



HAL
open science

Conception d'une filière intensifiée par membrane pour le dessalement autonome d'eau de mer : étude du prétraitement et de son effet sur le biocolmatage

Mathias Monnot

► To cite this version:

Mathias Monnot. Conception d'une filière intensifiée par membrane pour le dessalement autonome d'eau de mer : étude du prétraitement et de son effet sur le biocolmatage. Génie des procédés. INSA de Toulouse, 2015. Français. NNT : 2015ISAT0040 . tel-01579005

HAL Id: tel-01579005

<https://theses.hal.science/tel-01579005v1>

Submitted on 30 Aug 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA de Toulouse)

Présentée et soutenue par :

Mathias MONNOT

le lundi 14 décembre 2015

Titre :

Conception d'une filière intensifiée par membrane pour le dessalement autonome d'eau de mer : étude du prétraitement et de son effet sur le biocolmatage

École doctorale et discipline ou spécialité :

ED MEGEP : Génie des procédés et de l'Environnement

Unité de recherche :

Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés (LISBP)

Directeur/trice(s) de Thèse :

Pr. Corinne Cabassud

Dr. Stéphanie Laborie

Jury :

Pr. Rémi Lebrun (Université du Québec à Trois-Rivières) - Président du Jury

Pr. Efreim Curcio (Université de Calabre, Italie) - Rapporteur

Pr. Philippe Moulin (Université d'Aix-Marseille 3) - Rapporteur

Dr. Anthony Massé (Université de Nantes) - Examineur

Pr. Corinne Cabassud (INSA Toulouse) - Directrice de thèse

Dr. Stéphanie Laborie (INSA Toulouse) - Directrice de thèse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par : Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA Toulouse)

Spécialité : Génie des Procédés et de l'Environnement

Présentée et soutenue par :

Mathias MONNOT

Le lundi 14 décembre 2015

Titre :

**Conception d'une filière intensifiée par membrane pour le dessalement autonome d'eau de mer :
étude du prétraitement et de son effet sur le biocolmatage.**

JURY

Efrem Curcio Pr. (Univ. Calabria, Italie)

Philippe Moulin Pr. (Univ. Aix-Marseille)

Rémy Lebrun Pr. (Univ. Québec à Trois-Rivières)

Anthony Massé MCF (Univ. Nantes)

Corinne Cabassud Pr. (INSA Toulouse)

Stéphanie Laborie MCF (INSA Toulouse)

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie Civil et Procédés (MEGeP)

Unité de Recherche :

Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés (LISBP)

Directrices de Thèse :

Corinne Cabassud et Stéphanie Laborie

Rapporteurs :

Efrem Curcio et Philippe Moulin

Le dessalement d'eau de mer par osmose inverse (OI) constitue l'une des solutions majeures pour pallier le manque d'eau douce dans les zones côtières. Afin de rendre plus fiable et plus durable cette technologie, la réduction du biocolmatage de membranes d'OI reste un enjeu majeur. L'intérêt est d'autant plus important sur de petites unités de dessalement d'eau de mer destinées à l'alimentation en eau des lieux isolés. Dans ce contexte, ces travaux visent à concevoir une filière intensifiée par membrane destinée à de telles installations autonomes et mobiles. Cette filière a été constituée d'une filtration sur charbon actif en grain (CAG) suivie par ultrafiltration (UF) en tant que prétraitements avant OI pour la réduction de son biocolmatage. D'abord à l'échelle laboratoire, la réalisation des cinétiques et isothermes d'adsorption de différents CAGs a permis de sélectionner un CAG présentant les meilleures performances d'adsorption du carbone organique dissous (COD) présent dans l'eau de mer afin de réduire la quantité de nutriments pour les microorganismes. La mise en œuvre d'un pilote de lit fixe de CAG avec le CAG choisi a démontré sur le court terme que la concentration en COD d'eaux de mer réelles était grandement réduite et que toutes les fractions du COD étaient adsorbées. L'UF de l'eau après filtre CAG à l'échelle laboratoire a révélé que l'UF était moins sujette au colmatage qu'avec de l'eau brute. Ce couplage de procédés a ensuite été mis en place sur un prototype de dessalement par OI containerisé et alimenté en continu. La filtration sur CAG a permis l'élimination du COD par adsorption puis biodégradation. L'UF a ensuite éliminé particules et microorganismes. Les performances de l'OI sur le long terme ont été stables en matière de taux de rejet, flux de perméat et pertes de charge. De tels résultats ont été attribués à l'efficacité du prétraitement à réduire le potentiel de colmatage de l'eau de mer. Un taux de conversion de plus de 50% a aussi été fixé réduisant considérablement la consommation énergétique de l'installation.

