'efficacité des différents nettoyages chimiques est consigné dans la Figure 67. L'efficacité de nettoyage de la membrane correspond à la perméabilité de la membrane PVDF 0,1 μm après filtration, après nettoyage basique ou après nettoyage acide (L_p) par rapport à la perméabilité de la membrane neuve (L_{p0}).

Quelle que soit la perméabilité avant nettoyage, la perméabilité après nettoyage est la même et est supérieure à 90%. Quel que soit le colmatage induit par les différents essais de microfiltration, la perméabilité de la membrane a été récupérée.

La chute de perméabilité après la filtration varie entre 45 et 70% en fonction du type d'essais réalisé. Après nettoyage basique, 22, 23 et 27% de perméabilité ont été récupérés pour les essais de détermination de flux critique ($J_p = 100, 150 \text{ et } 200 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) avec un volume filtré de 50, 75 et 100 L.m^{-2} respectivement et 15, 19, 22% après nettoyage acide.

Le nettoyage basique doit servir à éliminer la matière organique tandis que le nettoyage acide concerne essentiellement la matière inorganique. D'après les pourcentages de perméabilité récupérée par le nettoyage chimique, le colmatage de type organique semble

légèrement supérieur à celui de la matière inorganique. Néanmoins, le colmatage induit par la fixation des frustules siliceuses des diatomées ne doit pas être négligé.

Après les microfiltration à 80-100 et 80-90 $L.h^{-1}.m^{-2}$ des volumes filtrés par cycle et par unité de surface de 75 et 100 $L.m^{-2}$, les perméabilités sont de 69 et 68% alors que celles des microfiltrations des volumes filtré par cycle et par unité de surface de 100, 150 et 200 $L.h^{-1}.m^{-2}$ sont respectivement de 43 et 50%. En effet, deux paliers de flux sont appliqués pour le premiers cas contre trois pour l'autre. Par conséquent, la quantité de matière apportée sur la membrane est inférieure d'1/3. De plus les flux étant au minimum deux fois plus élevés (jusqu'à 200 $L.h^{-1}.m^{-2}$), il peut y avoir eu une lyse plus importante et donc une concentration en COD pouvant expliquer la différence de perméabilité et confirmer les hypothèses émises précédemment.

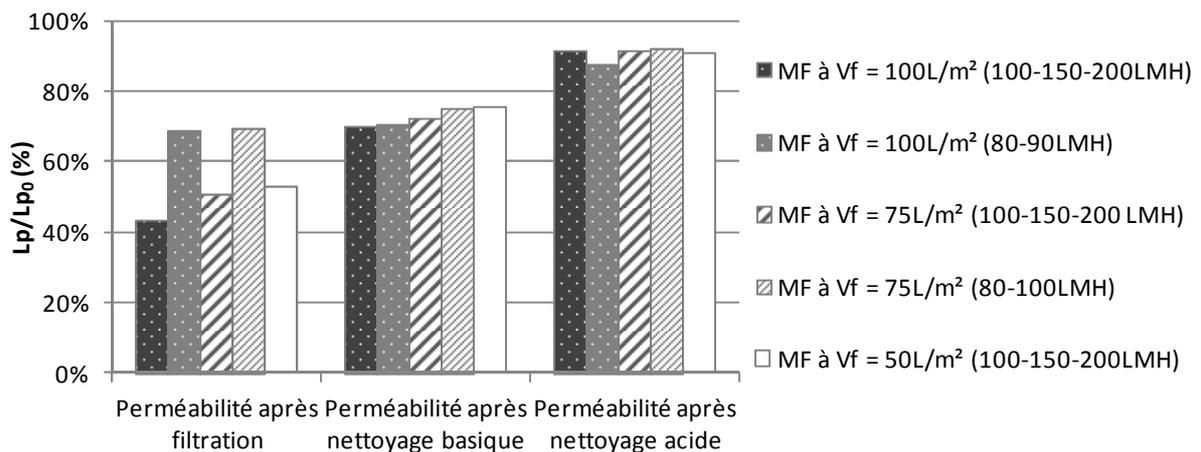


Figure 67 : Etude de l'efficacité des nettoyages chimique après microfiltration de l'eau de mer reconstituée

4 Conclusion partielle

Dans ce travail expérimental, il a été conclu que la consommation énergétique était supérieure en filtration tangentielle par rapport à la filtration frontale. La filtration frontale a donc été préférentiellement étudiée.

Trois membranes à fibres creuses ont été testées pour la filtration interne-externe de l'eau de mer reconstituée à flux de perméat constant : PAN 50 kDa, PES 150 kDa et PVDF 0,1 μm . Ces trois membranes ont permis de retenir la totalité des microalgues.

La comparaison des performances de filtration avec les trois membranes lorsque les conditions expérimentales sont identiques (Filtration à 100 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^2$ pendant 30 min et rétrolavage à 250 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^2$ pendant 30s), a permis de démontrer un colmatage plus important sur 2h de filtration sur la membrane PES 150 kDa. Cette membrane en PES a donc été exclue.

La membrane PVDF 0,1 μm a été sélectionnée pour la suite de l'étude car elle requiert une PTM deux fois plus faible que pour la membrane PAN 50 kDa sur une durée de 12 heures de filtration. Comme la consommation énergétique spécifique est proportionnelle à la PTM, elle sera par conséquent deux fois moins importante pour la membrane PVDF 0,1 μm .

Le rétrolavage est avant tout efficace pour l'élimination des particules microalgales. Le colmatage n'est pas seulement induit par l'accumulation des microalgues sur la membrane. Cette conclusion est conforme à celle de Ladner *et al.* (2010). L'efficacité étant faible pour l'évacuation des matières organiques dissoutes, les matières organiques sembleraient être la plus forte contribution au colmatage. L'altération cellulaire liée au procédé induit un accroissement du colmatage des membranes de microfiltration et ultrafiltration à travers la libération de matière organique qui provoque une augmentation du colmatage par le blocage des pores et diminue la porosité du gâteau déposée sur la membrane (Ladner *et al.* 2010).

Le colmatage induit une augmentation progressive de la PTM qui conduit à une augmentation de la consommation énergétique.

L'accumulation des microalgues sur la membrane notamment pour les membranes PAN 50 kDa et PVDF 0,1 μm semble agir comme un préfiltre et permet une meilleure rétention et protège la membrane d'un colmatage par la matière organique contrairement à la membrane PES 150 kDa.

La durée de rétrolavage appliquée est suffisante pour éliminer les microalgues mais n'est pas aussi efficace pour l'évacuation des matières dissoutes.

La méthodologie des flux critiques a permis de définir les conditions d'exploitation en filtration frontale permettant de conserver des conditions d'exploitations durables et économiquement viables.

Les flux critiques ont été déterminés en fixant un volume filtré de 75 L.m^{-2} et en appliquant trois paliers de flux de quatre cycles chacun. L'accumulation de la résistance liée au colmatage au cours des cycles malgré le rétrolavage permet de définir les conditions critiques de filtration. Cette première approche permet de mettre en évidence un ordre de grandeur potentiellement adaptable au traitement de l'eau de mer à ballaster. Avec un $V_f = 75 \text{ L.m}^{-2}$, le flux de perméat sub-critique est compris entre 100 et $150 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

Les analyses des eaux de rétrolavage lors de la filtration frontale ont permis de mettre en évidence que les membranes ont plus d'affinité avec la matière organique dissoute qu'avec les matières particulaires (microalgues).

L'augmentation du flux de perméat appliqué a induit une augmentation de la PTM et donc de la lyse des microalgues. Le contenu cellulaire libéré à proximité de la membrane induit une augmentation de la concentration en COD dans les pores de la membrane et dans le perméat. L'adsorption et/ou le blocage des pores induisent donc un colmatage irréversible.

4.1 Limites des résultats obtenus pour l'exploitation du procédé à l'échelle industrielle

L'augmentation de la concentration en particules et en matières dissoutes devra être compensée par une réduction du volume filtré par cycle (augmentation de la périodicité des rétrolavages) pour maintenir des conditions sub-critiques. Par conséquent, l'augmentation du nombre de rétrolavages induira une consommation énergétique accrue. Pour une installation embarquée, une attention particulière devra être prise pour adapter les conditions de filtration et de rétrolavage aux variations de la qualité de la charge. Ceci peut constituer une limite dans l'exploitation des traitements membranaires pour le traitement de l'eau de mer à ballaster et nécessitera une étude approfondie à l'échelle semi-industrielle.

4.2 Synthèse des perspectives d'étude envisageables

Afin de répondre de façon plus précise à cette problématique, d'autres études expérimentales pourraient être abordées :

- En se basant sur l'étude bibliographique présentée dans le Tableau 21, une eau de mer plus riche en MES ou ayant une turbidité importante représentative d'une eau de mer d'estuaire pourrait être reconstituée. Ces eaux de mer permettraient de déterminer la gamme des volumes filtrés critiques pour une installation pré-existante fonctionnant à $J_p = 100 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$.
- L'efficacité des prétraitements avant microfiltration pourraient aussi être étudiés (hydrocyclone, filtre à poche ou à cartouche...)
- La filtration interne-externe pourrait aussi être comparée avec la filtration externe-interne. Le réglage du bullage devra alors être étudié pour optimiser et limiter les consommations énergétiques.

Chapitre 4. Étude technico-économique

Ce chapitre a pour but d'évaluer la viabilité économique des procédés membranaires à l'échelle industrielle pour le traitement des eaux de ballast à bord des navires ou à terre. Le traitement des eaux de ballast doit pouvoir notamment répondre à des critères d'encombrement maximum à bord du navire (taille et poids de l'installation) ainsi qu'à des critères énergétiques pour une efficacité donnée.

Deux scénarios ont été envisagés pour l'étude économique du ballastage de l'eau de mer microfiltrée (Figure 68) :

- un navire de croisière de 360 m de long pouvant contenir environ 5 400 passagers (ex : Oasis of the seas)
- un méthanier pouvant contenir 75 000 m³ de gaz naturel liquide (LNG) de 220m de long.



(a)



(b)

Figure 68 : Photos des deux types de navire étudiés

(Navire de croisière (a) ; méthanier (b))

Les caractéristiques du ballastage sont résumées dans le Tableau 29 pour les deux types de navires étudiés.

Tableau 29 : Caractéristiques du ballastage pour les deux types de navires étudiés

	<i>Navire de croisière (a)</i>	<i>Méthanier (b)</i>
Débit de ballastage (m ³ .h ⁻¹)	300	4 800
Volume d'eau de ballast (m ³)	3 380	28 570
Temps de ballastage (h)	11-12	6-7

La capacité des ballasts peut varier de quelques mètres cubes pour les bateaux de pêches à environ 200 000 m³ pour les plus grands tankers. La gamme des débits de ballastage s'étendent de 50 m³.h⁻¹ pour les bateaux de pêche à 5 000 voire 20 000 m³.h⁻¹ pour les supertankers (National Research Council 1996). Les deux types de navires, dont les caractéristiques sont décrites dans le Tableau 29, ont été choisis car ils représentent bien les gammes de débits de ballastage, faibles pour le navire de croisière et élevés pour le méthanier.

Les deux types de navire ont été choisis car leurs volumes et débits de ballastage/déballastage réfèrent à deux scénarios opposés en termes de capacité et de volume de ballastage. Les volumes et les débits de ballastage du navire de croisière sont donc relativement faibles comparés à ceux du méthanier. Le ballastage à bord des navires de croisière sert principalement à compenser les pertes de charge liées à la consommation d'hydrocarbures, de denrées alimentaires etc., et au transport de passagers (National Research Council 1996). Les ballasts sont principalement nécessaires pour assurer la stabilité, le contrôle de l'assiette et de la gîte du navire.

Les volumes de ballastage sont plus importants sur les méthaniers car les ballasts servent majoritairement à lester le navire lorsque le navire doit retourner à vide à son point de départ (National Research Council 1996). Le débit de ballastage/déballastage est important car le navire doit pouvoir rapidement charger et décharger le gaz naturel liquide pour éviter un surcoût proportionnel au temps passé à quai.

Avec une longueur de navire 39% inférieure à celle du navire de croisière, le méthanier nécessite un débit de ballastage (et donc un encombrement et/ou une surface d'installation) 16 fois plus importante que pour le navire de croisière.

Ces deux exemples réfèrent à des utilisations des ballasts et à des voyages très différents pour chaque type de navires. Les contraintes pour les deux types de navires sont très différentes. Pour le navire de croisière, la variabilité de l'eau de mer due à la fréquentation de différents ports pourrait faire penser que les contraintes sont plus élevées mais il faut garder à l'esprit que la fréquence des ballastages/déballastage des navires de croisière est plus faible que pour les méthaniers et les ballastages/déballastages ne sont pas toujours complets (ballastage pour compenser la perte de poids liée à la consommation de pétrole par exemple). A l'inverse, les méthaniers circulent sur des routes régulières, la variabilité de l'eau de mer sera donc moins importante (variation saisonnière majoritairement). Mais, les volumes d'eau déballastés ainsi que la fréquence des ballastage/déballastage seront beaucoup plus importants augmentant le risque d'introduction d'espèces potentiellement invasives. De plus, dans le cas du méthanier, le navire revient à vide vers son port d'origine où un déballastage complet sera effectué. Par conséquent, on ne peut pas dire que les risques seront plus accrus pour les navires de croisière que pour les méthaniers même si leurs escales sont plus fréquentes.

1 Dimensionnement de l'installation de microfiltration pour les deux types de navires

1.1 Estimation des équipements

1.1.1 Surface membranaire, nombre de modules et de racks

Pour le navire de croisière étudié, le débit de ballastage est de $300 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. La surface membranaire nécessaire sera donc de **3 000 m²** à un flux de perméat constant de $100 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$. Comme les modules PVDF $0,1 \mu\text{m}$ (Pall) à l'échelle industrielle ont une surface membranaire de 50 m^2 , alors l'installation devra être constituée de **60 modules**. Les modules seront disposés en parallèle sur 2 racks constitués de 30 modules. Afin de garantir une vitesse de l'eau dans la tuyauterie inférieure à $2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ et un écoulement laminaire dans le but de limiter les consommations énergétiques, la tuyauterie aura un diamètre de 8 pouces ($\approx 20\text{cm}$).

Sachant que le débit de ballastage est de $4\,800\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ pour le méthanier, la surface membranaire nécessaire sera de **48 000 m²** à un flux de perméat constant de $100\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$. L'installation sera donc constituée de **960 modules** soit 16 fois plus que pour le cas précédent. Les modules seront disposés en parallèle dans 8 racks de 120 modules. Afin de garantir une vitesse de l'eau dans la tuyauterie inférieure à $2\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ et un écoulement laminaire dans le but de limiter les consommations énergétiques, la tuyauterie aura une dimension de 12 pouces ($\approx 30,5\text{cm}$). Le diamètre de la tuyauterie sera différent car les racks contiennent plus de module.

1.1.2 Nombre de pompes prévues dans les installations

Le nombre de pompes est fréquemment doublé dans les installations de prétraitement de l'eau de mer avant osmose inverse afin d'assurer une production même en cas de panne d'une des pompes (étude préalable de l'analyse des risques). A bord des navires, le débit de ballastage doit être assuré afin de garantir la stabilité du navire et donc la sécurité de l'équipage. Par conséquent, le doublement des pompes devra aussi être effectué pour cette application. A l'échelle industrielle, les pompes sont différentes pour le pompage des eaux d'alimentation, de rétrolavage et de nettoyage chimique.

1.1.3 Système de prétraitement avant microfiltration

Pour la microfiltration et l'ultrafiltration de l'eau de mer en frontal, aussi bien en mode interne-externe qu'en mode externe-interne, les membranes doivent être protégées par une préfiltration de 100 à 400 μm (Norris 2008). Ce prétraitement permet d'éviter de boucher les fibres en filtration interne-externe et d'éviter l'encrassement des fibres au niveau des empotages (extrémités) en filtration externe-interne.

1.1.4 Estimation du nombre de cuves nécessaires

Deux cuves sont nécessaires pour le Nettoyage En Place (NEP) : une pour le nettoyage chimique (base puis acide) et une pour le rétrolavage. Pour les installations de plusieurs racks, une cuve supplémentaire pour le nettoyage chimique peut être ajoutée pour séparer le nettoyage basique et acide. A l'échelle industrielle, les eaux du nettoyage basique et acide sont mélangées dans une cuve de neutralisation afin d'abaisser le pH des rejets.

Le Tableau 30 présente un récapitulatif de l'estimation du nombre d'éléments (racks, modules, pompes, cuves) pour chaque cas d'étude.

Tableau 30 : Récapitulatif de l'estimation du nombre d'éléments dans chaque installation pour les deux types de navire

	<i>Navire de croisière</i>	<i>Méthanier</i>
Nombre de racks	2	8
Nombre de modules/rack	30	120
Nombre de pompes (x2)		
– d'alimentation	1	4
– de rétrolavage	1	4
– de NEP	1	4
Nombre de cuve NEP	4	4

Le nombre de pompes sera doublé (x2) afin de répondre à l'analyse des risques décrite précédemment, NEP : Nettoyage En Place.

1.2 Compacité et poids de l'installation

Les dimensions et le poids de l'installation sont des critères essentiels pour les systèmes de traitement embarqués. En effet, si le procédé de traitement n'est pas suffisamment compact ou léger, le navire ne pourra pas contenir autant de passagers ou de chargement (exemple : hydrocarbures, gaz naturel liquide (LNG)...).

1.2.1 *Cas du navire de croisière*

Les dimensions de l'installation proposée (2 racks de 30 modules) ont été estimées par analogie avec les dimensions inscrites sur les plans d'une unité de 4 racks de 40 modules que propose la société Pall.

La surface au sol de l'installation est estimée à environ 46 m². Ceci équivaut à la surface de 2,3 cabines sachant qu'une cabine passager a une surface d'environ 20 m² (ref. <http://www.msccroisieres.fr>). L'installation ne nécessitera pas une place importante à bord du navire de croisière. Sachant que la hauteur des racks est d'environ 3 mètres alors le volume

global de l'installation sera de $136,5 \text{ m}^3$. La compacité de l'installation est donc évaluée à 22 m^2 de surface de membranaire par volume d'installation en m^3 .

Le poids de l'installation à vide est estimé par analogie avec le poids d'une installation proposée par la société Pall qui comprend 2 racks de 45 modules. Cette dernière pèse 8 tonnes à sec et 13 tonnes en eau (données Pall). Par conséquent le volume mort de cette installation est de 5 m^3 . Le poids d'une installation constituée de 60 modules sera alors estimé à environ 5 tonnes à sec et 9 tonnes en eau soit un volume mort d'environ 4 m^3 . Comme l'installation sera toujours en eau même quand elle ne fonctionnera pas, et comme le volume d'eau de ballast total à bord du navire de croisière étudié est de $3\,380 \text{ m}^3$ soit 3 380 tonnes d'eau, le poids de l'installation en eau représenterait environ 0,2% du poids total de ballastage. L'installation proposée pourrait donc potentiellement répondre donc aux critères de compacité et de poids pour ce type de navire.