Mots-clés : dessalement, eau de mer, membrane, biocolmatage, prétraitement, intensification

Abstract

Seawater reverse osmosis (RO) desalination appears to be one of the solutions to fresh water scarcity in coastal regions. In order to make the process more efficient, more reliable and more sustainable, the reduction of RO membrane biofouling remains a major scientific issue. The interest to solve this issue is especially important for small-scale seawater desalination plants powered by photovoltaic energy aimed at supplying water to remote regions. In this context, this work aimed at designing a membrane-based intensified process for these small stand-alone and mobile installations. This process was composed by a granular activated carbon (GAC) filtration followed by ultrafiltration (UF) as a pretreatment to RO for the reduction of its biofouling. First at lab-scale, adsorption kinetics and isotherms of six different GACs enabled to select the GAC with the best marine dissolved organic carbon (DOC) adsorption performance. This reduced the quantity of nutrients available for microorganisms. A semi-industrial fixed-bed GAC filter operated with the selected GAC showed on short-term that DOC concentration in real seawater was highly reduced and that all DOC fractions were adsorbed. The UF of GAC-pretreated seawater at lab-scale revealed that UF was less subject to fouling than with raw seawater. This combination of processes was then set up on a containerized RO desalination prototype continuously fed with seawater. The RO performance obtained over several weeks were stable in terms of rejection rate, permeate flux and pressure drop. Such results were attributed to the efficiency of the pretreatments to reduce the fouling potential of seawater. A recovery rate of over 50% has also been fixed which significantly reduced the energy consumption.

Keywords: desalination, seawater, membrane, biofouling, pretreatment, intensification

Liste des communications

Articles parus dans journal international avec comité de lecture

Monnot M., Laborie S., Cabassud C., 2016. Activated carbon selection for the adsorption of marine DOC and analysis of DOC fractionation. *Desalination and Water Treatment*, 1-15. doi: 10.1080/19443994.2016.1156584

Monnot, M., Laborie, S., Cabassud, C., 2016. Granular activated carbon filtration plus ultrafiltration as a pretreatment to seawater desalination lines: Impact on water quality and UF fouling. *Desalination* 383, 1–11. doi:10.1016/j.desal.2015.12.010

Communications avec actes dans congrès international

Mathias Monnot, Hòa Thi Khánh Nguyễn, Christine Lafforgue, Stéphanie Laborie, Corinne Cabassud (2016), On site testing of a community-scale seawater RO pilot plant: lessons learnt to prevent biofouling, 12th World Filtration Congress, 11-15 avril 2016, Taipei – Taiwan (oral sur résumé et texte complet)

Mathias Monnot, Stéphanie Laborie, Corinne Cabassud (2016), Granular activated carbon (GAC) filter as a pretreatment in seawater desalination routes: from the choice of the GAC to on-site testing of filtration performances, 12th World Filtration Congress, 11-15 avril 2016, Taipei – Taiwan (oral sur résumé et texte complet)

Mathias Monnot, Stéphanie Laborie, Corinne Cabassud (2015), Long-term efficiency of an intensified seawater membrane desalination lines, EPIC5, 27 septembre-1^{er} octobre 2015, Nice – France (oral)

Mathias Monnot, Stéphanie Laborie, Corinne Cabassud (2014), Study of long-term efficiency of a process coupling GAC filtration + ultrafiltration and SWRO, 4th IWA Regional Conference on Membrane Technology, 3-6 décembre 2014, Ho Chi Minh City – Vietnam (oral)

Mathias Monnot, Stéphanie Laborie, Corinne Cabassud (2014), GAC filtration before ultrafiltration as a combined pretreatment to SWRO: capability of NOM retention and impact on UF fouling, 4th IWA Regional Conference on Membrane Technology, 3-6 décembre 2014, Ho Chi Minh City – Vietnam (oral)

Mathias Monnot, Stéphanie Laborie, Corinne Cabassud (2014), Granular activated carbon filtration as a pretreatment to ultrafiltration for seawater desalination, EDS Conference on Desalination for the Environment, 11-15 mai 2014, Limassol – Cyprus (oral sur résumé et texte complet)

Mathias Monnot, Stéphanie Laborie, Corinne Cabassud (2014), Prétraitement par adsorption sur charbon actif avant dessalement d'eau de mer par osmose inverse, 9^{ème} Congrès Francophone de Génie des Procédés, 28-30 avril 2014, Agadir – Maroc (oral sur résumé et texte complet)

Mathias Monnot, Chatkaew Tansakul, Stéphanie Laborie, Corinne Cabassud (2013), Adsorption combined with ultrafiltration as a pretreatment to seawater reverse osmosis, EWM 2013: Engineering with membranes : towards a sustainable future, 3-7 septembre 2013, Oléron - France (poster)

Remerciements

Remerciements

Ce manuscrit représente l'aboutissement d'un travail de thèse d'un peu plus de trois ans au sein du Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse. Il n'aurait pas pu voir le jour sans l'aide, à un moment ou à un autre, de nombreuses personnes à mes côtés.

Tout d'abord, un très grand merci à Corinne et Stéphanie pour la confiance et l'autonomie que vous m'avez accordées, votre encadrement indispensable et vos corrections essentielles apportées à ce manuscrit.

À Corinne pour m'avoir permis de partager nos recherches en congrès aux quatre coins du monde à l'île d'Oléron (France), Agadir (Maroc), Limassol (Chypre), Ho Chi Minh Ville (Vietnam), Nice (France) et Taipei (Taiwan). C'est dans ces lieux que nos échanges ont été les plus riches. Merci pour ton point de vue éclairé sur toutes les questions que l'on se posait et merci pour ton humanité.

À Stéphanie pour ta disponibilité et ta réactivité, pour tes conseils avisés sur la construction du prototype, le déroulement des expériences, la rédaction de ma première publication. Merci aussi pour tes encouragements nourris au démarrage du pilote et tout au long de la thèse. Merci pour ta présence et ta bonne humeur, en fait, rassurante.

Ce projet de thèse n'aurait pas pu exister sans l'aide financière de notre partenaire industriel : Hyséo dirigé par M. Colléoni. Je le remercie donc vivement et espère que notre contribution au projet permettra le développement commercial escompté. Merci également à Mathieu qui a suivi le projet dans sa première phase et a permis de faire sortir de terre le prototype puis à Rémi qui a permis d'installer le prototype sur site à Salses-le Château. Merci à eux, également anciens ingénieurs INSA GPE, je leur souhaite tout le meilleur pour la suite.

Je remercie aussi tous les membres du jury lors de la soutenance du 14 décembre 2015 pour leur bienveillance à mon égard et leur contribution enrichissante à la discussion scientifique qui s'en est suivie. Merci donc à Pr. Philippe Moulin et Pr. Efreem Curcio pour leurs rapports qui ont permis d'améliorer encore un peu plus le manuscrit mais aussi à Pr. Rémi Lebrun d'avoir présidé le jury et à Dr. Anthony Massé pour ses commentaires importants.

Le cœur de la thèse a été le dimensionnement, la commande, la construction et l'exploitation du prototype containerisé de dessalement d'eau de mer. Dans la phase de construction, l'électricité et l'automatisme du procédé ont été gérés par l'entreprise Paganin et en particulier par Erick et Florian, deux hommes passionnés par leur métier avec qui j'ai pris grand plaisir à travailler de longues heures à l'ombre du container. Je les remercie pour leur contribution, leur professionnalisme et leur disponibilité.