1.2.2 Cas du méthanier

Le plan d'une installation de 12 racks de 150 modules transmis par l'ensemblier a permis par analogie de mesurer et d'estimer les dimensions de l'unité proposée pour le méthanier. La surface au sol de l'installation est estimée à 744 m^2 . Sachant qu'un méthanier a une largeur d'environ 30 m et une longueur de 220 m, l'unité de traitement de l'eau de ballast équiperait environ 15% de la surface au sol du navire.

De plus, la hauteur des modules peut être problématique à bord d'un méthanier. En effet, à l'inverse d'un navire de croisière, l'espace disponible notamment en hauteur est restreinte car la conception est différente. A bord d'un méthanier, l'espace est dédié au transport de gaz naturel liquide (GNL) doit être maximal afin que le transport soit le plus rentable possible. Néanmoins, il existe des modules de 1,5 m de haut pour les installations embraquées mais ces modules ont une surface membranaire d'environ 25 m^2 . L'utilisation de ces modules induirait alors un doublement de la surface au sol de l'installation. Par conséquent, l'installation occuperait environ 30% de la surface totale du navire. Quelle que soit la configuration, l'installation proposée pour le méthanier serait peu compacte car l'installation couvrirait une surface comprise entre 15 et 30% de la surface du navire. Avec des modules de 3m de haut, l'installation proposée aurait un volume d'environ $2\,230 \text{ m}^3$. Comme le navire transporte $75\,000 \text{ m}^3$ de GNL, alors il faudrait enlever environ 3% de GNL

pour pouvoir installer les membranes si la place à bord du navire n'est pas disponible. Une étude particulière pour estimer le coût d'une perte de 3% du volume de GNL transporté devra être effectuée pour savoir s'il est nécessaire de réduire les dimensions de l'installation et/ou modifier la conception du navire pour accueillir le système de microfiltration. L'étude devra être effectuée à partir de données plus précises concernant l'espace disponible à bord d'un méthanier.

Par analogie avec une installation de 2 x 45 modules décrite précédemment, le poids de l'installation à vide et remplie d'eau serait d'environ 85 tonnes et 140 tonnes respectivement. Le volume d'eau dans l'installation serait alors d'environ 54 m³. Sachant que le poids d'eau de ballastage est de 28 570 tonnes, alors le poids de l'installation en eau correspondrait à 0,2% du poids de ballastage. Le poids de l'installation ne semble pas être un frein pour l'installation des membranes à bord des navires.

1.2.3 Conclusion

Le Tableau 31 permet de comparer les valeurs estimées d'encombrement et de poids des installations dimensionnées pour les deux types de navire étudiés avec les hypothèses avancées et les résultats expérimentaux obtenus.

Tableau 31 : Récapitulatif des valeurs estimées d'encombrement et de poids de l'installation pour les deux types de navire étudiés

	<i>Navire de croisière</i>	<i>Méthanier</i>
Surface au sol de l'installation (m ²)	46	744
Dimensions du navire (m) L x l	360 x 47	220 x 30
Encombrement* (%)	≈ 0,3%	≈ 15%
Volume de l'installation par rapport au volume transporté (%)	-	≈ 3%
Poids de l'installation en eau (tonnes)	9	139
Poids de l'installation en eau par rapport à la masse d'eau ballastée	0,2%	0,2%

* L'encombrement est égal à la surface au sol de l'installation (m²) sur la surface du navire (Lxl en m²)

L'installation proposée à bord du navire de croisière ne sera donc peu encombrante (0,3%) et pourrait potentiellement être installée à bord d'un navire.

D'après le National Research Council, une installation de filtration de 200 m² au sol et de 2 m de haut pour un navire ayant un débit de ballastage de 5 000 m³.h⁻¹ sera considérée comme trop encombrante (National Research Council 1996). Le procédé de microfiltration proposé pour le traitement des eaux de ballast à bord du méthanier ayant une surface 3 à 4 fois plus grande, cette installation sera aussi considérée comme étant trop encombrante.

L'installation proposée pour le méthanier devra faire l'objet d'une étude supplémentaire. Si la place à bord du navire n'est pas suffisante pour installer le système de traitement, un réagencement du navire voire une diminution de la place disponible pour le transport de gaz naturel liquide sera à envisager (Rigby et Taylor 2001) c'est-à-dire que 3% du volume de gaz naturel liquide devront être supprimés pour faire place au système de microfiltration soit 2 250 m³ de gaz naturel liquide en moins par transport. Ceci devra être l'objet d'une étude complémentaire afin de déterminer la viabilité économique d'une diminution de la capacité de transport du gaz naturel liquide par le méthanier.

Le traitement par microfiltration sur barge ou à terre permettrait de s'extraire des problèmes de compacité qu'une telle installation pourrait induire. Or, l'OMI est actuellement en faveur d'une harmonisation des lois internationales imposant un système de traitement des eaux de ballast embarqué et non pas présent uniquement à proximité des ports de réception des régions concernées car le traitement des eaux de ballast est un problème qui doit être réglé à l'échelle mondiale (Tsolaki et Diamadopoulos 2010).

2 Estimation du coût de l'installation pour les deux types de navire

Dans cette partie, les premiers ordres de grandeurs en termes de coût d'investissement et de fonctionnement seront estimés pour les deux hypothèses de travail : un navire de croisière ($Q = 300 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ et $V = 3380 \text{ m}^3$) et un méthanier ($Q = 4800 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ et $V = 28\,570 \text{ m}^3$). Dans cette présente étude, les coûts n'ont pas été actualisés. En économie, l'actualisation est une méthode permettant de comparer des flux financiers effectués à des dates différentes en prenant en compte l'inflation. Elle consiste donc à déterminer la valeur présente de flux financiers futurs.

Deux scénarios ont été réalisés pour l'estimation des coûts des consommations énergétiques et de remplacement des membranes :

- Scénario A : les coûts ne sont pas actualisés et ne prennent pas en considération l'évolution différenciée des coûts,
- Scénario B : les coûts ne sont pas actualisés et des tendances d'évolution des prix du pétrole et des membranes sont pris en compte.

Ces valeurs de coûts (non actualisés) seront comparées à celles des procédés conventionnels pour le traitement des eaux de ballast. Ce travail permettra de mettre en évidence les postes de dépense les plus élevées des procédés et d'envisager des pistes d'amélioration en termes économiques.

2.1 Coûts d'investissement

Pour une installation de filtration membranaire embarquée, une étude supplémentaire doit être réalisée. En effet, à bord des navires, l'ingénierie sera différente car les traitements doivent faire face aux problèmes de roulis ainsi qu'à des normes strictes de construction à bord des navires. D'après la société Pall, le coût de cette étude équivaut environ à 15-20% du coût de l'installation. Les coûts de l'installation (comprenant tous les éléments décrits dans la partie 1.1) pour le navire de croisière et le méthanier ont été estimés à 700 et 5 600 k€ respectivement. Le coût d'investissement correspond au coût de l'unité de filtration et de l'étude pour les procédés embarqués soit **840 et 6 720 k€** respectivement (Tableau 32).

Tableau 32 : Coût d'investissement et amortissement pour les deux installations étudiées

	<i>Navire de croisière</i>	<i>Méthanier</i>
Coût d'investissement (k€)	840	6 720
Durée de vie de l'installation (ans)	20	20
Amortissement (k€.an ¹)	42	336

A l'échelle industrielle, les systèmes de prétraitement de l'eau de mer avec les membranes PVDF 0,1 µm ont une durée de vie supérieure à 15 ans. D'après les études

bibliographiques portant sur l'évaluation économique des prétraitements par ultrafiltration ou microfiltration avant dessalement de l'eau de mer par osmose inverse, la durée de vie d'une installation d'ultrafiltration ou microfiltration est de 20 ans (hors remplacement des membranes) (Knops *et al.* 2007; Pearce 2007a). Pour cette étude, la durée de vie des installations a été estimée à 20 ans. L'amortissement est donc estimé à environ **42 k€.an¹** pour le navire de croisière et environ **336 k€.an¹** pour le méthanier.

2.2 Coût de fonctionnement

2.2.1 *Remplacement des membranes*

En 2012, le coût d'un module PVDF 0,1 µm de 50 m² est de 3 500 €. En fonction des contrats signés avec l'équipementier son prix peut baisser de 30 à 40%. Le coût d'un module sera donc estimé à **2 450 €** dans cette étude (-30%) sans prendre en considération les potentielles diminutions futures des coûts des membranes (scénario A). Le coût du remplacement des membranes pourrait donc être légèrement surestimé dans cette étude.

La fréquence de remplacement des membranes est très variable. Elle dépend de la qualité de l'eau traitée. En effet, les modules fibres creuses peuvent être remplacés tous les 2 à 10 ans en fonction du matériau et de leur mode d'utilisation lors du prétraitement de l'eau de mer par microfiltration et ultrafiltration.

D'après Knops *et al.* 2007, les modules d'ultrafiltration en PES 100 kDa ont une durée de vie de 8 ans (Knops *et al.* 2007). Les membranes PVDF 0,1 µm sont plus résistantes que les membranes organiques en cellulose, en polysulfone et polyethersulfone (Pearce 2007e). De plus, l'avantage principal des membranes PVDF utilisées dans cette étude (de type Pall) est que leur structure est monobloc, c'est-à-dire que l'intégralité de la fibre est constituée du même matériau et avec le même seuil de coupure sur toute l'épaisseur. Donc en cas d'abrasion, la membrane reste intègre et les taux de rétention sont garantis. Les installations Pall de prétraitement de l'eau de mer par microfiltration les plus anciennes localisées aux USA ont 15 ans et les modules viennent juste d'être remplacés. En France et en Afrique du Nord, les installations les plus anciennes fonctionnant en continu ont 10 ans et les modules n'ont pas encore été remplacés. La durée de vie des modules PVDF 0,1 µm est comprise entre 10 et 15 ans (Pall-corporation 2011).

Dans cette étude, les modules embarqués seront soumis à des variations de la qualité de l'eau à traiter à bord du navire. Mais ils seront utilisés en discontinu contrairement à l'application prétraitement avant osmose inverse pour le dessalement de l'eau de mer. Pour cette étude technico-économique, la durée de vie d'un module sera estimée à **10 ans**.

A partir des hypothèses décrites précédemment, le coût de remplacement des membranes (sans actualisation et sans évolution différenciée des coûts) est donc estimé à environ **7** et **117 k€.an⁻¹** pour le navire de croisière et le méthanier respectivement, en considérant que les membranes ne seront remplacées qu'une seule fois en 20 ans (le coût des premières membranes sont pris en compte dans le coût d'investissement).

Les membranes sont de plus en plus utilisées à l'échelle industrielle notamment pour le prétraitement avant osmose inverse (Chapitre 1 – partie 3.2.1). A l'avenir, le coût des membranes diminueront probablement. D'après Pearce (2010), le prix des membranes en PVDF (Memcor) a diminué de 5% par an en moyenne de 1998 à 2009 (Figure 69). Entre 2006 et 2009, le prix des membranes diminue plus faiblement entre 3 et 4% par an en moyenne. Dans cette présente étude, une diminution de 2% par an sera appliquée au prix des membranes en 2012 pour l'estimation du coût de remplacement des membranes dans 10 ans.

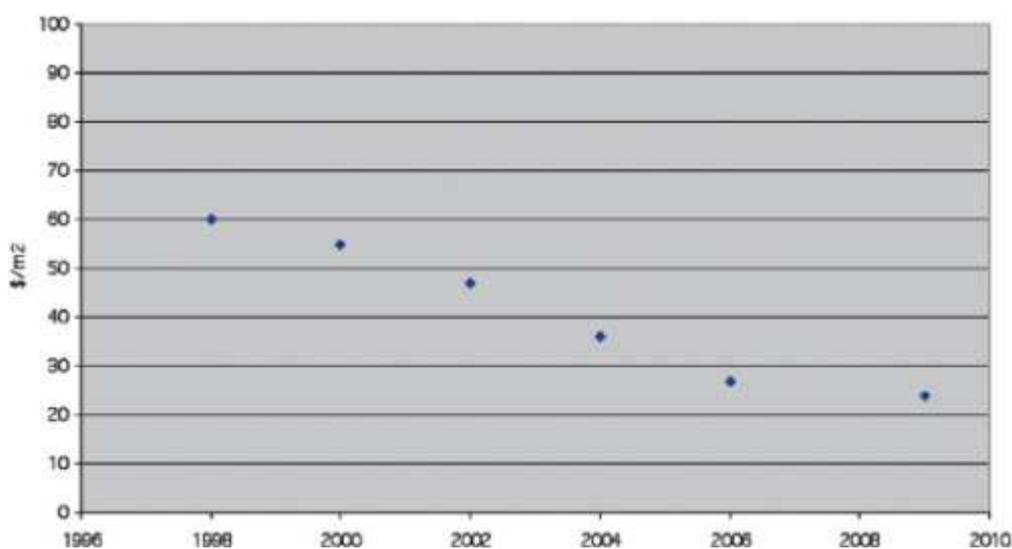


Figure 69 : Évolution du prix des membranes PVDF en dollar par mètre carré de membrane de 1998 à 2009
(Pearce 2010)

En prenant en considération le taux d'évolution des coûts différenciés des membranes, alors le coût de remplacement des membranes sans actualisation sera estimé à **6** et **96 k€.an¹**, pour le navire de croisière et le méthanier respectivement (scénario B).

2.2.2 Maintenance

Le coût de la maintenance est estimée à 3% du coût d'investissement par année (Cheryan 1998). En effet, plus une installation sera conséquente, plus la maintenance sera importante. Le coût de la maintenance a donc été estimé à **1,3** et **10,1 k€.an¹** pour le navire de croisière et le méthanier.

2.2.3 Consommation énergétique

L'énergie consommée par année de fonctionnement sera dépendante du nombre de ballastages par an. Pour un navire de croisière, les ballastages/déballastages de la totalité du volume sont peu fréquents. D'après les chantiers navals STX, des ballastages/déballastages partiels sont effectués. Pour l'estimation de la consommation énergétique de ce type de procédé à bord des navires, la fréquence des ballastages/déballastages totaux sera estimée à **2 par mois** sachant que cette valeur est probablement surestimée car les navires de croisière n'effectuent pas fréquemment des opérations de ballastage/déballastage du volume complet des ballasts.

Pour un méthanier, le nombre de ballastages/déballastages est beaucoup plus grand que pour un navire de croisière et dépend de l'activité commerciale. D'après la société STX Europe, les méthaniers effectuent cette opération 2 à 4 fois par mois. Pour l'étude technico-économique, l'option la plus coûteuse sera choisie : **4 ballastages/déballastages par mois**.

La consommation énergétique spécifique liée à l'ultrafiltration et la microfiltration en mode frontal de l'eau de mer sur membranes fibres creuses est en moyenne estimée à environ 0,1 kWh par mètre cube de perméat produit (0,05 kWh.m⁻³ (Gille et Czolkoss 2005; Bu-Rashid et Czolkoss 2007) et 0,1-0,2 kWh.m⁻³ (Glucina *et al.* 1998; Teuler *et al.* 1999; Van Hoof *et al.* 1999; Van Hoof *et al.* 2001). Cette valeur sera utilisée pour l'estimation économique des deux hypothèses de travail.

Par conséquent, avec 24 et 48 ballastages par an, la consommation énergétique sera d'environ 8 100 et 137 100 kWh.an⁻¹ pour le navire de croisière et le méthanier.

A bord des navires, l'électricité est produite à partir de la combustion de pétrole. Par conséquent, le coût du kWh est lié au prix du pétrole. Comme ce dernier est d'environ 500 € par tonne et que 0,2 kg de pétrole est nécessaire pour générer 1kWh, le coût du kWh à bord des navires sera alors d'environ 0,1 €.kWh¹ (Villanueva 2009). Ainsi, le coût de la consommation énergétique sera estimé à **0,8** et **13,2 k€.an¹** pour le navire de croisière et le méthanier respectivement sans prendre en considération l'évolution du prix du pétrole (scénario A).

Par conséquent, les coûts énergétiques apparaissent comme presque négligeables par rapport aux coûts d'amortissement du procédé. Cependant, il est à noter que l'évolution du prix du pétrole à moyen terme induira une augmentation du coût énergétique des traitements des eaux de ballast. En effet, d'après l'INSEE (<http://www.bdm.insee.fr>), le coût du pétrole a augmenté de 84,70 à 460,90 €.t¹ de 1990 à 2011, soit une augmentation de 7% par an. En appliquant ce taux au prix du pétrole tous les ans pendant 20 ans, le coût moyen de la consommation énergétique a donc été estimé à **1,7** et **28,2 k€.an¹** pour le navire de croisière et le méthanier respectivement sur 20 ans (scénario B). En prenant en compte l'augmentation du prix du pétrole de 2012 à 2032, l'estimation des coûts de la consommation énergétique est multipliée par deux environ.

Malgré l'augmentation du coût du pétrole, les coûts énergétiques apparaissent comme presque négligeables par rapport aux coûts d'amortissement du procédé, pour ce scénario aussi.

2.2.4 Coût du nettoyage chimique

D'après les données fournisseurs (Pall), plusieurs types de nettoyage peuvent être réalisés à l'échelle industrielle lors du prétraitement de l'eau de mer avant OI :

- Nettoyage court (EFM : Enhance Filtration Maintenance) par recirculation d'une solution d'acide citrique (1%), de soude (0,1%) et d'hypochlorite de sodium (500 ppm) pendant 30 minutes suivi d'un rinçage pendant 10 minutes.
- Nettoyage long (NEP : Nettoyage En Place) :
 - Recirculation d'une solution de soude (1%) et d'hypochlorite (800 ppm) pendant 2h
 - Rinçage pendant 30 min

- Recirculation d'une solution d'acide citrique (2%) pendant 1h
- Rinçage pendant 30 min

Pour une installation fonctionnant en continu, les nettoyages courts chlorés et acides sont effectués en moyenne une fois par jour et une fois tous les 10 jours respectivement. Les NEP sont réalisés tous les 180 jours en moyenne.

Dans cette étude, la fréquence des nettoyages sera estimée à un nettoyage chimique court (base et acide) après chaque opération de ballastage et NEP par an. La fréquence des nettoyages est probablement surestimée car l'installation ne fonctionnera pas en continue comme celle pour le prétraitement de l'eau de mer avant osmose inverse. Des nettoyages courts (<1heure) pourraient être envisagés plutôt que des nettoyages sur de longues durées (4-5 heures) en fonction de l'importance du colmatage des membranes. La fréquence des nettoyages chimiques des membranes serait à définir à l'aide d'études à l'échelle pré-industrielle.

En prenant comme hypothèse que le coût moyen des réactifs chimiques de nettoyage des membranes est d'environ 2€.kg¹ pour l'acide citrique, 0,1€.kg¹ de soude et 1€.kg¹ pour l'hypochlorite de sodium, le coût des réactifs chimiques de nettoyage sera d'environ **2** et **57 k€.an¹** pour le navire de croisière et le méthanier respectivement.

Les agents chimiques utilisés pour nettoyer les membranes font parties de la liste des substances actives décrites par l'OMI. A l'échelle industrielle (dessalement de l'eau de mer), les agents chimiques sont généralement stockés dans des cuves de récupération et neutralisés avant leur rejet. A bord des navires, les volumes de solution de nettoyage sont faibles et pourraient être soit rejetés après neutralisation soit stockés et traités au port de réception en fonction des normes en vigueur.

2.2.5 Main d'œuvre

Pour la mise en route et l'arrêt, le suivi et la surveillance des unités, un seul opérateur est à priori nécessaire. En prenant l'hypothèse que la main d'œuvre est facturée 25 €.h¹ (charges comprises) et que deux heures sont nécessaires par jour de fonctionnement, alors le coût de la main d'œuvre sera estimée à **1,2** et **2,4 k€.an¹**.

Lorsque le système ne fonctionne pas, il est conseillé de laisser en eau les membranes et d'ajouter du chlore. L'opérateur devra donc veiller à maintenir une concentration en chlore

constante dans les modules. La fréquence de surveillance et la durée de la maintenance des membranes dépendront de la qualité de l'eau ballastée. Ce coût de main d'œuvre supplémentaire n'est pas pris en compte dans l'estimation économique car il est nécessaire de faire une évaluation à l'échelle préindustrielle pour la définir plus précisément.

2.3 Répartition des coûts

Les coûts d'investissement et de fonctionnement sont synthétisés dans le Tableau 33. Le coût total annuel a été évalué à environ **55 k€.an¹** pour le navire de croisière et à **536 k€.an¹** pour le méthanier.

Tableau 33 : Coûts annuel (k€.an¹) d'amortissement et de fonctionnement sans actualisation pour les deux types de navires étudiés (scénario A et B)

Scénarios	A		B	
	Navire de croisière	Méthanier	Navire de croisière	Méthanier
Coût annuel (k€.an ⁻¹)				
Amortissement	42,0	336,0	42,0	336,0
Consommation énergétique	0,8	13,2	1,7	28,2
Nettoyage	2,2	56,8	2,2	56,8
Remplacement des membranes	7,4	117,6	6,0	96,1
Maintenance	1,3	10,1	1,3	10,1
Main d'œuvre	1,2	2,4	1,2	2,4
Coût total	54,8	536,0	54,4	529,5

La répartition des coûts d'amortissement et de fonctionnement sans actualisation et sans évaluation des coûts pour les deux types de navire étudiés sont présentés Figure 70 (scénario A).

Dans les deux cas, l'amortissement représente la proportion la plus élevée avec environ 77 et 63% du coût total annuel pour le navire de croisière et le méthanier respectivement. Le remplacement des membranes représente environ 13 et 22% du coût global pour le navire de croisière et le méthanier respectivement.

Dans le cas du navire de croisière, comme la fréquence de ballastage est plus faible, la proportion du coût lié au nettoyage diminue (de 10,6% pour le méthanier à 4,1% pour le navire de croisière).

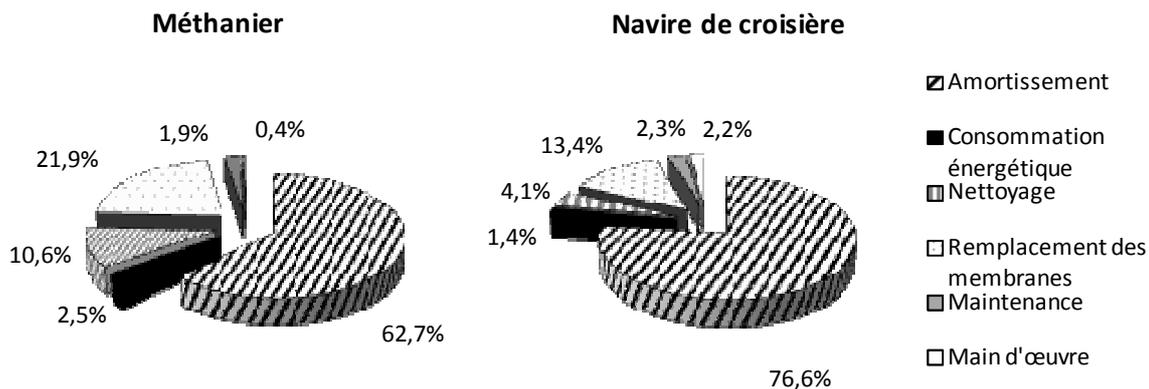


Figure 70 : Répartition des coûts d'amortissement et de fonctionnement pour un méthanier et un navire de croisière (scénario A)

Pour les deux types de navires, la consommation énergétique, la main d'œuvre et la maintenance ne représentent que 0,4 à 2,5% du coût global.

En prenant en considération l'évolution des coûts du pétrole et des membranes (scénario B), le coût total annuel a été évalué à environ **54 k€.an¹** pour le navire de croisière et à **529 k€.an¹** pour le méthanier. La consommation énergétique représentera alors 3 et 5% du coût global et le coût de remplacement des membranes correspondra à 11 et 18% du coût global pour le navire de croisière et le méthanier.

Afin de diminuer le coût global des deux installations, il faudrait dans un premier temps réaliser des essais à l'échelle préindustrielle afin d'améliorer le protocole de nettoyage pour diminuer les coûts associés. En effet, sur installation de microfiltration fonctionnant en continu pour le prétraitement de l'eau de mer, un nettoyage court est effectué tous les 10 jours (240 heures) et un nettoyage long tous les 180 jours (4380 heures). Les opérations de ballastage/déballastage sont discontinues et les méthodes de nettoyage pour les modules d'ultrafiltration et de microfiltration sont adaptées pour la filtration de l'eau de mer en continu. La fréquence des nettoyages chimiques pourrait probablement être diminuée pour réduire les quantités de produits chimiques utilisés. L'optimisation du nettoyage permettrait donc de réaliser une économie non négligeable.

La capacité des installations de dessalement d'eau de mer au niveau mondial a augmenté de façon exponentielle en 10 ans (Voutchkov 2011). Le nombre d'unité de

microfiltration et d'ultrafiltration pour le prétraitement de l'eau de mer avant osmose inverse augmente d'année en année car ils remplacent progressivement les procédés de prétraitements conventionnels (Pearce 2007a; Maletzko et Inchaurreondo 2009). Par conséquent, le coût d'investissement de telles installations diminuera probablement avec le temps.

3 Comparaison des coûts d'investissement et de fonctionnement pour la microfiltration et les procédés de traitement conventionnels

L'originalité de cette étude est de déterminer les ordres de grandeurs d'installation et d'exploitation du traitement des eaux de ballastage par microfiltration sur la base de données d'études expérimentales et d'hypothèses économiques.

Le coût total spécifique du traitement est compris entre **0,23** et **0,76 €·m³** pour le méthanier et le navire de croisière respectivement. En considérant l'évolution des coûts du pétrole et des membranes sur 20 ans, le coût total spécifique du traitement reste globalement identique. D'après Knops *et al.* (2009), le coût du prétraitement par ultrafiltration avant dessalement de l'eau de mer par osmose inverse a été estimé à 17% du coût total soit environ 0,12 €·m³ (durée de vie de l'installation : 20 ans). La différence entre les coûts peut être expliquée par la différence entre les volumes d'eau produite. En effet, une unité produisant de l'eau en continu (ex : prétraitement avant dessalement de l'eau de mer) aura un coût spécifique inférieur à une unité avec une production discontinue (ex : navire de croisière).

Le coût du mètre cube d'eau traitée est plus important pour le navire de croisière car le volume d'eau ballastée et la fréquence de ballastage sont plus faibles. La part d'amortissement est donc plus importante pour le navire de croisière (environ 65%) comparée au méthanier (environ 42%).

La Figure 71 représente les coûts d'investissement et de fonctionnement des traitements des eaux de ballast conventionnels comme la filtration, la séparation par hydrocyclone, les traitements thermiques et UV pour des navires type vraquiers, méthaniers et porte-conteneurs. Les coûts annuels présentés dans la Figure 71 pour les traitements conventionnels correspondent à des coûts actualisés à 8% sur une durée de vie de 10 ans, c'est-à-dire que les coûts ont été estimés de 2001 à 2011 par Rigby et Taylor en tenant compte de l'inflation.

Les traitements chimiques ont un coût très variable de 0,19 à 31,01 € par mètre cube d'eau traitée. Le coût d'un traitement à terre est estimé entre 0,26 et 10,50 € par mètre cube d'eau produite (OMI 2001; Rigby et Taylor 2001).

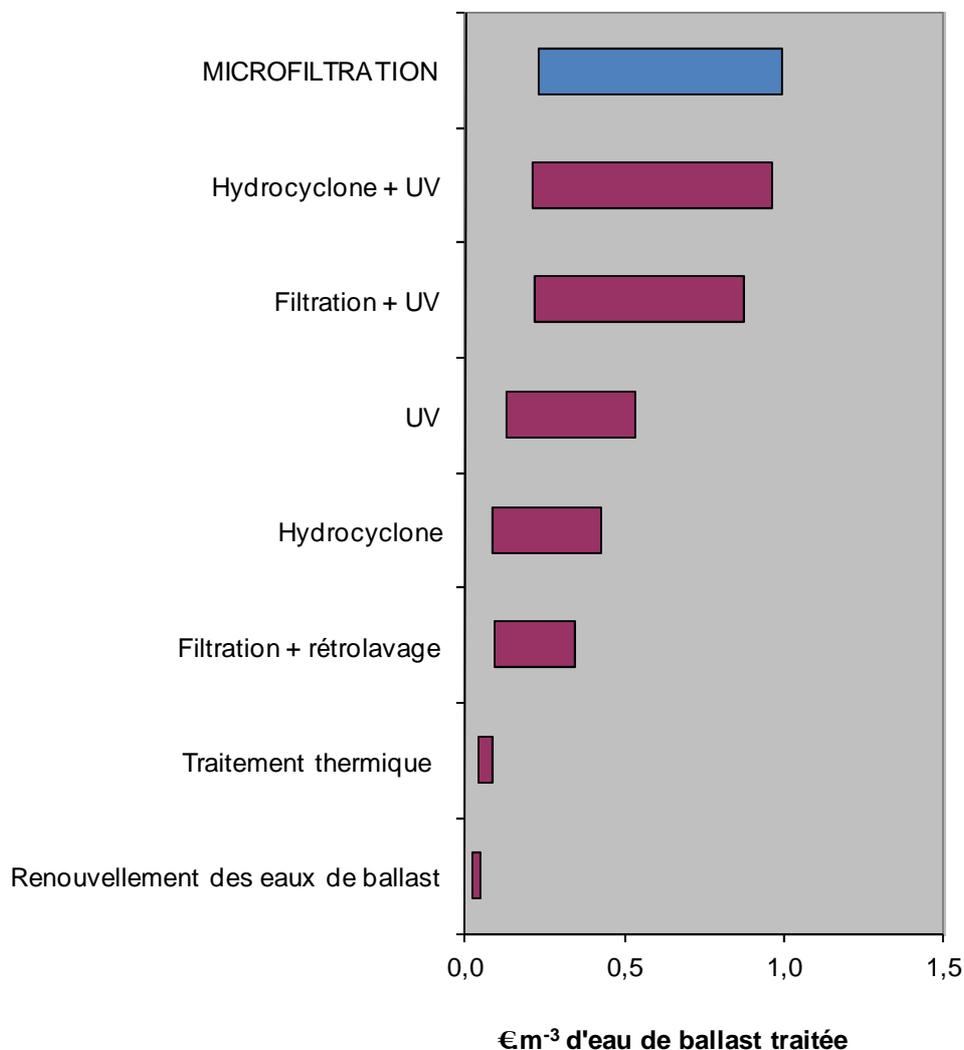


Figure 71 : Synthèse des coûts totaux (en centimes d'euros) des systèmes de traitement des eaux de ballast

Graphique réalisé à partir des données issues de la publication de Rigby et Taylor 2001 pour des navires type vraquier, méthanier (LNG), porte-conteneurs et comparaison avec l'estimation économique réalisée dans ce chapitre pour la microfiltration. Hypothèses pour un méthanier effectuant 13,6 voyages par an et ayant une durée de vie de 10 ans.

D'après la littérature, le coût total (investissement et fonctionnement) de la filtration (25-50 μm) avec rétrolavages automatiques de l'eau de mer ballastée à bord d'un méthanier est d'environ 0,1 $\text{€}\cdot\text{m}^3$ (1 $\text{\$}$ =0,78 € en 2012) (Rigby et Taylor 2001). Le coût du traitement des eaux de ballast par microfiltration (scénario A) est donc 2 à 7 fois supérieur à la filtration classique mais cette dernière ne permet pas seule de répondre aux normes de rétention des microorganismes et doit être utilisée conjointement avec un post-traitement. L'association du traitement filtration et UV a un coût total compris entre 0,22 et 0,65 centimes. m^{-3} et l'UV seul 0,12 à 0,41 centimes. m^{-3} . L'étape de traitement UV correspond à environ 50-60% du coût total. Sachant que la microfiltration permet de retenir les microorganismes, il semblerait qu'un post traitement ne soit pas nécessaire pour répondre aux futures normes.

La filtration classiquement utilisée pour le traitement des eaux de ballast a un seuil de coupure entre 20 et 50 μm correspondant respectivement à la rétention du phytoplancton et du zooplancton. Or les efficacités de rétention des filtres à 50 μm et à 20 μm ne sont pas totales et varient de 82 à 95% et 74 à 94% respectivement (Rigby et Taylor 2001). Il est à noter, que les faibles coûts des traitements (Figure 71) sont liés à une qualité médiocre de l'eau traitée et inversement pour les coûts de traitements plus élevés. La filtration membranaire semble prometteuse pour la problématique de traitement des eaux de ballast notamment **pour répondre aux futures normes de rétention totale des microorganismes**. La microfiltration permet de ballaster une eau dépourvue de microalgues contrairement aux techniques mécaniques (hydrocyclone, filtre autonettoyant...) et physique (UV...) (chapitre 1, partie 2.2). La microfiltration pourrait donc être une alternative aux procédés de filtration conventionnels. D'après l'analyse économique réalisée, le coût du mètre cube d'eau de mer traité par microfiltration semble proche de ceux de l'hydrocyclone associé à l'UV et de la filtration associée à l'UV. L'évolution des prix des matières premières peut certainement accroître l'intérêt de la microfiltration. La microfiltration pourrait donc être plus amplement étudiée afin de réduire l'encombrement des installations et de diminuer les coûts d'amortissement.

D'après le Tableau 34, le coût de fonctionnement et les consommations énergétiques de la microfiltration pour le traitement des eaux de ballast sembleraient entrer dans la gamme de celles des procédés validés ou en cours de validation par l'OMI. L'étude économique a été réalisée pour deux débits de ballastage (300 et 4 800 $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$) différents de ceux utilisés pour les procédés validés par l'OMI. Par analogie, la surface de l'installation pour le navire de

croisière correspond à la valeur maximale de celle des installations validées par l'OMI. A l'inverse, la surface de l'installation pour le méthanier est environ deux fois plus importante que la valeur maximale de celle des procédés de traitement validés par l'OMI. Le coût d'investissement pour une installation de microfiltration à bord d'un navire de croisière et d'un méthanier obtenu par analogie serait respectivement d'environ 16 et 56 % supérieur à la valeur maximale de coût d'investissement pour le traitement des eaux de ballast validé par l'OMI.

Le coût de fonctionnement et la consommation énergétique de l'installation de microfiltration sont compris dans la gamme des valeurs des procédés de traitement des eaux de ballast validés par l'OMI. **Le coût de fonctionnement et la consommation énergétique ne semblent donc pas être un frein au développement des procédés membranaires contrairement au coût d'investissement et à l'encombrement de l'installation de microfiltration.**

Tableau 34 : Comparaison des valeurs d'encombrement et des coûts des procédés de traitement validés par l'OMI et du procédé de microfiltration étudié

D'après le Lloyd's Register (2010)	Surface (m ²)		Investissement (k€)		Hauteur (m)	Coût de fonctionnement (€.1000m ³ .h ⁻¹)	Consommation énergétique (kW.1000m ⁻³)
	200 m ³ .h ⁻¹	2000 m ³ .h ⁻¹	200 m ³ .h ⁻¹	2000 m ³ .h ⁻¹			
Débits étudiés	200 m ³ .h ⁻¹	2000 m ³ .h ⁻¹	200 m ³ .h ⁻¹	2000 m ³ .h ⁻¹			
Moyenne	7	21	219	673	3	30	68
Nombre d'installations étudiées	37	30	16	16	37	15	33
Valeurs minimales	0,3	1	16	39	1	0	0
Valeurs maximales	30	145	468	1560	20	200	220
Débits étudiés	300 m ³ .h ⁻¹	4800 m ³ .h ⁻¹	300 m ³ .h ⁻¹	4800 m ³ .h ⁻¹			
Étude économique Microfiltration	46	744	840	6720	3	90-180	100

Les valeurs décrites dans ce tableau sont issues du rapport du Lloyd's Register (2010), la partie grisée du tableau correspond aux valeurs obtenues par la présente étude technico-économique du procédé de microfiltration

4 Conclusion

La mise en place de systèmes membranaires paraît délicate à bord des navires de grande taille comme les méthaniers principalement en raison d'un problème de compacité et de coût d'investissement. Il faudra être attentif à la configuration des modules de très grande capacité à l'instar des récentes évolutions. Les fabricants de membranes commencent à proposer des configurations de modules de plus en plus compactes avec un coût d'investissement compétitif. Par exemple, les modules Gigamem[®] proposés par la société Polymem – France sont constitués de 49 éléments membranaires correspondant à une surface membranaire de 540 m² (Polymem France 2012).

L'utilisation de la microfiltration pour le traitement de l'eau de ballastage à bord d'un navire de croisière semble plus réalisable en termes de compacité et d'investissement comparé au méthanier. Les vraquiers sont des navires très représentés dans au sein de la flotte mondiale. D'après Tjallingii *et al.* (2001), un vraquier a un volume de ballastage de 50 000 m³ et un débit de ballastage de 4 000 m³.h⁻¹ soit un temps de ballastage de 12,5 heures. Si avec un méthanier ayant un débit de ballastage de 4 800 m³.h⁻¹ (proche de celui d'un vraquier) le coût d'investissement est trop important, il semblerait alors que le problème soit le même avec un vraquier. Cette conclusion semble toutefois à nuancer notamment pour les petits vraquiers, très impliqués dans les transferts d'algues toxiques entre la péninsule ibérique et la France par exemple. Un durcissement probable de la législation pourrait favoriser les techniques membranaires même si elles apparaissent aujourd'hui comme assez onéreuses.