Lors de l'exploitation du prototype, installé sur le site d'un élevage de poissons : « Les poissons du soleil » à Salses-le-Château, j'ai eu l'occasion d'échanger avec d'autres passionnés de leur métier tels que Romain ou Gaël, toujours prêts à me dépanner en cas de problème. Merci à vous et merci à tous les autres dont je ne connais pas les noms. Merci aussi aux restaurateurs de Salses-le-Château et alentours (Restaurant du Fort de Salses, La Loge, Le Moulin de Fitou) qui m'ont permis quelques bouffées d'oxygène entre inondations, fuites, pannes, casses, beugs et j'en passe...

Cette thèse n'aurait pas pu aboutir sans l'aide inconditionnelle de nos techniciens et assistants ingénieurs. Merci à Bernard pour tous tes conseils sur les pilotes utilisés au cours de cette thèse, pour ta disponibilité, pour ton accompagnement et bien d'autres... Sans toi, nous sommes perdus ! Au cours de la thèse, Manon est venu rejoindre les rangs et ainsi apporter aussi sa pierre à l'édifice de cette thèse. Merci pour ton sourire, ta disponibilité, ton aide, ta contribution à la rédaction du manuel d'utilisateur... Tu connais le fonctionnement du prototype quasiment aussi bien que moi ! Je pense que je vous dois bien, à tous les deux, encore un bon repas au Moulin de Fitou !

Merci aussi à Aurore et Nathalie pour votre aide aux techniques analytiques indispensables au bon déroulement de ce projet. Merci aussi pour votre bonne humeur et vos encouragements, toujours appréciables, tout au long de cette période de thèse.

Plus largement, je tenais aussi à remercier l'ensemble des enseignants-chercheurs de l'équipe pour leur accueil, leur sympathie et leur aide à l'enseignement : Christelle, Aras, Stéphane, Jean-Noël, Jean-Stéphane... Un merci particulier à Maria pour son écoute et ses attentions à mon égard lorsqu'elle était encore Directrice du département ; à Dominique notre voisine pour ses conseils et son point de vue sur la vie et à Ligia pour sa contribution aux manipulations sur l'adsorption. Je remercie les ingénieurs et enseignants-chercheurs de l'équipe colocataire du Hall GPE : José, Pascal, Gilles, Nicolas et aussi en particulier Christine pour son aide précieuse sur les cultures bactériennes.

D'autres personnes essentielles au bon déroulement de ce projet de thèse incluent mes trois stagiaires : Anthony, Germán et Hòa. Un énorme merci à vous pour votre contribution aux analyses, aux expériences, au modèle numérique... J'espère que vous aurez tous l'avenir dont vous rêvez en passant par la thèse ou pas.

Je me dois maintenant de remercier tous les autres stagiaires, ingénieurs, doctorants et postdoctorants qui ont contribué largement à la bonne humeur au laboratoire et qui ont su me prêter une oreille attentive à un moment ou à un autre. Je commence par les « anciens » qui ont été mes modèles : Patrick, Yoan, Alexandre mais aussi les personnes de mon premier bureau B2 : Manel, Aurélien, Chengcheng, Marie. Merci aussi à Nour, Robin, David B, Daniel,

Aurélie, Loïc, Lucia, Lucas et à la relève doctorale toute fraîche : David L, Elsa, Angélica, Naila, Noémie, Paul, QiuMing, Maxime, Mathilde. Je me souviens de nos afterworks au Dubliners, de nos soirées poker-pizza, de nos mots-fléchés à la cafétéria et bien d'autres encore... Je vous souhaite bon courage pour la suite ! Je n'oublie pas non plus notre chargée de communication, Christelle, pour ses histoires croustillantes, sa bonne humeur, son aide précieuse dans l'organisation des journées des doctorants...

Enfin, un grand merci au bureau B4, les Melting-Potes : Ana et Allan qui ont été présents pendant les épreuves de la thèse, qui sont toujours de bonne humeur, qui m'ont fait aimer le Brésil, *obrigado os amigos* ; et Claire qui a toujours été là, qui a vécu (quasiment) les mêmes plaisirs et déboires de la thèse, et qui est devenue... une amie.