Dans cette présente étude technico-économique, il existe de nombreux facteurs d'incertitudes liés aux hypothèses utilisées. Cependant, tous ces facteurs d'incertitudes s'appliquent aussi aux études économiques réalisée pour les autres procédés existants sur le marché.

Dans cette étude, deux scénarios ont été choisis avec des débits de ballastage importants. D'autres scénarios sont à envisager pour les navires de plus faible capacité (<300 m³.h⁻¹) en navigation intrazone où l'introduction d'espèces potentiellement invasives est aussi à prendre en considération.

Le coût des membranes et des unités de filtration membranaire peuvent être limitants pour le développement de ces technologies à bord des navires. Avec l'émergence de nouveaux concurrents dans le domaine de la fabrication membranaire et l'augmentation de la

capacité mondiale des installations de microfiltration et ultrafiltration (Maletzko et Inchaurredo 2009), il est probable que le coût des membranes à fibres creuses et donc des installations diminue progressivement. Lorsque le coût des modules et des installations seront plus faibles, la filtration membranaire sera probablement plus compétitive pour l'application du traitement des eaux de ballast à bord des navires à faibles volumes et fréquences de ballastage. Ce procédé de traitement pourrait être une solution à long terme lorsque la compacité des installations sera améliorée.

Le coût spécifique (rapport des coûts d'investissement et de fonctionnement sur les mètres cube d'eau traitée) semble être compétitif pour les deux navires car il reste dans la gamme des coûts des procédés mécaniques conventionnels pour le traitement des eaux de ballast (Figure 71) tout en produisant une eau de mer à ballaster de qualité supérieure lui conférant un avantage non négligeable.

Chapitre 5. Nouveau chapitre de thèse

Valorisation des compétences des docteurs, NCT[®]

Ecole doctorale :

SPIGA : Sciences Pour l'Ingénieur Géologie et Architecture

Université ou organisme de rattachement :

Université de Nantes, laboratoire GEPEA UMR CNRS 6144

Nom du « mentor » :

Sophie BELLEC : Consultante en recrutement - Nantes

Limiter l'introduction d'espèces invasives par les navires : une solution en filtrant les eaux de ballast ?



Photo : MSC Fantasia construit en 2009 aux chantiers navals de Saint-Nazaire, STX (J. Guilbaud 2009)

Date de présentation orale du NCT : 29-06-2011

Sujet académique de la thèse : Étude des procédés membranaires pour le traitement des eaux de ballast : Microfiltration ou Ultrafiltration pour la rétention de microalgues invasives et/ou toxiques

Nom du directeur de thèse : Pascal Jaouen

Le dernier chapitre de ce manuscrit appelé « Le Nouveau Chapitre de Thèse » (NCT) est un travail non-aquadémique proposé aux doctorants par l'ABG-intelli'agence et financé par l'Ecole Doctorale permettant un accompagnement professionnalisant des docteurs en fin de thèse pour favoriser leur insertion professionnelle. J'ai choisi de réaliser ce travail pour faire le point sur les compétences acquises durant ma thèse et pour construire de mon projet professionnel. Conformément aux instructions données par le « mentor » du NCT, ce chapitre est intégré directement dans le manuscrit de thèse.

1 Cadre général et enjeux

1.1 Présentation succincte

D'après l'Organisation Maritime Internationale (OMI), en charge d'harmoniser les lois maritimes au niveau mondial, 90% du commerce international est effectué par voie maritime. L'augmentation du trafic maritime international, induit par la mondialisation, a pour effet d'augmenter le risque d'introduction d'espèces microscopiques invasives et/ou toxiques – notamment certaines microalgues (Dinoflagellés et leur kystes) – contenues dans les ballasts des navires.

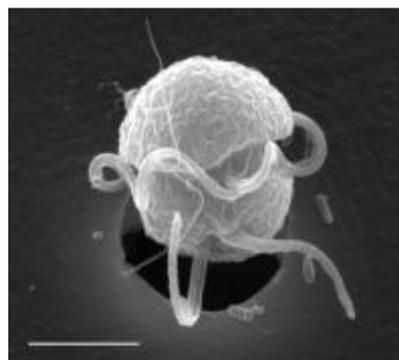
Une eau de ballast est une eau de mer (d'eau douce ou d'eau saumâtre) qui est pompée et dirigée vers des compartiments du navire appelées ballasts. Ces eaux permettent de compenser une perte de charge liée au déchargement du navire, à une consommation d'hydrocarbures, de denrées alimentaires, ou d'eau douce. L'eau de ballast contient du phytoplancton, du zooplancton, des bactéries, des virus et des sédiments spécifiques du lieu où a été effectué le ballastage.

Pendant la traversée, une partie des organismes contenus dans les ballasts ne survivent pas aux conditions environnementales (obscurité, décantation etc...). Cependant certaines microalgues comme les dinoflagellés ont la capacité de s'enkyster et de germer lorsque les conditions deviennent favorables. Arrivé au port de réception, les cales sont remplies de marchandises tout en effectuant la vidange des ballasts. Ce déballastage induit un risque potentiel d'introduction de ces espèces dans le port de réception, qui, sans la présence de prédateurs, parasites, ou compétiteurs naturels peuvent proliférer de façon abondante au détriment des espèces autochtones. De plus, certaines espèces de dinoflagellés, comme *Alexandrium minutum*, sont toxiques et peuvent avoir des conséquences non négligeables sur

l'environnement mais aussi sur l'économie d'une région ou d'un pays : le tourisme, l'aquaculture et la pêche seront touchés (ex : Bretagne en 1988).

En 1980, *Pfiesteria piscicida*, un dinoflagellé toxique introduit sur les côtes de Caroline du Nord et du Maryland, a eu pour effet une augmentation de la mortalité des poissons et d'importantes conséquences sur la santé humaine (pertes de mémoire, brûlures de la peau, irritations des voies respiratoires, maux de têtes...). L'OMI a rédigé une convention internationale pour interdire le déballastage d'organismes vivants allochtones.

Or actuellement, aucun procédé de traitement des eaux de ballasts ne donne entière satisfaction, notamment pour la rétention, destruction ou l'inactivation des espèces dont la taille est inférieure à 10 μm . De plus les normes de qualité des eaux déballastées deviendront de plus en plus strictes dans les années à venir. En effet, en 2020, le déballastage d'organismes viables sera, par exemple, interdit au large des côtes californiennes.



Pfiesteria piscicida (National Institute of Standards and Technology (NIST))

Ma thèse porte donc sur l'étude des procédés de microfiltration et d'ultrafiltration pour la rétention des microorganismes invasifs et/ou toxiques à bord des navires, et ce pour des débits de traitement pouvant aller jusqu'à 4 800 $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Une évaluation technico-économique permettra de conclure sur viabilité d'un tel procédé à bord des navires notamment en termes de production de volume filtré, de faible encombrement du procédé, de sûreté et de faible consommation énergétique tout en assurant la rétention totale des microalgues.

1.2 Contexte autour de la thèse

1.2.1 *Environnement universitaire et scientifique*

Mon encadrement :

Directeur de thèse : P. Jaouen (GEPEA)

Co-directeur : F-C. Wolff (LEMNA)

Co-encadrant : A. Massé (GEPEA)

Autres encadrants : Y. Andrès (EMN), J. Pruvost (GEPEA)

Pendant ma thèse, j'ai pu consulter plusieurs personnes qui m'ont apporté leur expérience pour mener à bien ma réflexion :

- D. Masson : le spécialiste français des eaux de ballast à l'Organisation Maritime Internationale (OMI) : Ifremer (La Tremblade)
- F. Combe directeur technique : STX Europe (chantiers navals de Saint Nazaire, ex-Chantiers de l'Atlantique)
- J. Garoux, N. Jitariouk : VMA Industrie (conception de pilotes à membranes et d'installations industrielles de traitement des eaux)
- F. Jeannot, N. Guillou : Pall France - division industrielle (fournisseur de membranes et d'installations membranaires).

Le but de l'Institut Universitaire Mer et Littoral (IUML) de l'Université de Nantes est de mener des recherches en partenariat avec d'autres laboratoires de l'Université de Nantes et d'Ifremer afin de favoriser la pluridisciplinarité, et les échanges de compétences. L'IUML constitue aujourd'hui l'un des trois grands pôles de recherche pluridisciplinaire de l'Université de Nantes.

Le comité de direction de l'IULM décide tous les ans de l'attribution de deux à trois financements ministériels pour des sujets de thèse pluridisciplinaires rapprochant au moins deux laboratoires de l'IUML. C'est dans ce contexte que j'ai pu bénéficier d'une bourse ministérielle. Ma thèse est dirigée par Pascal Jaouen du laboratoire de Génie des Procédés - Environnement - Agroalimentaire (GEPEA UMR CNRS 6144) et par François-Charles Wolff du Laboratoire d'Economie et de Management de Nantes-Atlantique (LEMNA EA 2164).

Le GEPEA créé en 2000, est associé au CNRS depuis 2002 (UMR 6144). Il comprend trois établissements :



Il est réparti sur trois sites : Ecole des Mines de Nantes, ONIRIS à Nantes, et Centre de Recherche et de Transferts de Technologies (CRTT) à Saint-Nazaire. Le GEPEA est constitué de quatre principaux axes de recherches :

- Axe 1 : Bioprocédés et séparations en milieu marin
- Axe 2 : Ingénierie de l'énergie
- Axe 3 : Ingénierie de l'environnement
- Axe 4 : Matrices et aliments (MAPS)

Ma thèse s'inscrit dans l'axe 1 « Bioprocédés et séparations en milieu marin » et s'est déroulée au CRTT à Saint-Nazaire.

L'axe 1 Bioprocédés et séparations en milieu marin était sous la responsabilité de mon directeur de thèse : Pascal Jaouen, et depuis 2011, sous la responsabilité de Jérémy Pruvost. Il est constitué de différents thèmes de recherches :

- Ingénierie des photobioréacteurs
- Techniques de séparation par procédés membranaires et chromatographiques
- Biocapteurs et Biodégradation

1.2.2 Problématique scientifique de recherche

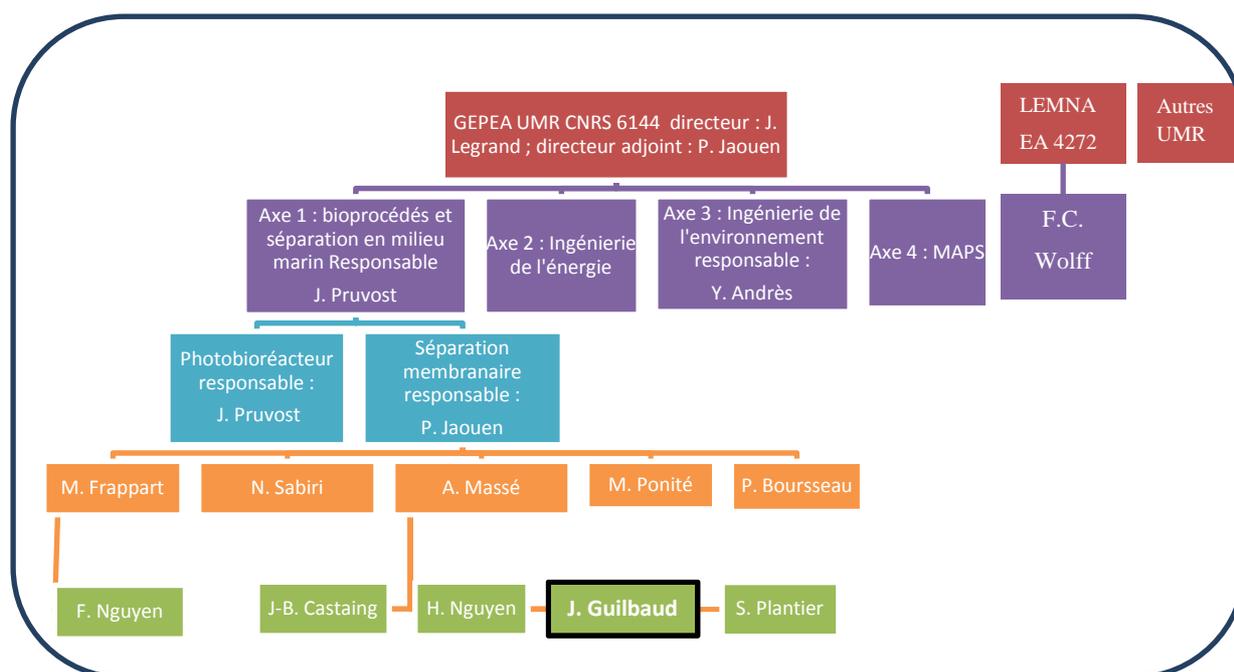
La problématique scientifique de ma thèse concerne la rétention des microalgues potentiellement invasives et/ou toxiques et l'optimisation du procédé de traitement afin de répondre à des exigences en termes de débit d'eau traitée, de compacité de l'installation et de faibles consommations énergétiques à bord des navires. Une eau de mer modèle à ballaster a été reconstituée en laboratoire et filtrée. Les phénomènes et les mécanismes d'obturation des pores de la membrane et les interactions entre les particules (et éventuellement les solutés) contenues dans l'eau de mer et la membrane y figurent également.

Les manipulations ont été effectuées afin d'optimiser les réglages de l'installation pour minimiser les consommations énergétiques lors de la filtration. A partir de ces données, j'ai étudié la technico-économie du procédé proposé pour déterminer la viabilité d'une telle installation à bord des navires et de définir les limites et les perspectives.

1.2.3 Compétences scientifiques de l'équipe (encadrement de ma thèse)

Membres de l'équipe	Grade	Compétences scientifiques
P. Jaouen	Professeur	Séparation par membrane
A. Massé	Maître de Conférences	Séparation par membrane
J. Pruvost	Professeur	Ingénierie des Photobioréacteurs (production de microalgues en cultures contrôlées)
F-C. Wolff	Professeur	Économétrie appliquée, microéconomie et économie maritime
Y. Andrès	Professeur	Ingénierie de l'environnement (microbiologie)

1.2.4 Organigramme du laboratoire autour de ma thèse :



1.3 Ma place dans ce contexte

- Mon parcours :

Après une licence Biologie Générale et Sciences de la Terre et de l'Univers (BGSTU) à l'Institut d'Ecologie et de Biologie Appliquée à Angers (IBEA), j'ai effectué un Master 1 en Sciences de la Vie de la Terre et de l'Univers (SVTUE) à l'Université de Nantes. En effet, la biologie et plus particulièrement les problématiques environnementales, m'ont toujours intéressée. Par la suite, j'ai voulu donner une orientation en génie des procédés à ma formation en validant un Master 2 Bioprocédés et Biotechnologies marines car les procédés permettent de donner une solution à ces problèmes environnementaux notamment ceux concernant le traitement des eaux.

- Pourquoi ai-je choisi de faire une thèse ? Quel a été mon rôle dans l'obtention de la thèse ?

Pendant mon Master 2 Bioprocédés et Biotechnologies Marines, il nous a été demandé de réaliser une étude bibliographique (projet personnel). Mon choix s'est porté sur l'étude du traitement et recyclage des eaux à bord des navires. Au 2^e semestre, j'ai effectué un stage au sein du CRTT en partenariat avec STX Europe (chantiers navals de Saint Nazaire) et l'Ecole de Mines de Nantes sur la thématique du recyclage des eaux de buanderie à bord des navires. C'est alors que j'ai commencé à prendre conscience de la problématique liée au traitement des eaux de ballast. J'ai donc tout naturellement fait part de mon envie d'étudier le traitement des eaux de ballast par procédés membranaires à mon tuteur de stage : Pascal Jaouen. Nous avons donc rédigé et déposé un dossier de demande d'allocation ministérielle auprès de l'IUML que P. Jaouen a défendu. Après étude du dossier, mon projet a été classé premier sur quatre demandes. J'ai donc pu bénéficier d'un des deux financements ministériels disponibles en 2008.

J'ai voulu faire une thèse tout d'abord par intérêt pour mon sujet, mais aussi pour consolider mes connaissances en génie des procédés et pour obtenir une expérience professionnelle valorisable. Conte tenu de ma formation de base, j'ai fait le choix d'opter pour une thèse appliquée.

2 Déroulement et gestion

2.1 Préparation et cadrage

Forces :

- Pluridisciplinarité de ma thèse en cohérence avec mon parcours (production de microalgues, traitement de l'eau par filtration membranaire...)
- Mise à disposition de matériels d'analyses de pointe (Microscope électronique à balayage, granulomètre laser, COTmètre, fluorimètre...)

Faiblesses :

- Introduction d'un nouveau thème de recherche (travail important de positionnement du sujet)
- Manque de techniciens au laboratoire
- Formation initiale (biologie et géologie)

Opportunités :

- GEPEA : un des plus grands laboratoires de Génie des Procédés en France
- Création d'un réseau professionnel aussi bien dans le secteur privé que dans le public (STX Europe, Ifremer, MMS, VMA Industrie, PALL, Polymem...)

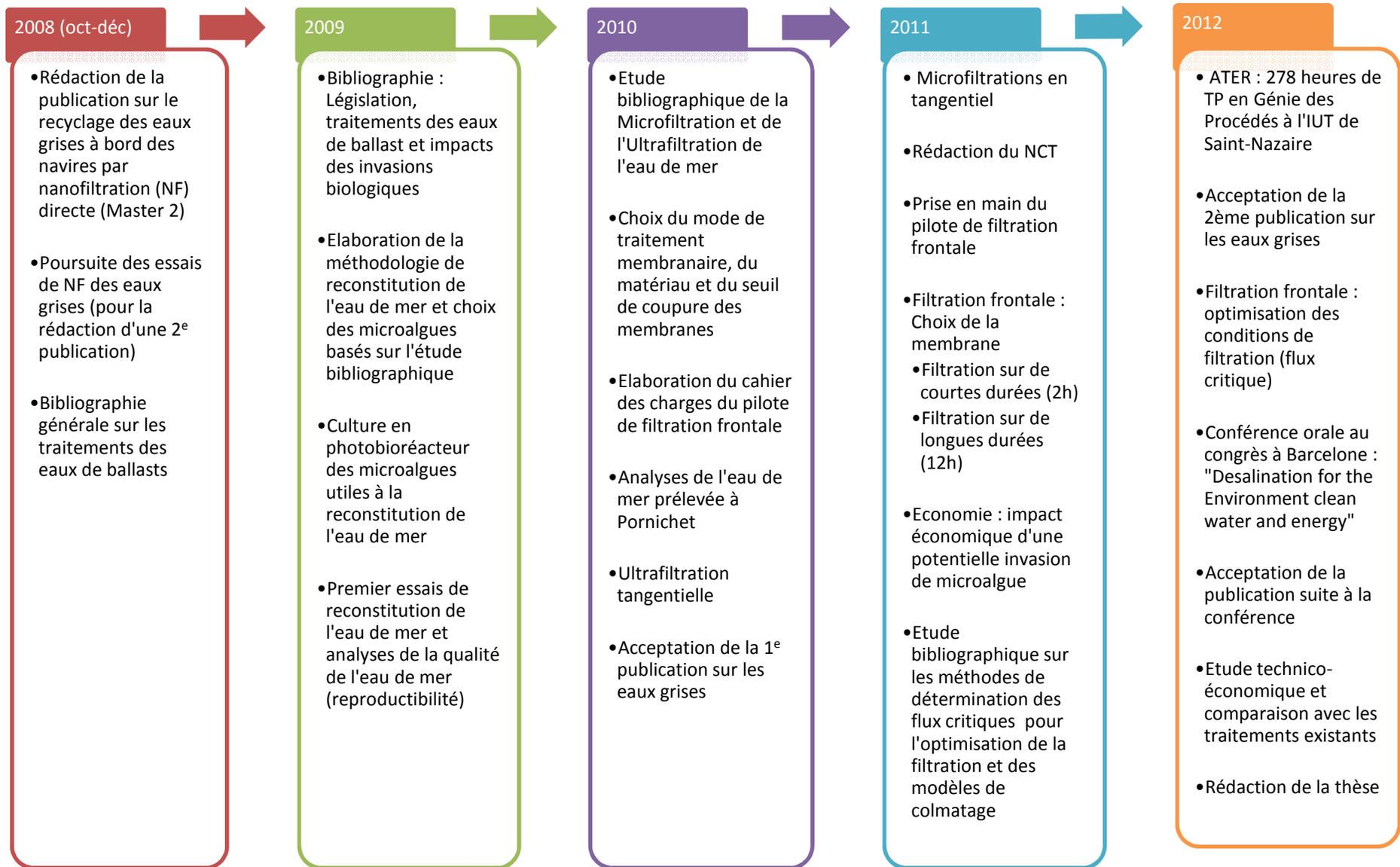
Menaces

- Coût élevé des membranes et du pilote de filtration membranaire
- Délai de l'acquisition du pilote

2.2 Conduite du projet

2.2.1 *Principales étapes :*

Chaque étape a été validée par des réunions avec mes encadrants : P. Jaouen et A. Massé (au minimum une réunion par trimestre). Un comité de thèse a été effectué en 2009 avec tous les encadrants de ma thèse et des membres invités : D. Masson (Ifremer) et F. Combe (STX Europe).



2.2.2 *Problèmes rencontrés et solutions :*

Le laboratoire s'étend sur une dizaine de salles au rez-de-chaussée et sur deux salles à l'étage. Les pilotes et les appareils d'analyse pouvaient se trouver à l'opposé les uns des autres. Des salles ont donc été réaménagées afin de limiter les déplacements lors des manipulations.

Lors de ma thèse, mes encadrants m'ont confié un photobioréacteur (PBR) pour la culture de microalgue. Il a fallu dans un premier temps l'adapter à l'eau de mer : la culture en continu était impossible car le sel du milieu de culture précipitait dans les tuyaux de la pompe d'alimentation. J'ai donc pris la décision de produire les microalgues en fed-batch c'est-à-dire en le vidageant et l'alimentant partiellement à une fréquence donnée.

Pour commander du matériel dont le montant excède 3 000 euros, il faut présenter à l'administration au moins trois devis d'entreprises proposant ce type de matériel et rédiger un dossier écrit avec les arguments qui valident le choix du devis retenu. Dans notre cas, seule une entreprise pouvait nous proposer un pilote sur-mesure mais nous n'avions pas de preuves écrites (entretiens téléphoniques). L'administration a donc bloqué le dossier car il n'était pas complet (il manquait au moins deux autres devis...). Nous avons dû refaire un appel d'offre auprès de cinq entreprises travaillant dans le traitement des eaux par procédés membranaires. Une fois les devis réceptionnés et le dossier complété, l'administration nous a annoncé qu'en novembre, les comptes étaient bloqués pour faire le bilan comptable de l'année 2010 et réouvraient fin janvier 2011... Il a fallu être patient !

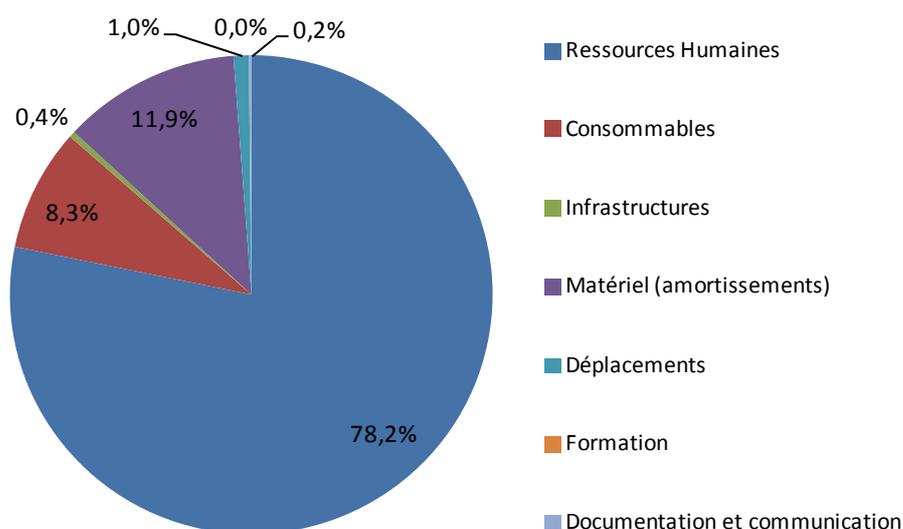
Par ailleurs, notre technicienne, Maryse Chaplain-Derouinot, qui m'a aidée significativement au début de ma thèse, est décédée en février 2011 à l'âge de 39 ans. Maryse m'était d'un grand soutien pendant les manipulations de filtration et les analyses. Étant la seule technicienne au laboratoire formée pour la filtration membranaire, sa disparition a eu un impact non négligeable sur ma charge de travail pendant les manipulations expérimentales.

2.3 Estimation et prise en charge du coût du projet

	Nature de la dépense	Détails *		Coûts totaux (euros TTC)				Recettes et origines des sources
				Nombre d'unité	Coût unitaire moyen	Quote-part utilisation	Total	
1	Ressources Humaines	brut	charges					
1.1	Doctorant	24244	10015	12	34258	95%	32546	
1.2	Encadrant 1	90012	27004	12	117016	4%	4681	
1.3	Prime Encadrement	8703	2611	12	11314	4%	453	
1.4	Encadrant 2	32268	9680	12	41948	8%	3356	
1.5	Prime Encadrement	0	0	12	0	0	0	
	Sous-total Ressources Humaines						41035	
2	Consommables							
2.1	Fournitures expérimentales			12			4270	
2.2	Fournitures de bureau			12			62	
2.3	Autres achats			12			0	
	Sous-total Consommables						4332	
3	Infrastructures							
3.1	Entretien, gardiennage, secrétariat			12			94	
3.2	Loyers des locaux Locatif brut Charges locatives	brut	Ch. Locatives	12			124	
3.3	Electricité, eau, chauffage, ... (si non inclus dans les charges locatives)			12				
3.4	Autres			12				
	Sous-total Infrastructures						218	
4	Matériel (amortissements)							
4.1	Matériel d'expérimentation (dont les ordinateurs et logiciels spécialisés)	T. amortis.					6108	
4.2	Ordinateur de bureau	30%		12	500	100%	150	
4.3	Logiciels de bureau	T. amortis.					0	
4.4	Autre	T. amortis.					0	
	Sous-total Matériel						6258	
5	Déplacements							
5.1	Missions en France Transport			12			399	

5.2	Missions à l'étranger Transport	0	
5.3	Congrès en France Transport	0	
5.4	Congrès à l'étranger Transport	139	
	Sous-total Déplacements	538	
6	Formation		
6.1	Formations		
6.2	Autres frais (Inscription à l'Université, Sécurité Sociale étudiante, etc.)		48
	Sous-total Formation	0	
7	Documentation et communication		
7.1	Affranchissements, Internet, téléphone	41	
7.2	Publicité, communication, impressions	46	
7.3	Documentation (périodiques, livres, bases de données, bibliothèque, etc.)		
7.4	Autres		
	Sous-total Documentation et communication	87	
8	Charges financières (intérêts des emprunts)		
	Sous-total Charges financières	0	
9	Charges exceptionnelles		
	Sous-total Charges exceptionnelles	0	15000
10	TOTAL	52468	15 048

Répartition des dépenses par année de thèse



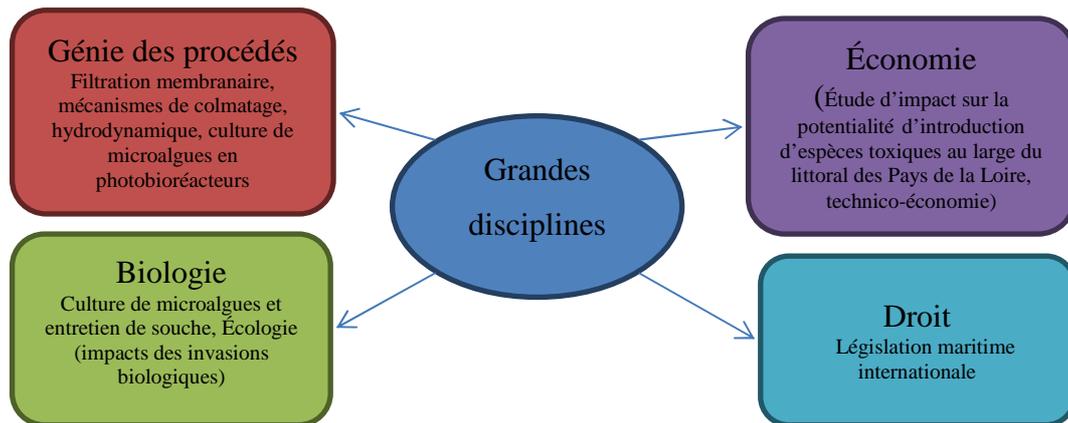
Le coût des formations n'a pas été pris en compte dans ce calcul. Mais sa proportion est très faible vis-à-vis du coût total de la thèse : cinq formations proposées par l'École Doctorale, Nouveau Chapitre de Thèse, et une formation Pall.

En trois ans, ce projet de thèse a coûté 160 k€. Une grande majorité du budget a été destinée aux ressources humaines (79%), au matériel (12%), puis aux consommables (8%).

3 Compétences

3.1 Ce que j'ai appris

La pluridisciplinarité de ma thèse m'a permis de développer des aptitudes aussi bien dans le domaine des procédés que dans le domaine de la biologie, et d'avoir une initiation au droit et à l'économie.



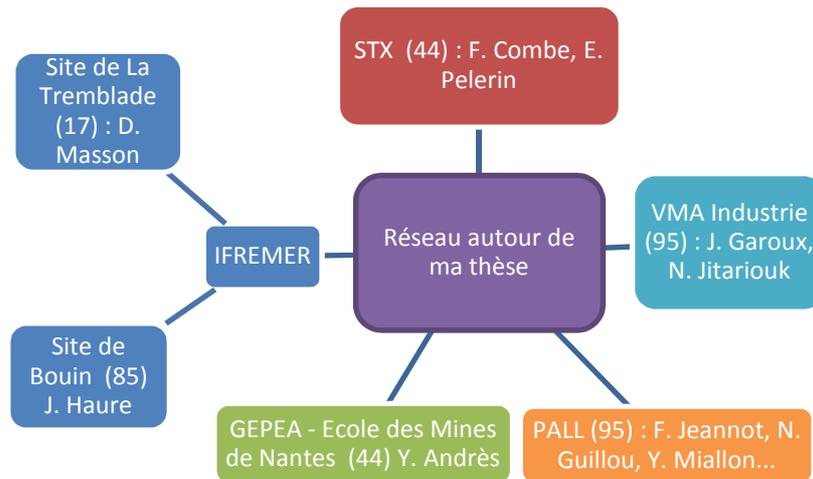
J'ai développé pendant mon cursus universitaire des compétences scientifiques et techniques concernant les procédés de filtration membranaire aussi bien pour le traitement des eaux de ballast que pour le recyclage des eaux grises à bord des navires. En 2008, F. Combe m'a donné l'opportunité de visiter le Poesia (un navire de croisière construit par la société STX en 2008) et m'a présenté, lors de cette visite, le fonctionnement des traitements et de la production d'eau à bord des navires.

Pendant ma thèse, j'ai répertorié tous les procédés de traitement des eaux de ballast, me permettant d'avoir une connaissance globale de tous les traitements de l'eau existants permettant de retenir les macro et microorganismes marins. Le partenariat avec la société STX, l'un des leaders mondiaux dans le domaine, m'a permis d'avoir un lien direct avec les chantiers navals, indispensable pour la crédibilité de ma recherche.

Lors de la construction de la méthodologie de ma thèse, j'ai répertorié les installations membranaires à grande échelle (traitement de l'eau de mer), les différents types de membranes et les fabricants au niveau national et international.

Enfin, j'ai étudié la technico-économie des procédés proposés pendant ma thèse. Ces compétences acquises pendant ma thèse, sont en relation directe avec les nécessités du secteur industriel.

3.2 Réseau professionnel



3.3 Savoir-faire développé pendant la thèse

Je considère que j'ai pu développer des compétences de gestion de projet que l'on peut répartir ainsi :

<i>Construction</i>	<i>Pilotage</i>	<i>Transfert</i>
<ul style="list-style-type: none"> → Définition du sujet (extraire une problématique et les limites du sujet) → Identification des différents axes bibliographiques à aborder → Planification et programmation du travail par étapes → Construction d'une méthodologie basée sur la synthèse de références bibliographiques → Inventaire et commande du matériel expérimental nécessaire aux analyses → Formation aux différentes analyses de l'eau et à la MF/UF. 	<ul style="list-style-type: none"> → Conception d'un cahier des charges pour la construction d'un pilote expérimental → Sélection des fournisseurs → Programmation (plan d'expériences) et réalisation des manipulations expérimentales → Interprétation des résultats, validation ou non des hypothèses émises → Présentation et synthèse des résultats expérimentaux → Analyses de l'eau douce et salée (DCO, COT/COD, chlorophylle a, ...) 	<ul style="list-style-type: none"> → Sélection d'une revue en vue d'une publication → Rédaction d'un article publié dans une revue internationale → Evaluation technico-économique du procédé de traitement et comparaison avec les traitements des eaux de ballast existants → Rédaction du mémoire de thèse

3.4 Compétences annexes

Formations suivies

- Via les formations dispensées par l'Ecole doctorale, j'ai pu compléter mes compétences en anglais et découvrir des domaines nouveaux tels que le droit, les ressources humaines et l'entrepreneuriat via le Colloque Recherche et Entreprise.
- J'ai pu aussi approfondir mes compétences sur des domaines purement techniques :
 - Formation Pall sur la Microfiltration et Ultrafiltration tangentielle sur membrane à fibres creuses.
 - Formation VMA sur la Microfiltration et Ultrafiltration frontale sur membrane à fibres creuses.
 - Formation en microbiologie à l'Ecole des Mines de Nantes : Analyses bactériologiques.
 - Initiation à l'utilisation du Microscope Electronique à Balayage (MEB).

Communiquer et former

J'ai particulièrement enrichi mes compétences en communication et formation en étant amenée à former des publics différents :

- Trois années de monitorat à l'IUT de Génie Chimique et Génie des Procédés de l'Université de Nantes site de Saint-Nazaire : j'ai enseigné à des étudiants en 1^o et en 2^o année d'IUT les opérations unitaires et les techniques séparatives (absorption gaz/liquide, filtration par procédés membranaires et coagulation / floculation / décantation).
- Animation lors de la formation des industriels aux techniques de séparation membranaire dans le cadre de Biotecmar : Programme Européen

Pendant ma thèse, j'ai pu aussi réaliser des communications externes :

- Visites et présentations (en anglais ou en français) du laboratoire à des industriels, des chercheurs et des étudiants
- Création en 2008 et vice-présidence (2008-2010) de l'association Gen'Pro. Le but de cette association est de faire le lien entre les anciens étudiants et les étudiants actuels de

la filière Génie des Procédés de l'Université de Nantes afin de développer un réseau professionnel et faciliter la recherche de stage et/ou d'emploi.

- En ce qui concerne la communication écrite, j'ai amélioré mes compétences en rédigeant deux publications internationales sur le recyclage des eaux grises à bord des navires.

Management et coordination

Mon poste de monitrice puis d'Attaché Temporaire d'Enseignement et de Recherche (ATER) à l'IUT de Saint Nazaire dans le département de Génie Chimique m'a permis d'apprendre à coordonner le travail d'équipe des étudiants en Travaux Pratiques. L'encadrement de groupes de trois à cinq étudiants pendant les quatre stages que j'ai encadrés, m'ont permis d'avoir une première approche des techniques de management.

Cette thèse m'a permis de créer un réseau professionnel. J'ai appris pendant ces trois ans à être autonome et à affronter les difficultés de préparation et d'exécution des manipulations. Ma persévérance m'a aidé pendant ma thèse à affronter les problèmes et les résoudre. Mon organisation et ma faculté à adapter mon organisation aux événements inattendus m'ont permis de face aux imprévus. J'ai appris beaucoup grâce aux conseils et à l'expérience de mes encadrants, des professeurs et des maîtres de conférences rencontrés pendant ma thèse.

4 Résultats et impacts de la thèse

Les résultats obtenus pendant ma thèse ont permis d'initier une nouvelle application des procédés membranaires pour le traitement de l'eau de ballastage. Ma thèse a aussi contribué à conforter la corrélation entre les deux parties : photobioréacteur et séparation membranaire de l'axe bioprocédés et séparation en milieu marin.

Le pilote membranaire conçu pour ma thèse sera réutilisé par une autre doctorante qui travaille sur le prétraitement de l'eau de mer avant osmose inverse pour le dessalement de l'eau de mer. Ma thèse a permis au laboratoire de renforcer le contact avec la société STX et

d'élargir le réseau professionnel en nous mettant en relation avec la section industrie du traitement de l'eau chez Pall et avec Ifremer. Ma thèse a permis au laboratoire de développer un nouveau sujet et ainsi trouver une nouvelle application aux procédés membranaires. Mon travail a été une première étape dans l'approche de ce sujet et pourrait être complété par la comparaison à autre mode de filtration.

Le travail de thèse m'a permis d'identifier ce dont j'avais besoin dans ma future activité professionnelle. Elle m'a permis de me rendre compte de mon intérêt pour :

- la recherche et le développement
- le traitement des eaux à bord des navires et plus particulièrement pour la problématique environnementale du traitement des eaux de ballast
- la formation et le management, grâce aux activités d'enseignement et d'encadrement de projets tutorés.

5 Conclusion : identification de pistes professionnelles

Idéalement, je souhaiterais travailler en tant qu'ingénieur de recherche dans un bureau d'étude ou dans le service recherche et développement d'une entreprise dans le traitement de l'eau via des procédés membranaires et si possible en lien avec le domaine maritime. En parallèle, je souhaiterais faire des vacances et/ou proposer des formations internes à l'entreprise.