Mon parcours à l'INSA m'a permis aussi d'être l'un des pères fondateurs d'IDRA (Insaïens Doctorants Rassemblés en Association), si tu es doctorant et que l'association existe, inscris-toi ! Merci aux autres parents de l'association : Adèle, Céline et Willy avec qui nous avons construit un bel esprit et qui, nous l'espérons, perdurera. Merci à vous pour tous nos échanges et merci à ceux qui ont repris l'association : Florian et Benoît notamment.

Plus personnellement maintenant, d'autres personnes subissent la thèse ou nous permettent de la surmonter, je pense à mes amis et je les remercie :

- les Gros de l'INSA : Pauline, Caroline, Maureen, Mylène, Hubert pour vos encouragements et nos souvenirs d'étudiants partagés ;
- les Grothas : Charlotte, Pauline, Damien pour nos discussions profondes et vos messages de soutien ;
- Manon et mon filleul Mylo pour leur présence ;
- Léa, Manon et les Laurents qui ont contribué à ma soupape de détente en partageant ma passion, la danse sportive ;
- Inès et ses parents : Patou et Pascal ;
- Vincent, Loïc...

Qu'y-a-t'il de plus important dans la vie que la Famille ? Rien ! Même si ça ne se voit pas toujours, vous comptez énormément pour moi et avez été d'une aide précieuse pendant cette thèse. Merci à papy et mamie, à mes tatas, à mes cousins mais surtout à ma sœur Mathilde et à mes parents qui m'ont toujours apporté leur soutien et leur amour. Un grand merci à vous tous, je vous aime.

Enfin, un énorme merci à celui qui a vécu les hauts et les bas de la thèse de très près, à celui qui a découvert l'empotage dans le container, à celui qui a su m'épauler au quotidien, à celui qui a su me supporter aussi, à celui qui a relu la thèse et créé la nomenclature, à celui que j'aime et qui partage ma vie. Merci Maximilien.

Table des Matières

Table des matières

I.	État de l'art	9
I.1.	Composition de l'eau de mer	10
I.1.1.	Composition minérale	10
I.1.1.1.	<i>Concentrations en sels des différents océans et mers</i>	10
I.1.1.2.	<i>Autres éléments minéraux présents dans l'eau de mer</i>	11
I.1.2.	Composition organique	13
I.1.2.1.	<i>Substances humiques</i>	14
I.1.2.2.	<i>Carbone organique dissous</i>	15
I.1.2.3.	<i>Fluorophores</i>	16
I.1.2.4.	<i>Matières organiques particulaires et particules transparentes d'exopolymères (PTE)</i>	17
I.1.3.	Normes de potabilité sur les principaux éléments d'une eau	19
I.2.	Le dessalement par osmose inverse	21
I.2.1.	Principe de l'osmose inverse, transfert de matière et colmatage	21
I.2.1.1.	<i>Pression osmotique et définition de l'osmose inverse</i>	21
I.2.1.2.	<i>Mécanisme de transfert et polarisation de concentration</i>	22
I.2.1.3.	<i>Paramètres de fonctionnement en osmose inverse</i>	24
I.2.2.	Colmatage des membranes d'osmose inverse	25
I.2.2.1.	<i>Les différents types de colmatage et leurs conséquences sur la filière d'OI</i>	25
I.2.2.2.	<i>Formation du biocolmatage</i>	26
I.2.2.3.	<i>Détection du biocolmatage</i>	28
I.2.2.4.	<i>Stratégies de lutte contre le biocolmatage</i>	29
I.3.	La maîtrise du colmatage des membranes d'osmose inverse : la filière de prétraitement 31	
I.3.1.	Les filières conventionnelles de prétraitement	31
I.3.2.	Les filières de prétraitement intégrant un procédé membranaire	34
I.3.2.1.	<i>Etat de développement des filières intégrant l'UF ou la MF</i>	34
I.3.2.2.	<i>Nouvelles filières couplant coagulation ou adsorption</i>	40
I.3.2.3.	<i>Revue des études utilisant des filtres à milieu granulaire adsorbant (charbon actif en grain, anthracite) seuls ou avant UF en eau de mer</i>	45
I.3.2.4.	<i>Généralités sur l'adsorption</i>	48
I.4.	Installations d'osmose inverse de petites capacités alimentées par énergie photovoltaïque	57
I.4.1.1.	<i>Consommation énergétique en osmose inverse</i>	57
I.4.1.2.	<i>Alimentation des installations d'OI par énergies renouvelables</i>	58
I.4.1.3.	<i>Etat du développement des installations couplant OI et énergie photovoltaïque (PV) et améliorations nécessaires</i>	59
I.5.	Conclusion	62
II.	Matériels et méthodes	67
II.1.	Caractéristiques des eaux de mer	69
II.2.	Essais d'adsorption sur charbon actif en grain	71

II.2.1.	Charbons actifs en grain (CAG).....	71
II.2.2.	Mesure du zéro-pH.....	71
II.2.3.	Cinétique d'adsorption du COD d'une eau de mer	72
II.2.4.	Isothermes d'adsorption du COD d'une eau de mer	73
II.2.5.	Essais d'adsorption en lit fixe en colonne semi-industrielle	74
II.3.	Ultrafiltration frontale à l'échelle laboratoire	75
II.3.1.	Membranes et dispositif de laboratoire	75
II.3.2.	Mesure de la perméabilité à l'eau pure	77
II.3.3.	Détermination de la perméabilité pour des eaux de mer et filtrations à PTM constante	78
II.3.4.	Détermination de la vitesse de colmatage par paliers de pression	80
II.4.	Méthodes analytiques	81
II.4.1.	Analyse des particules et colloïdes.....	81
II.4.1.1.	<i>Turbidité</i>	81
II.4.1.2.	<i>Distribution de taille de particules</i>	82
II.4.1.3.	<i>Indice de colmatage Silt Density Index (SDI)</i>	82
II.4.2.	Analyse des matières organiques dissoutes (MODs)	83
II.4.2.1.	<i>Mesure du carbone organique et inorganique</i>	83
II.4.2.2.	<i>Chromatographie d'exclusion stérique avec détection de carbone et azote organique (LC-OCD-UVD-OND)</i>	84
II.4.2.3.	<i>Spectrophotométrie UV</i>	85
II.4.2.4.	<i>Matrices de fluorescence</i>	85
II.4.3.	Analyse des bactéries et de leur activité.....	87
II.4.3.1.	<i>Comptage bactérien</i>	87
II.4.3.2.	<i>Mesure de la concentration en dioxygène dissous</i>	88
II.4.4.	Analyse du pH et des minéraux (ions).....	89
II.4.4.1.	<i>pH</i>	89
II.4.4.2.	<i>Conductivité</i>	89
II.4.4.3.	<i>Chromatographie ionique</i>	90
II.5.	Développement d'un modèle de simulation des performances d'une unité d'osmose inverse	92
II.5.1.	Transfert de matière à travers la membrane d'OI	93
II.5.2.	Hydrodynamique et géométrie considérée	95
II.5.3.	Données pour le calcul des perméabilités initiales et préconisations des fabricants. 97	
II.5.4.	Consommation énergétique	98
II.5.5.	Algorithme du modèle et fonctions utilisées	98
II.5.6.	Première validation du modèle de simulation par comparaison avec les résultats d'un logiciel commercial	101
III.	Choix d'un CAG pour l'adsorption de COD de l'eau de mer et analyse des différentes fractions du COD éliminées par un filtre CAG en lit fixe à l'échelle pilote	105
III.1.	Introduction (en français)	105
III.2.	Extrait de l'article: Activated carbon selection for the adsorption of marine DOC and analysis of DOC fractionation.....	107
III.2.1.	Comparison of the different GACs	107