Les docteurs peuvent être embauchés pour les postes d'ingénieur commercial pour une clientèle de laboratoire de recherche. En effet, les docteurs ont une connaissance plus développée du secteur académique et sont plus à même de répondre à leurs demandes. Ceci constitue donc une ouverture supplémentaire pour moi, car ce type de poste me permettrait de mettre en application mes qualités de communication et mes aptitudes relationnelles.

J'ai d'ores et déjà listé quelques entreprises dans lesquelles je pourrais trouver ces types de poste (liste non exhaustive) :

- Harvey-Coleman Ltd : société anglaise (Scarcroft) proposant des petites cartouches de microfiltration (0,2 μm) sur membranes à fibres creuses (filtration interne-externe) pour retenir et concentrer les microorganismes contenus dans l'eau de mer. Ceci permet d'effectuer des tests bactériologiques et planctoniques de l'eau de mer notamment pour

vérifier qu'un traitement des eaux de ballast est en conformité avec les normes internationales

- Pall : conception de l'échelle pilote de laboratoire jusqu'aux installations industrielles pour la filtration, séparation et purification. Fabrication de membrane (Entreprise américaine)
- VMA industrie : conception de pilote et d'installation de filtration membranaire (Entreprise française)
- Polymem : conception de pilote (échelle labo et industrielle) pour la filtration sur membranes à fibres creuses. Fabrication de membrane (Entreprise française)
- Aquasource : usine de fabrication de membranes et de systèmes d'ultrafiltration pour le traitement des eaux (eau potable, eaux de procédé industriel, recyclage, pré-traitement d'osmose inverse en dessalement, traitement des eaux de piscines...) (Entreprise française).

Conclusion

Le transport maritime international est en plein essor induisant l'augmentation de la probabilité d'introduction d'espèces invasives et favorisant la fréquence des efflorescences planctoniques.

A partir de la localisation des principales zones d'échange maritime internationales, les concentrations phytoplanctoniques maximales et les proportions de diatomées et de dinoflagellés ont été définies afin de reconstituer une eau de mer mimant une efflorescence planctonique dont les concentrations sont constantes.

Les procédés existants ne pouvant satisfaire à toutes les contraintes législatives à venir (évolution de la convention de l'OMI en 2004 et des normes californiennes en 2020), et notamment pour la rétention des organismes inférieurs à 10 μm , les procédés membranaires semblent une alternative intéressante en particulier pour la rétention de la totalité des microorganismes comme les dinoflagellés.

Les membranes sont actuellement utilisées à grande échelle en prétraitement de l'eau de mer avant osmose inverse avec des débits de traitement allant de quelques mètres cubes par heure à plus de 18 000 $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$. Comme les débits de ballastage sont généralement compris entre 50 et 20 000 $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, les procédés membranaires peuvent potentiellement répondre à cette problématique.

Trois membranes ont été choisies à partir de l'étude bibliographique de la microfiltration et ultrafiltration à grande échelle : PAN 50 kDa, PES 150 kDa, PVDF 0,1 μm . Ces dernières ont été comparées entre elles en filtration frontale et en mode interne-externe.

Les études de filtration de l'eau de mer reconstituée sur de courtes durées (2h) à un flux de perméat de 100 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ pendant 30 min par cycle de filtration et un flux de rétrolavage de 250 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ pendant 30s ont permis de mettre en évidence la rétention totale des microalgues par les trois membranes. En revanche, la membrane PES 150 kDa n'a pas été retenue pour l'application car le colmatage était plus important que pour les deux autres membranes. En effet, la pression transmembranaire augmentait d'environ 24% en deux heures d'ultrafiltration.

L'étude de la filtration de l'eau de mer sur de longues durées (12h) dans les mêmes conditions expérimentales ($J_p = 100 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ et $J_{RL} = 250 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) a permis de conclure que la consommation énergétique de la membrane PAN 50 kDa était supérieure à celle de la membrane PVDF 0,1 μm . Cette dernière a donc été ensuite choisie pour l'étude suivante de détermination des flux critiques.

Le rétrolavage a permis principalement d'évacuer la matière particulaire (microalgues ou fragments de microalgues). Le colmatage irréversible semble majoritairement induit par les matières organiques dissoutes.

La microfiltration de l'eau de mer reconstituée à différents paliers de flux et différents volumes filtrés a permis de définir des conditions pour lesquelles l'influence du colmatage irréversible peut être limité : $J_p = 100 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ et $V_f = 75 \text{ L.m}^{-2}$. L'utilisation de ces conditions sub-critiques permettrait de conserver des conditions de filtration durables et économiquement viables.

En conditions critiques, c'est-à-dire lorsqu'un colmatage irréversible significatif s'accumule après chaque rétrolavage, les microalgues sont cisailées et libèrent leur contenu cellulaire à proximité de la membrane. Ce cisaillement accentuerait le colmatage irréversible.

Des ordres de grandeurs d'investissement et de fonctionnement du traitement des eaux de ballastage par microfiltration ont été proposés sur la base de données d'études expérimentales et d'hypothèses économiques.

Deux types de navires ont été choisis pour l'étude technico-économique : un navire de croisière ayant un débit de ballastage de $300 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ avec une durée de ballastage de 11 à 12 h et un méthanier ayant un débit de ballastage de $4\,800 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ avec une durée de ballastage de 6 à 7 h. Ces deux exemples correspondent à deux scénarios de ballastage opposés. A partir des valeurs de flux de perméat déterminées par l'étude des flux critiques, deux installations de microfiltration ont été dimensionnées.

Le poids des deux installations de microfiltration ne semble pas être limitant pour le développement de la microfiltration à bord des navires pour le traitement des eaux de ballast (0,2% du poids de ballastage). Par analogie avec les valeurs d'encombrement au sol des procédés de traitement des eaux de ballast validés ou en cours de validation par l'OMI,

l'encombrement du traitement des eaux de ballastage par microfiltration à bord d'un navire de croisière équivaut à la valeur maximale d'encombrement alors qu'il serait deux fois plus important pour le méthanier. Il est à noter que l'évolution des configurations des modules permettra à l'avenir d'avoir des installations plus compactes.

Le coût d'investissement pour le navire de croisière et le méthanier respectivement sont environ 16 et 56% supérieurs au coût maximal d'investissement pour les procédés validés ou en cours de validation par l'OMI. Le nombre d'installation de prétraitement de l'eau de mer par microfiltration et ultrafiltration avant osmose inverse pour le dessalement de l'eau de mer étant en plein essor, le prix des membranes et des installations devraient diminuer avec l'augmentation de la concurrence.

Le coût de fonctionnement et la consommation énergétique ne semblent donc pas être un frein au développement des procédés membranaires contrairement au coût d'investissement et à l'encombrement de l'installation de microfiltration. La filtration membranaire semble prometteuse pour la problématique de traitement des eaux de ballast notamment pour répondre aux futures normes de rétention totale des microorganismes.

En perspective, le modèle économique pourrait être affiné en prenant en considération l'actualisation, l'impact économique d'un durcissement des normes, et le rapport entre le coût du traitement et des sanctions financières.

Dans cette étude, une eau de mer chargée en microalgues a été reconstituée (reconstitution d'une efflorescence planctonique). L'eau de mer étant soumise à des variations importantes en MES et turbidité (chapitre 1, partie 1.2.2), dans une étude future, une eau de mer à très grand pouvoir colmatant (eau de mer d'estuaire) devra être reconstituée en augmentant la turbidité de l'eau de mer reconstituée et en l'associant à une forte concentration en microalgues afin de mettre en évidence son impact sur la microfiltration.

L'étude de la nature du colmatant et du matériau membranaire permettrait de définir un matériau moins colmatant, induisant alors une plus grande compacité de l'installation. Des technologies analytiques plus adaptées, comme les autopsies membranaires, pourraient être

mises au point afin de décrire de façon plus complète les mécanismes de colmatage et leur relation avec l'hydrophilie ou l'hydrophobicité du matériau.

Des modèles de colmatage en filtration frontale avec rétrolavage pourraient être définis pour anticiper les mécanismes de colmatage lors de la microfiltration de l'eau de mer à ballaster.

Références bibliographiques

A

- AFNOR (1999). "Dosage de la chlorophylle-a et d'un indice phéopigments." Norme Française **NF T 90-117**.
- Ahmed M., Shayya W.H., Hoey D. et Al-Handaly J. (2001). "Brine disposal from reverse osmosis desalination plants in Oman and the United Arab Emirates." *Desalination* **133**(2): 135-147.
- Ahn Y.-H., Shanmugam P., Ryu J.-H. et Jeong J.-C. (2006). "Satellite detection of harmful algal bloom occurrences in Korean waters." *Harmful Algae* **5**(2): 213-231.
- Aimar P.B., P. Maurel, A. (2010). "Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT) - Aspect théoriques : perméabilité et selectivité." *Techniques de l'Ingénieur* **J2790**.
- American Water Works Association (2005). *Microfiltration and ultrafiltration membranes for drinking water*. Denver, USA.
- Aminot A. et Kérouel R. (2004). *Hydrologie des écosystèmes marins ; paramètres et analyses*, IFREMER.

B

- Bacchin P., Aimar P. et Field R.W. (2006). "Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications." *Journal of Membrane Science* **281**(1-2): 42-69.
- Bacchin P., Aimar P. et Sanchez V. (1995). "Model for colloidal fouling of membranes." *AIChE Journal* **41**(2): 368-376.
- Balasubramanian S., Ortego J., Rusch K.A. et Boldor D. (2008). "Efficiency of Artemia Cysts Removal as a Model Invasive Spore Using a Continuous Microwave System with Heat Recovery." *Environmental Science & Technology* **42**(24): 9363-9369.
- Bartels C., Rybar S. et Franks R. (2006). *Integrated Membrane Desalination Systems Potential Benefits of Combined Technology*. Hydranautics. California.
- Belfort, G, Davis, R H., Zydney et A L. (1994). "The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration." *Journal of Membrane Science* **96**.
- Ben-Sasson M., Lin Y., M. et Adin A. (2011). *Electrocoagulation-membrane filtration hybrid system for colloidal fouling mitigation of secondary-effluent*. Kidlington, Royaume-Uni, Elsevier.
- Bernardi Aubry F. et Acri F. (2004). "Phytoplankton seasonality and exchange at the inlets of the Lagoon of Venice (July 2001 - June 2002)." *Journal of Marine Systems* **51**(1-4): 65-76.

- Bessière Y., Abidine N. et Bacchin P. (2005). "Low fouling conditions in dead-end filtration: Evidence for a critical filtered volume and interpretation using critical osmotic pressure." *Journal of Membrane Science* **264**(1-2): 37-47.
- Bolch C.J. et Hallegraef G.M. (1993). "Chemical and physical treatments options to kill toxic dinoflagellate cysts in ships' ballast water." *Journal of Marine Environmental Engineering* **1**(1): 23-29.
- Bolch C.J.S. et de Salas M.F. (2007). "A review of the molecular evidence for ballast water introduction of the toxic dinoflagellates *Gymnodinium catenatum* and the *Alexandrium tamarensis* complex to Australasia." *Harmful Algae* **6**(4): 465-485.
- Boldor D., Balasubramanian S., Purohit S. et Rusch K.A. (2008). "Design and implementation of a continuous microwave heating system for ballast water treatment." *Environmental Science & Technology* **42**: 4121-4127.
- Bolton G., LaCasse D. et Kuriyel R. (2006). "Combined models of membrane fouling: Development and application to microfiltration and ultrafiltration of biological fluids." *Journal of Membrane Science* **277**(1-2): 75-84.
- Bonnelye V., Sanz M.A., Durand J.-P., Plasse L., Guéguen F. et Mazounie P. (2004). "Reverse osmosis on open intake seawater: pre-treatment strategy." *Desalination* **167**: 191-200.
- Bowen W.R., Calvo J.I. et Hernandez A. (1995). "Steps of membrane blocking in flux decline during protein microfiltration." *Journal of Membrane Science* **101**(1-2): 153-165.
- Bowen W.R. et Williams P.M. (2001). "Prediction of the rate of cross flow ultrafiltration of colloids with concentration-dependent diffusion coefficient and viscosity-theory and experiment." *Chemical Engineering Journal* **59**: 3083-3099.
- Boyer A. (2008). Rapport fait au nom de la commission des Affaires étrangères, de la défense et des forces armées sur le projet de loi, adopté par l'Assemblée Nationale, autorisant l'adhésion à la convention internationale pour le contrôle et la gestion des eaux de ballast et sédiments des navires. France, Senat. n°318.
- Brehant A., Bonnelye V. et Perez M. (2002). "Comparison of MF/UF pretreatment with conventional filtration prior to RO membranes for surface seawater desalination." *Desalination* **144**(1-3): 353-360.
- Bu-Rashid K.A. et Czolkoss W. (2007). "Pilot Tests of Multibore UF Membrane at Addur SWRO Desalination Plant, Bahrain." *Desalination* **203**(1-3): 229-242.
- Burkholder J.M., Hallegraef G.M., Melia G., Cohen A., Bowers H.A., Oldach D.W., Parrow M.W., Sullivan M.J., Zimba P.V., Allen E.H., Kinder C.A. et Mallin M.A. (2007). "Phytoplankton and bacterial assemblages in ballast water of U.S. military ships as a function of port of origin, voyage time, and ocean exchange practices." *Harmful Algae* **6**(4): 486-518.

C

- Campbell M.L. (2006). Risk analysis of microalgae Import Health Standard listed marine species. All Oceans Ecology Report. O. Ecology. Melbourne.
- Campbell M.L. (2011). "Assessing biosecurity risk associated with the importation of non-indigenous microalgae." *Environmental Research* **111**(7): 989-998.

- Cangelosi A.A., Mays N.L., Balcer M.D., Reavie E.D., Reid D.M., Sturtevant R. et Gao X. (2007). "The response of zooplankton and phytoplankton from the North American Great Lakes to filtration." *Harmful Algae* **6**(4): 547-566.
- Carlton J.T. (2001). *Introduced species in US coastal waters: environmental impacts of management priorities*. P. O. Commission. Arlington, VA: 28.
- Casana A. (2012). *The future of membranes in seawater desalination*. International Conference on Desalination and Sustainability, Casablanca, Morocco, EDS.
- Castaing J.B. (2011). *Procédés de traitement de l'eau de mer en conchyliculture pour la sauvegarde et le maintien de la qualité des mollusques bivalves*, Université de Nantes. **Thèse de doctorat**: 276.
- Chan R. et Chen V. (2001). "The effects of electrolyte concentration and pH on protein aggregation and deposition: critical flux and constant flux membrane filtration." *Journal of Membrane Science* **185**(2): 177-192.
- Chellam S. et Cogan N.G. (2011). "Colloidal and bacterial fouling during constant flux microfiltration: Comparison of classical blocking laws with a unified model combining pore blocking and EPS secretion." *Journal of Membrane Science* **382**: 148-157.
- Chellam S., Jacangelo J.G. et T. Bonacquisti (1998). "Modeling and experimental verification of pilot-scale hollow fiber, direct flow microfiltration with periodic backwashing." *Environmental Science & Technology* **32**(1): 75-81.
- Cheryan M. (1998). *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*, Lancaster.
- Chesner M. (2003). *Mobile floating water treatment vessel*. United States Patent. C. Engineering. New York. **US 6,613,232 B2**.
- Chiu S.-Y., Kao C.-Y., Tsai M.-T., Ong S.-C., Chen C.-H. et Lin C.-S. (2009). "Lipid accumulation and CO₂ utilization of *Nannochloropsis oculata* in response to CO₂ aeration." *Bioresource Technology* **100**(2): 833-838.
- Cho B.D. et Fane A.G. (2002). "Fouling transients in nominally sub-critical flux operation of a membrane bioreactor." *Journal of Membrane Science* **209**(2): 391-403.
- Cho H.-J. et Matsuoka K. (2001). "Distribution of dinoflagellate cysts in surface sediments from the Yellow Sea and East China Sea." *Marine Micropaleontology* **42**(3-4): 103-123.
- Cho S.H., Ji S.C., Hur S.B., Bae J., Park I.S. et Song Y.C. (2007). "Optimum temperature and salinity conditions for growth of green algae *Chlorella ellipsoidea* and *Nannochloris oculata*." *Fisheries Science* **73**: 1050-1056.
- Chua K.T., Hawlader M.N.A. et Malek A. (2003). "Pretreatment of seawater: Results of pilot trials in Singapore." *Desalination* **159**(3): 225-243.
- CNUCED (2005). *Etude sur les Transports Maritimes*. Conférence des Nations Unies sur le Commerce et le Développement. New York et Genève.
- Codemo G., Awadalia A.A.R., Parker M.J., Banham J., Rybar S. et Edlinger R. (2009). *Hamriyah SWRO Desalination Plant - Largest sea water IMS plant*. IDA World Congress. Atlantis. Dubai, UAE: 18.

- Coelho S., Gamito S. et Pérez-Ruzafa A. (2007). "Trophic state of Foz de Almargem coastal lagoon (Algarve, South Portugal) based on the water quality and the phytoplankton community." *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **71**(1-2): 218-231.
- Cohen R.D. et Probstein R.F. (1986). "Colloidal fouling of reverse osmosis membranes." *Journal of Colloid and Interface Science* **114**(1): 194-207.
- Conseil Général de Loire-Atlantique. (2012). "Les grands équipements du département." Le département en ligne, from http://www.loire-atlantique.fr/jcms/cg_29681/les-grands-equipements-du-departement?hlText=equipements.
- Cuisi S., Youshao W., Song S. et Fengqin Z. (2006). "Dynamic analysis of phytoplankton community characteristics in Daya Bay, China." *Acta Ecologica Sinica* **26**(12): 3948-3958.

D

- D'Costa P.M., Chandrashekar Anil A., Patil J.S., Hegde S., D'Silva M.S. et Chourasia M. (2008). "Dinoflagellates in a mesotrophic, tropical environment influenced by monsoon." *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **77**(1): 77-90.
- D&WR. (2009). "Siemens membranes to pretreat Perth II plant." *Desalination & Water Reuse*, from http://www.desalination.biz/news/news_story.asp?id=5169.
- Dang K., Yin P., Sun P., Xiao J. et Song Y. (2004). Application study of ballast water treatment by electrolysing seawater. Second international Symposium on Ballast Water Treatment. J. Matheickal et S. Raaymakers. London, UK, International Maritime Organisation: 103-110.
- David M. et Gollasch S. (2008). "EU shipping in the dawn of managing the ballast water issue." *Marine Pollution Bulletin* **56**(12): 1966-1972.
- David M., Gollasch S., Cabrini M., Perkovic M., Bosnjak D. et Virgilio D. (2007). "Results from the first ballast water sampling study in the Mediterranean Sea - the Port of Koper study." *Marine Pollution Bulletin* **54**(1): 53-65.
- Defrance L. et Jaffrin M.Y. (1999). "Comparison between filtrations at fixed transmembrane pressure and fixed permeate flux: application to a membrane bioreactor used for wastewater treatment." *Journal of Membrane Science* **152**(2): 203-210.
- Delache X. et Erhard-Cassegrain (2001). *Erika : éléments d'évaluation des dommages. Les données de l'environnement*. Institut Français de l'Environnement: 1-4.
- Doblin M.A. et Dobbs F.C. (2006). "Setting a size-exclusion limit to remove toxic dinoflagellate cysts from ships' ballast water." *Marine Pollution Bulletin* **52**(3): 259-263.
- Dobroski N., Takata L., Scianni C. et Falkner M. (2007). Assessment of the efficacy, availability and environmental impacts of ballast water treatment systems of use in California waters. Marine Facilities Division. California State Legislature.
- Dobroski N.S., C. Takata, L. Falkner, M. (2009). Ballast water treatment technologies for use in California waters. California state lands commission. California, Marine invasive species program.

- Drake J.M. et Lodge D.M. (2004). "Global hot spots of biological invasions: evaluating options for ballast-water management." *Proceedings of the Royal Society of London. Series B: Biological Sciences* **271**(1539): 575-580.
- Drake L., Ruiz G.M., Galil B.S., Mullady T., Friedmann D. et Dobbs F.C. (2002). "Microbial ecology of ballast water during a transoceanic voyage and the effects of open-ocean exchange." *Marine Ecology Progress Series* **233**: 13-20.
- Drake L.A., Doblin M.A. et Dobbs F.C. (2007). "Potential microbial bioinvasions via ships' ballast water, sediment, and biofilm." *Marine Pollution Bulletin* **55**(7-9): 333-341.
- Du G., Son M., Yun M., An S. et Chung I.K. (2009). "Microphytobenthic biomass and species composition in intertidal flats of the Nakdong River estuary, Korea." *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **82**(4): 663-672.

E

- Endresen Ø., Lee Behrens H., Brynstad S., Bjørn Andersen A. et Skjong R. (2004). "Challenges in global ballast water management." *Marine Pollution Bulletin* **48**(7-8): 615-623.
- Endresen Ø. et Sjørgard E. (2003). "Emission from international sea transportation and environmental impact." *Journal of Geophysical Research* **108**(D 17): 4560.
- Espinasse B., Bacchin P. et Aimar P. (2002). "On an experimental method to measure critical flux in ultrafiltration." *Desalination* **146**(1-3): 91-96.

F

- Fau N. (2004) "Mobilité, flux et transport." *Géoconfluence*,
- Field R.W., Wu D., Howell J.A. et Gupta B.B. (1995). "Critical flux concept for microfiltration fouling." *Journal of Membrane Science* **100**(3): 259-272.
- Flagella M.M., Verlaque M., Soria A. et Buia M.C. (2007). "Macroalgal survival in ballast water tanks." *Marine Pollution Bulletin* **54**(9): 1395-1401.
- Foley G., McLoughlin P.F. et Malone D.M. (1995). "Membrane Fouling during Constant Flux Crossflow Microfiltration of Dilute Suspensions of Active Dry Yeast." *Separation Science and Technology* **30**(3): 383-398.
- Foullaron P., Claquin P., L'Helguen S., Huonnic P., Martin-Jézéquel V., Masson A., Longphuir S.N., Pondaven P., Thouzeau G. et Leynaert A. (2007). "Response of a phytoplankton community to increased nutrient inputs: A mesocosm experiment in the Bay of Brest (France)." *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* **351**(1-2): 188-198.
- FranceAgriMer (2011). *Les filières pêche et aquaculture en France. Production Entreprises Echanges Consommation. Les cahiers de FranceAgriMer.*
- Frutos A.R., Bernaola F.J., Buenaventura A., Segovia R. et Salas J. (2009). "Chennai SWDP: Pre-treatment pilot test." *Desalination and Water Treatment* **9**: 287-292.

G

- Gaid K. et Treal Y. (2007). "Le dessalement des eaux par osmose inverse: l'expérience de Véolia Water." *Desalination* **203**(1-3): 1-14.
- Galloway M. et Mahoney J. (2004). "Ultrafiltration for seawater reverse osmosis pretreatment." *Membrane Technology* **2004**(1): 5-8.
- Gameiro C., Cartaxana P. et Brotas V. (2007). "Environmental drivers of phytoplankton distribution and composition in Tagus Estuary, Portugal." *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **75**(1-2): 21-34.
- Gao X. et Song J. (2005). "Phytoplankton distributions and their relationship with the environment in the Changjiang Estuary, China." *Marine Pollution Bulletin* **50**(3): 327-335.
- Gasia-Bruch E., Sehn P., Garcia-Molina V., Markus B., Ofer R. et Mino N. (2011). Field experience with a 20,000 m³/d integrated membrane seawater desalination plant in Cyprus. Presented at EuroMed 2010 — Desalination for Clean Water and Energy: Cooperation among Mediterranean Countries of Europe and MENA Region, Tel Aviv, Israel.
- Gasia E., Busch M., Garcia V., Ballis G., Mariné S. et Rubio P. (2009). New sea water pretreatments for desalination. Séminaire International « Sciences et Technologies à Membranes » STM 9 "Energies Renouvelables pour le Traitement de l'Eau - Opportunités et Défis". Chaire UNESCO SIMEV Montpellier, P. E. R. UNESCO et Association VERSeau Développement. Montpellier, France: 77-83.
- Gavand M.R., McClintock J.B., Amsler C.D., Peters R.W. et Angus R.A. (2007). "Effects of sonication and advanced chemical oxidants on the unicellular green alga *Dunaliella tertiolecta* and cysts, larvae and adults of the brine shrimp *Artemia salina*: A prospective treatment to eradicate invasive organisms from ballast water." *Marine Pollution Bulletin* **54**(11): 1777-1788.
- Gebhart T. (2009). "Repeat UF order in China for inge." *Desalination & Water Reuse*, from http://www.desalination.biz/news/news_story.asp?id=4999.
- Gésan-Guiziu G., Boyaval E. et Daufin G. (1999). "Critical stability conditions in crossflow microfiltration of skimmed milk: transition to irreversible deposition." *Journal of Membrane Science* **158**(1-2): 211-222.
- Gille D. et Czolkoss W. (2005). "Ultrafiltration with multi-bore membranes as seawater pretreatment." *Desalination* **182**(1-3): 301-307.
- Glé C., Del Amo Y., Sautour B., Laborde P. et Chardy P. (2008). "Variability of nutrients and phytoplankton primary production in a shallow macrotidal coastal ecosystem (Arcachon Bay, France)." *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **76**(3): 642-656.
- Glize P. et Le Roch Y. (2007). Pêche et conchyliculture en Loir-Atlantique : enjeux et perspectives. L'espace littorale de la Loire-Atlantique. Conseil de Développement de la Loire-Atlantique.
- Global Water Intelligence (2012). "Desalination plant of the year." *Global Water Intelligence* **13**(2).

- Glucina K., Laîne J.M. et Durand-Bourlier L. (1998). "Assessment of filtration mode for the ultrafiltration membrane process." *Desalination* **118**(1-3): 205-211.
- Gollasch S. (2002). "Ballast water Management in the North-East Atlantic." North Sea Directorate, the Netherlands.
- Gollasch S. (2006). "Overview on introduced aquatic species in European navigational and adjacent waters." *Helgoland Marine Research* **60**: 84-89.
- Gollasch S., David M., Voigt M., Dragsund E., Hewitt C. et Fukuyo Y. (2007). "Critical review of the IMO international convention on the management of ships' ballast water and sediments." *Harmful Algae* **6**(4): 585-600.
- Gollasch S., Macdonald E., Belson S., Botnen H., Christensen J., Hamer J., Houvenaghel G., Jelmert A., Lucas I., Masson D., McCollin T., Olenin S., Persson A., Wallentinus I., Westetn B. et Wittling T. (2002). *Life in Ballast Tanks*.
- Gregg M., Rigby G. et Hallegraeff G.M. (2009). "Review of two decades of progress in the development of management options for reducing or eradicating phytoplankton, zooplankton and bacteria in ship's ballast water." *Aquatic Invasions* **4**(3): 521-565.
- Gregg M.D. et Hallegraeff G.M. (2007). "Efficacy of three commercially available ballast water biocides against vegetative microalgae, dinoflagellate cysts and bacteria." *Harmful Algae* **6**(4): 567-584.
- Gudin C. et Chaumont D. (1991). "Cell fragility - The key problem of microalgae mass production in closed photobioreactors." *Bioresource Technology* **38**: 145-151.
- Guillard et Ryther (1962). "Studies on planktonic diatoms. I. *Cyclotella nana* (Hustedt) and *Detonula confervacea* (Cleve Gran.)." *Can. J. Microbiol.* **8**: 229-239.
- Guillard R.R.L. (1975). "Culture of phytoplankton for feeding marine invertebrates." W. L. Smith and M. H. Chanley, eds. *Culture of Marine Invertebrate Animals*: pp 26-60.
- GWI (2009). "PALL grows its water business." *Global Water Intelligence* **10**(6).
- GWI (2010). "The desalination market returns." *Global Water Intelligence* **11**(7).
- GWI (2012). "2012 Desal awards shortlist named." *GWI Desalination.com* **48**(7).

H

- Hallegraeff G.M. (1998). "Transport of toxic dinoflagellates via ships ballast water: bioeconomic risk assessment and efficacy of possible ballast water management strategies." *Marine Ecology Progress Series* **168**: 297-309.
- Hallegraeff G.M. et Bolch C.J. (1992). "Transport of diatom and dinoflagellate resting spores in ships' ballast water: implications for plankton biogeography and aquaculture." *Journal of Plankton Research* **14**(8): 1067-1084.
- Harvey M., Gilbert M., Gauthier D. et Reid D. (1999). A preliminary assessment of risks for the ballast water-mediated introduction of nonindigenous marine organisms in the Estuary and Gulf of St. Lawrence Canadian technical report of fisheries and aquatic sciences: 66.

- Hayashi H., Nagabuchi N., Saho N., Mizumori T. et Asano K. (2004). "Development of a mobile-type magnetic separator using high-Tc bulk superconductors." *Physica C: Superconductivity* **412-414, Part 1(0)**: 766-770.
- Heijman S.G.J., Kennedy M.D. et van Hek G.J. (2005). "Heterogeneous fouling in dead-end ultrafiltration." *Desalination* **178(1-3)**: 295-301.
- Hermia J. (1982). "Constant pressure blocking filtration laws - application to power-law non-newtonian fluids." *Institution of Chemical Engineers* **60**: 183-187.
- Hess-Erga O.K., Attramadal K.J.K. et Vadstein O. (2008). "Biotic and abiotic particles protect marine heterotrophic bacteria during UV and ozone disinfection." *Aquatic Microbiology* **4**: 147-154.
- Hlavacek M. et Bouchet F. (1993). "Constant flowrate blocking laws and an example of their application to dead-end microfiltration of protein solutions." *Journal of Membrane Science* **82(3)**: 285-295.
- Ho C.-C. et Zydney A.L. (2000). "A Combined Pore Blockage and Cake Filtration Model for Protein Fouling during Microfiltration." *Journal of Colloid and Interface Science* **232(2)**: 389-399.
- Ho C.-C. et Zydney A.L. (2002). "Transmembrane pressure profiles during constant flux microfiltration of bovine serum albumin." *Journal of Membrane Science* **209(2)**: 363-377.
- Honda I., Shimono, Akiya (2007). Process for producing ship ballast water, ship ballast water producing apparatus and use thereof. United States Patent Application Publication, Mitsubishi Rayon CO, LTD, Water re-use promotion center Tokyo.
- Horner R.A., Postel J.R., Halsband-Lenk C., Pierson J.J., Pohnert G. et Wichard T. (2005). "Winter-spring phytoplankton blooms in Dabob Bay, Washington." *Progress In Oceanography* **67(3-4)**: 286-313.
- Howell J.A. (1995). "Sub-critical flux operation of microfiltration." *Journal of Membrane Science* **107(1-2)**: 165-171.
- Hua J. et Hwang W.H. (2012). "Effects of voyage routing on the survival of microbes in ballast water." *Ocean Engineering* **42(0)**: 165-175.
- Huang L., Jian W., Song X., Huang X., Liu S., Qian P., Yin K. et Wu M. (2004). "Species diversity and distribution for phytoplankton of the Pearl River estuary during rainy and dry seasons." *Marine Pollution Bulletin* **49(7-8)**: 588-596.
- Huertas I.E. et Lubian L.M. (1998). "Comparative study of dissolved inorganic carbon utilization and photosynthetic responses in *Nannochloris* (Chlorophyceae) and *Nannochloropsis* (Eustigmatophyceae) species." *Canadian Journal of Botany* **76(6)**: 1104-1108.
- Hyflux. (2008). "Kristal - The ultrafiltration advantage." from <http://www.hyfluxmembranes.com/techlibrary.html>.

I, J

- Institute of Shipping Economics and Logistics (2010). Shipping statistics and market review. Market review analytical focus. ISL Shipping Statistics and Market Review (SSMR). Bremen. **54**.
- Jamaluddin A.T.M., Saeed M.O., Al-Rwaeli A.R., Al-Rasheed R., Al-Amri M.M. et Chida K. (2001). Impact of four different operating trials on performance of a seawater reverse osmosis plant on the red sea coast. Gulf Water Conference. Qatar. **5-2**: 395-411.
- Jaouen P., Vandanjon L. et Quéméneur F. (1999). "The shear stress of microalgal cell suspensions (*Tetraselmis suecica*) in tangential flow filtration systems: the role of pumps." *Bioresource Technology* **68**(2): 149-154.
- Javello J.P. (2004). Le poids du tourisme littoral en Loire-Atlantique. L'espace littoral de la Loire-Atlantique - séance de travail du 5 décembre 2006 Cahier du Conseil de Développement Départemental, Comité d'Expansion Economique de Loire Atlantique. **3**.
- Jelmert A. (1999). Testing the effectiveness of an integrated hydrocyclone/UV treatment system for ballast water treatment. Institute of Marine Research. Autevoll Aquaculture Research Station. Norway.
- Jeong S., Park Y., Lee S., Kim J., Lee K., Lee J. et Chon H.-T. (2011). "Pre-treatment of SWRO pilot plant for desalination using submerged MF membrane process: Trouble shooting and optimization." *Desalination* **279**(1-3): 86-95.
- Jezowska A., Bottino A., Capannelli G., Fabbri C. et Migliorini G. (2009). "Ultrafiltration as direct pre-treatment of seawater: a case study." *Desalination* **245**(13): 723-729.
- Johnsen G., Prezelin B.B. et Jovine R.V.M. (1997). "Fluorescence excitation spectra and light utilization in two red tide dinoflagellates." *Limnol. Oceanography* **42**: 1166-1177.
- Jonsson A.S. et Jonsson B. (1996). "Ultrafiltration of colloidal dispersions—a theoretical model of the concentration polarization phenomena." *Journal of Colloid Interface Sciences* **180**: 504-518.

K

- Kalaydjian R. (2003). Données économiques maritimes françaises.
- Kecili K., Habarou H., Suty H., Croué J.-P. et Pontié M. (2006). "Approche analytique intégrée du colmatage de membranes MF-UF par les matières organiques naturelles (MON). Partie 1 : Caractérisations in situ et modèles de colmatage." *Comptes Rendus Chimie* **9**(9): 1178-1191.
- Kennedy M., Kamanyi J., Salinas S., Lee N., Schippers J. et Amy G. (2008). Water treatment by ultrafiltration and microfiltration. *Advanced Membrane Technology and Applications*. New Jersey, John Wiley.
- Kim S.-H. et Yoon J.-S. (2005). "Optimization of microfiltration for seawater suffering from red-tide contamination." *Desalination* **182**: 315-321.

- Kim Y.M., Kim S.J., Kim Y.S., Lee S., Kim I.S. et Kim J.H. (2009). "Overview of systems engineering approaches for a large-scale seawater desalination plant with a reverse osmosis network." *Desalination* **238**(1-3): 312-332.
- Knops, Frans, Te L. et Rick (2009). Long-term operating experience of Seaguard UF as pretreatment to SWRO in the Mediterranean region. L'Aquila, Italie, Desalination Publications.
- Knops F. et Horvath F. (2009). UF pretreatment for cold seawater RO. *Desalination & Water Reuse*. **19**.
- Knops F., van Hoof S., Futselaar H. et Broens L. (2007). "Economic evaluation of a new ultrafiltration membrane for pretreatment of seawater reverse osmosis." *Desalination* **203**(1-3): 300-306.
- Kovalsky P., Bushell G. et Waite T.D. (2009). "Prediction of transmembrane pressure build-up in constant flux microfiltration of compressible materials in the absence and presence of shear." *Journal of Membrane Science* **344**(1-2): 204-210.
- Krock B., Tillmann U., John U. et Cembella A.D. (2009). "Characterization of azaspiracids in plankton size-fractions and isolation of an azaspiracid-producing dinoflagellate from the North Sea." *Harmful Algae* **8**(2): 254-263.
- Krüger R. (2009). "Efficient ultrafiltration in seawater desalination." from <http://www.filtsep.com/view/714/efficient-ultrafiltration-in-seawater-desalination>.
- Kudela R.M., Ryan J.P., Blakely M.D., Lane J.Q. et Peterson T.D. (2008). "Linking the physiology and ecology of *Cochlodinium* to better understand harmful algal bloom events: A comparative approach." *Harmful Algae* **7**(3): 278-292.

L

- La Carbona S., Viitasalo-Frösen S., Masson D., Sassi J., Pineau S., Lehtiniemi M. et Corroler D. (2010). "Efficacy and environmental acceptability of two ballast water treatment chemicals and an alkylamine based-biocide." *Science of The Total Environment* **409**(2): 247-255.
- Ladner D.A., Vardon D.R. et Clark M.M. (2010). "Effects of shear on microfiltration and ultrafiltration fouling by marine bloom-forming algae." *Journal of Membrane Science* **356**(12): 33-43.
- Le Borgne F. (2011). Développement d'un photobioréacteur solaire intensifié en vue de la production à grande échelle de biomasse microalgale., Université de Nantes. **Thèse de doctorat**: 290.
- Le Grel L. (2011). Evaluation technico-économique - Programme COMSAUMOL. Rapport IFREMER. **29**.
- Lee J.H.W., Hodgkiss I.J., Wong K.T.M. et Lam I.H.Y. (2005). "Real time observations of coastal algal blooms by an early warning system." *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **65**(1-2): 172-190.
- Lehman P.W. (2000). "Phytoplankton biomass, cell diameter, and species composition in low salinity zone of northern San Francisco Bay Estuary." *Estuaries* **23**(2): 216-230.

- Leppäkoski E., Gollasch S. et Olenin S. (2002). Alien species in European waters. Invasive aquatic species of Europe. Distribution, impacts and management. Leppäkoski E. (eds). Netherland, Kluwer Academic Publishers: 1-6.
- Liu D., Sun J., Zou J. et Zhang J. (2005). "Phytoplankton succession during a red tide of *Skeletonema costatum* in Jiaozhou Bay of China." *Marine Pollution Bulletin* **50**(1): 91-94.
- Lloyd's Register (2010). Ballast water treatment technology. Lloyd's Register - Life Matters. London.
- Lorain O., Hersant B., Persin F., Grasmick A., Brunard N. et Espenan J.M. (2007). "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**(1-3): 277-285.
- Loureiro S., Newton A. et Icely J. (2006). "Boundary conditions for the European Water Framework Directive in the Ria Formosa lagoon, Portugal (physico-chemical and phytoplankton quality elements)." *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **67**(3): 382-398.

M

- Maletzko C. et Inchaurredo N. (2009). "Advantages of PESU Membranes for pretreatment for SWRO." *Desalination & Water Reuse* **19**(2): 36-40.
- Marshall A.D., Munro P.A. et Trägårdh G. (1993). "The effect of protein fouling in microfiltration and ultrafiltration on permeate flux, protein retention and selectivity: A literature review." *Desalination* **91**(1): 65-108.
- Martinez L.F., Mahamud M.M., LavÃn A.G. et Bueno J.L. (2012). "Evolution of phytoplankton cultures after ultraviolet light treatment." *Marine Pollution Bulletin* **64**(3): 556-562.
- Massé A., Nguyen H., Legentilhomme P. et Jaouen P. (2011). "Dead-end and tangential ultrafiltration of natural salted water: influence of operating parameters on specific energy consumption." *Journal of Membrane Science* **380**(1-2): 192-198.
- Masson D., Courtois O., Masson N., Stéphane G., Gregory R. et Margat S. (2000). Etude des eaux de ballast de navires faisant escale dans les ports français. Direction de l'Environnement et de l'Aménagement du littoral. Laboratoire de la Tremblade. La Tremblade, IFREMER. **13**.
- McAdam E.J. et Judd S.J. (2008). "Optimisation of dead-end filtration conditions for an immersed anoxic membrane bioreactor." *Journal of Membrane Science* **325**(2): 940-946.
- McCarthy M.D., Hedges J.I. et Benner R. (1993). "The chemical composition of dissolved organic matter in seawater." *Chemical Geology* **107**(3-4): 503-507.
- McCarthy S.A. et Miller A.L. (1994). "Effect of three biocides on Latin American and Gulf Coast strains of toxigenic *Vibrio cholerae*." *Journal of Food Protection* **57**: 865-869.
- McDonogh R.M., Fane A.G. et Fell C.J.D. (1989). "Charge effects in the cross-flow filtration of colloids and particulates." *Journal of Membrane Science* **43**(1): 69-85.

- Medcof J.C. (1975). "Living marine animals in a ship's ballast water." Proceedings of the National Shellfisheries Association.
- Menniti A., Kang S., Elimelech M. et Morgenroth E. (2009). "Influence of shear on the production of extracellular polymeric substances in membrane bioreactors." *Water Research* **43**(17): 4305-4315.
- Miller C.J., Roelke D.L., Davis S.E., Li H.-P. et Gable G. (2008). "The role of inflow magnitude and frequency on plankton communities from the Guadalupe Estuary, Texas, USA: Findings from microcosm experiments." *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **80**(1): 67-73.
- Mimura H., Katakura R. et Ishida H. (2005). "Change of microbial population in a ship's ballast water and sediments on a voyage from Japan to Qatar." *Marine Pollution Bulletin* **50**: 751-757.
- Murrer J. et Rosberg R. (1998). "Desalting of seawater using UF and RO : results of a pilot study." *Desalination* **118**(1-3): 1-4.
- Muylaert K., Sabbe K. et Vyverman W. (2009). "Changes in phytoplankton diversity and community composition along the salinity gradient of the Schelde estuary (Belgium/The Netherlands)." *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **82**(2): 335-340.

N

- Nair V.R. et Ramaiah N. (1998). Zooplankton characteristics of the coastal ecosystem off Bombay, India. IOC Workshop Report: 272.
- National Research Council (1995). *Understanding Marine Biodiversity: A research agenda for the nation*. Washington, National Academy Press.
- National Research Council (1996). *Stemming the tide: Controlling introductions of nonindigenous species by ships'ballast water*. Washington (D.C.) , National Academy Press.
- Norris J.W. (2008). *Final Pilot Study Report - Texas Seawater Desalination Demonstration Project*. Texas, NRS Engineering water solutions.

O

- OMI (2001). *Symposium Proceedings. 1st International Ballast Water Treatment R&D Symposium*, London, Globallast monograph
- OMI (2004). *Convention internationale pour le contrôle et la gestion des eaux de ballast et des sédiments des navires BWM/CONF/36*. OMI.
- OMI (2005). *Procedure for approval of ballast water management system that make use of active substances (G9)*. Annex 4. R. MEPC.126(53). **MEPC 53/24/Add.1**.
- OMI (2011a) "IMO and the environment." IMO's vision is to eliminate all adverse environmental impacts from ships by developing regulations that apply universally to all ships,

- OMI (2011b). List of ballast water management systems that make use of Active Substances which received Basic and Final Approval. International Maritime Organisation. **BWM.2/Circ.34**.
- OTA (1993). Harmful non-indigenous species in the United States. Office of Technology Assessment, United States Congress. Washington.

P

- Pall-corporation (2011). "Pall Aria™ AP Series Packaged Water Treatment Systems." Filtration Separation Solution **WP-300**: 1-12.
- Pankratz T. (2010). AMTA 2010 annual conference & exposition - SWRO pretreatment with MF/UF growing. W. D. Report. Texas - USA. **46**: 6.
- Parsons M.G. et Harkins R.W. (2000). "The Great Lakes ballast technology demonstration project filtration mechanical test program." Marine Technology **37**(3): 129-140.
- Parsons M.G. et Harkins R.W. (2002). "Full-Scale Particle Removal Performance of Three Types of Mechanical Separation Devices for the Primary Treatment of Ballast Water." Marine Technology **39**(4): 211-222.
- Pearce G. (2007a). "The case for MF/UF pretreatment to RO in seawater applications." Desalination **203**: 286-295.
- Pearce G. (2007b). "Introduction to membranes: Manufacturers' comparison: part 1." Filtration & Separation **44**(8): 36-38.
- Pearce G. (2007c). "Introduction to membranes: Manufacturers' comparison: part 2." Filtration & Separation **44**(9): 28-31.
- Pearce G. (2007d). "Introduction to membranes: Manufacturers' comparison: part 3." Filtration & Separation **44**(10): 30-33.
- Pearce G. (2007e). "Introduction to membranes: Membrane selection." Filtration & Separation: 35-37.
- Pearce G. (2007f). "Water and wastewater filtration: Process design." Filtration & Separation **44**(5): 36-38.
- Pearce G. (2010). "SWRO pre-treatment: Cost and sustainability." Filtration & Separation: 36-38.
- Pearce G., Allam J. et Chida K. (2003). Ultrafiltration pre-treatment to RO: Trials at Kindasa Water Services, Jeddah, Saudi Arabia.
- Pearce G., Talo S., Chida K., Basha A. et Gulamhusein A. (2004). "Pretreatment options for large scale SWRO plants: case studies of UF trials at Kindasa, Saudi Arabia, and conventional pretreatment in Spain." Desalination **167**: 175-189.
- Pervov A.G., Andrianov A.P., Efremov R.V., Desyatov A.V. et Baranov A.E. (2003). "A new solution for the Caspian Sea desalination: low-pressure membranes." Desalination **157**(1-3): 377-384.
- Petitjean P., Henin O. et Gruau G. (2004). Dosage du carbone organique dissous dans les eaux douces naturelles. Rennes.

- Petsev D.N. et Denkov N.D. (1993). "Diffusion of charged colloidal particles at low volume fraction: theoretical model and light scattering experiments." *Journal of Colloid and Interface Science* **149**: 329–344.
- Petsev D.N., Starov V.M. et Ivanov I.B. (1993). "Concentrated dispersions of charged colloidal particles: Sedimentation, ultrafiltration and diffusion." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **81**(0): 65-81.
- Polasek V., Talo S. et Sharif T. (2003). "Conversion from hollow fiber to spiral technology in large seawater RO systems-process design and economics." *Desalination* **156**(1-3): 239-247.
- Polymem France. (2012). "Gamme Gigamem®." from <http://www.polymem.fr/francais/produits/modules-uf-mf/gamme-gigamem-r.html>.

Q, R

- Quilez-Badia G., McCollin T., Josefsen K.D., Vourdachas A., Gill M.E., Mesbahi E. et Frid C.L.J. (2008). "On board short-time high temperature heat treatment of ballast water: A field trial under operational conditions." *Marine Pollution Bulletin* **56**(1): 127-135.
- Raffin M., Germain E. et Judd S.J. (2012). "Influence of backwashing, flux and temperature on microfiltration for wastewater reuse." *Separation and Purification Technology* **96**(0): 147-153.
- Ramaiah N. et Ramaiah N. (1998). "Phytoplankton characteristics in a polluted Bombay harbour-Thana-Bassein creek estuarine complex." *Indian Journal of Marine Sciences* **27**: 281-285.
- Redekar P.D. et Wagh A.B. (2000). "Planktonic diatoms of the Zuari estuary, Goa (West coast of India)." *Seaweed Research and Utilisation* **22**(1-2): 107-112.
- Remize, P J., Laroche, J F., Leparc, J, Schrotter et J C. (2009). A pilot-scale comparison between granular media filtration and low-pressure membrane filtration for seawater pretreatment. L'Aquila, Italie, Desalination Publications.
- Rigby G., Hallegraeff G.M. et Taylor A. (2004). "Ballast water heating offers a superior treatment option " *Journal of Marine Environmental Engineering* **7**: 217-230.
- Rigby G. et Taylor A. (1993). Shipping Ballast Water - Heating as a means of destroying potentially harmful marine organisms. Technical Note BHPR/ENV/TN/93/005. Melbourne, Australie, BHP Research Laboratories.
- Rigby G. et Taylor A. (2001). "Ballast water management and treatment options." *Trans IMarE* **113**(3): 79-99.
- Rodier J. (1997). Analyse de l'eau. Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer.
- Rossi N., Jaouen P., Legentilhomme P. et Petit I. (2004). "Harvesting of Cyanobacterium *Arthrospira Platensis* Using Organic Filtration Membranes." *Food and Bioproducts Processing* **82**(3): 244-250.
- Rossignol N., Vandanjon L., Jaouen P. et Quéméneur F. (1999). "Membrane technology for the continuous separation microalgae/culture medium: compared performances of cross-flow microfiltration and ultrafiltration." *Aquacultural Engineering* **20**(3): 191-208.

Ruiz G.M., Miller C.J., Lion K., Steves B., Arnwine A., Collinetti E. et Wells E. (2001). "Status and trends of ballast water management in the United States. First biennial report of the National Ballast Information Clearinghouse." United States Coast Guard.

S

Salinas S., Broens F., Kennedy M., Amy G. et Schippers J. (2012). New developments in fouling indices and applications in seawater reverse osmosis systems. Desalination for the Environment - Clean and Water Energy, Barcelona, Spain.

San Diego regional water quality control board (2009). Carlsbad seawater desalination project. Attachement 10 – Explanation of modification to entrainment minimization technology measures. San Diego. **R-9-2006-0065**.

Sauvet-Goichon B. (2007). "Ashkelon desalination plant -- A successful challenge." *Desalination* **203**(1-3): 75-81.

Schippers J.C. et Verdouw J. (1980). "The modified fouling index, a method of determining the fouling characteristics of water." *Desalination* **32**: 137-148.

Sournia A. (1995). "Red tide and toxic marine phytoplankton of the world ocean: An inquiry into biodiversity " *Harmful Marine Algal Blooms*: 103-112.

Spolaore P. (2005). Optimisation et modélisation de la croissance de microalgues en vue de la validation des performances d'un photobioréacteur pilote. Laboratoire de Génie des Procédés et Matériaux. Châtenay-Malabry, Ecole Centrale des Arts et Manufactures. **Thèse de doctorat**.

State Land Commission (2009). Performance Standards for the Discharge of Ballast Water For Vessels Operating in California Waters Title 2, Division 3, Chapter 1, Article 4.7 California Code of Regulations. California.

Streftaris Z., Papathanassiou (2005). "Globalisation in marine ecosystems: the story of non-indigenous marine species across European seas." *Oceanography and Marine Biology: An Annual Review* **43**: 419-453.

Sun X., Kanani D.M. et Ghosh R. (2008). "Characterization and theoretical analysis of protein fouling of cellulose acetate membrane during constant flux dead-end microfiltration." *Journal of Membrane Science* **320**(1-2): 372-380.

Swanson L. et Perlich T. (2006). Shipboard demonstrations of ballast water treatment to control aquatic invasive species. I. Matson Navigation Company and Ecochlor.

T

Tamelander J., Riddering L., Haag F. et Matheickal J. (2010). Directives pour l'élaboration d'une stratégie nationale de gestion des eaux de ballast (version française). Projet FEM-PNUD-OMI de Partenariats GloBallast. G. Monographie. Londres, RU et UICN, Gland, Suisse.

Tang Z., Butkus M.A. et Xie Y.F. (2006). "Crumb rubber filtration: A potential technology for ballast water treatment." *Marine Environmental Research* **61**(4): 410-423.

- Tansakul C., Laborie S. et Cabassud C. (2011). "Adsorption combined with ultrafiltration to remove organic matter from seawater." *Water Research* **45**(19): 6362-6370.
- Teuler A., Glucina K. et Laine J.M. (1999). "Assessment of UF pretreatment prior RO membranes for seawater desalination." *Desalination* **125**(1-3): 89-96.
- Tiwari L.R. et Nair V.R. (2002). "Plankton biodiversity of Dharamtar creek adjoining Mumbai Harbour." *Proc. The National Seminar on Creeks, Estuaries and Mangroves - Pollution and Conservation*: 92-102.
- Tjallingii F., Schilperoord H., van Niekerk H. et Fielmich M.T. (2001). Global market analysis of ballast water treatment technology. Haskoning Nederland BV environmental management. R. Haskoning. Amsterdam.
- Tsolaki E. et Diamadopoulos E. (2010). "Technologies for ballast water treatment: a review." *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **85**(1): 19-32.

U, V

- Ultra-Flow. (2007). "Ultra-flow industrial applications." from <http://www.ultraflo.com.sg/products.htm>.
- Van de Ven W.J.C., Van't Sant K., Pünt I.G.M., Zwijnenburg A., Kemperman A.J.B., Van der Meer W.G.J. et Wessling M. (2008). "Hollow fiber dead-end ultrafiltration: Axial transport variations during humic acid filtration." *Journal of Membrane Science* **314**(1-2): 112-122.
- Van Hoof S.C.J.M., Hashim A. et Kordes A.J. (1999). "The effect of ultrafiltration as pretreatment to reverse osmosis in wastewater reuse and seawater desalination applications." *Desalination* **124**(1-3): 231-242.
- Van Hoof S.C.J.M., Minnery J.G. et Mack B. (2001). "Dead-end ultrafiltration as alternative pre-treatment to reverse osmosis in seawater desalination: a case study." *Desalination* **139**(1-3): 161-168.
- Van Houtte E., Verbauwhede J., Vanlerberghe F., Demunter S. et Cabooter J. (1998). "Treating different types of raw water with micro- and ultrafiltration for further desalination using reverse osmosis." *Desalination* **117**(1-3): 49-60.
- Vauzelle M. (2008). Rapport fait au nom de ma commission des affaires étrangères sur le projet de loi n° 611, autorisant l'adhésion à la convention internationale pour le contrôle et la gestion des eaux de ballast et sédiments des navires. Présidence de l'Assemblée nationale. France, Assemblée Nationale: 19.
- Verling E., Ruiz G.M., Smith L.D., Galil B., Miller A.W. et Murphy K.R. (2005). "Supply-side invasion ecology: characterizing propagule pressure in coastal ecosystems." *Proc Royal Soc B* **272**: 1249-1256.
- Vial D. et Doussau G. (2003). "The use of microfiltration membranes for seawater pre-treatment prior to reverse osmosis membranes." *Desalination* **153**(1-3): 141-147.
- Vial D., Doussau G. et Galindo R. (2003). "Comparison of three pilot studies using Microza membranes for Mediterranean seawater pretreatment " *Desalination* **156**: 43-50.

- Vigneswaran S., Guo W.S., Smith P. et Ngo H.H. (2006). "Submerged membrane adsorption hybrid system (SMAHS): process control and optimization of operating parameters." *Desalination* **202**: 392-399.
- Villanueva E. (2009). Etude Procédés pour le recyclage des eaux grises de système des buanderies à bord d'un navire de croisière. STX France SA. Saint Nazaire.
- Voutchkov N. (2010a). "Consideration for selection of seawater filtration pretreatment system." *Desalination* **261**: 354-364.
- Voutchkov N. (2010b). Seawater Pretreatment. Bangkok, Thailand.
- Voutchkov N. (2011). "Current trends and challenges." *Filtration & Separation* **5**(2): 4-7.

W

- Wang J. et Wu J. (2009). "Occurrence and potential risks of harmful algal blooms in the East China Sea." *Science of The Total Environment* **407**(13): 4012-4021.
- Wang Z., Qi Y., Chen J., Xu N. et Yang Y. (2006). "Phytoplankton abundance, community structure and nutrients in cultural areas of Daya Bay, South China Sea." *Journal of Marine Systems* **62**(1-2): 85-94.
- Whall C., Cooper D., Archer K., Twigger L., Thurston N., Ockwell D., McIntyre A. et Ritchie A. (2002). Quantification of emissions from ships associated with ship movements between ports in the European Community. Report to the European Commission Entec. Northwich, UK.
- Wu D., Howell J.A. et Field R.W. (1999). "Critical flux measurement for model colloids." *Journal of Membrane Science* **152**(1): 89-98.

X

- Xu J. et Gao C. (2010). "Study of critical flux in ultrafiltration of seawater: New measurement and sub- and super-critical flux operations." *Chemical Engineering Journal* **165**(1): 102-110.
- Xu J., Ruan G., Chu X., Yao Y., Baowei S. et Gao C. (2007). "A pilote study of UF pretreatment without any chemicals for SWRO desalination in China." *Desalination* **207**: 216-226.
- Xu J., Ruan G., Gao X., Pan X., Su B. et Gao C. (2008). "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**(1-3): 179-189.

Y, Z

- Yang Z.B. et Hodgkiss I.J. (2004). "Hong Kong's worst "red tide"--causative factors reflected in a phytoplankton study at Port Shelter station in 1998." *Harmful Algae* **3**(2): 149-161.

Zhang J.D., Liu Y.W., Gao S.M., Li C.Z., Zhang F., Zen H.M. et Ye C.S. (2006). "Pilot testing of outside-in UF pretreatment prior to RO for high turbidity seawater desalination." *Desalination* **189**(1-3): 269-277.