III.2.1.1.	<i>pH of the point of zero charge</i>	107
III.2.1.2.	<i>Kinetic experiments in batch mode</i>	108
III.2.1.3.	<i>Adsorption isotherms</i>	110
III.2.1.4.	<i>Effect of pore volume and specific surface area on DOC adsorption</i>	112
III.2.1.5.	<i>Selection of the best GAC for filtration application</i>	113
III.2.2.	Evaluation of the performance of a semi-industrial scale fixed bed with the selected GAC: impact on water quality.....	114
III.2.2.1.	<i>Organics removal rate</i>	114
III.2.2.2.	<i>Impact on pH and conductivity</i>	115
III.2.2.3.	<i>Retention of particles and its impact on GAC fouling</i>	116
III.2.2.4.	<i>Impact on DOC fractionation</i>	116
III.2.3.	Conclusions.....	118
IV.	Filtration sur CAG suivie par UF en tant que prétraitement couplé avant OI : impact sur la qualité de l'eau et le colmatage de l'UF à l'échelle laboratoire.....	121
IV.1.	Introduction (en français)	121
IV.2.	Extrait de l'article: Granular activated carbon filtration plus ultrafiltration as a pretreatment to seawater desalination lines: impact on water quality and UF fouling	123
IV.2.1.	GAC adsorption effect on water quality.....	123
IV.2.2.	UF characterization: membrane fouling and effect on water quality.....	126
IV.2.2.1.	<i>Impact of SW quality and of GAC filtration</i>	126
IV.2.2.2.	<i>Impact of TMP</i>	130
IV.2.2.3.	<i>Impact of the UF membrane Molecular Weight Cut Off (MWCO)</i>	132
IV.2.3.	Conclusions.....	135
V.	Dimensionnement d'une petite installation intensifiée et autonome de dessalement d'eau de mer par OI (échelle semi-industrielle).....	139
V.1.	Réflexions préliminaires pour le dimensionnement de l'unité de dessalement à partir de l'estimation des coûts d'investissement.....	140
V.2.	Choix de la configuration des modules d'OI de la petite unité de dessalement par osmose inverse à l'aide du modèle de simulation	142
V.3.	Choix et dimensionnement des équipements	145
V.3.1.	Circuit haute pression d'osmose inverse	146
V.3.1.1.	<i>Modules d'osmose inverse</i>	146
V.3.1.2.	<i>Pompes</i>	147
V.3.1.3.	<i>Reminéralisation</i>	149
V.3.2.	Prétraitements	149
V.3.2.1.	<i>Ultrafiltration</i>	149
V.3.2.2.	<i>Lit de charbon actif</i>	153
V.3.3.	Lavages chimiques des membranes.....	155
V.3.4.	Cuves	156
V.3.5.	Capteurs de mesure	156
V.3.6.	Prélèvements.....	156
V.3.7.	Diamètre des canalisations	156
V.3.8.	Alimentation électrique	158

V.4.	Description du container et flowsheet	158
V.5.	Automatisation et enregistrement des données.....	160
V.6.	Déroulement des travaux et des études.....	161
VI.	Etude des performances d'une installation de dessalement d'eau de mer semi-industrielle par OI prétraitee par le couplage CAG + UF	167
VI.1.	Performances de l'OI	168
VI.1.1.	Taux de conversion et flux	168
VI.1.2.	Consommation énergétique	172
VI.1.3.	Facteur de polarisation de concentration.....	174
VI.1.4.	Analyse de la perte de charge côté concentrats et de l'activité biologique	176
VI.1.5.	Analyse du taux de rejet global et par ion	179
VI.1.6.	Analyse de la qualité du perméat d'osmose inverse	181
VI.2.	Performances de la filière de prétraitements avant OI	186
VI.2.1.	Performances du préfiltre à disques et du filtre CAG	187
VI.2.1.1.	<i>Perte de charge et rétrolavages</i>	187
VI.2.1.2.	<i>Influence du filtre CAG sur la qualité de l'eau</i>	189
VI.2.1.2.1.	Particules et colloïdes.....	189
VI.2.1.2.2.	Matières organiques dissoutes et activité biologique.....	193
VI.2.1.2.3.	Vitesses de colmatage de membranes d'UF.....	203
VI.2.2.	Performances de l'UF	206
VI.2.2.2.	<i>Analyse du colmatage de l'UF et flux net produit</i>	206
VI.2.2.3.	<i>Rétention des particules et colloïdes</i>	210
VI.2.2.4.	<i>Rétention des MODs</i>	212
VI.2.2.5.	<i>Analyse de la présence bactérienne</i>	217
VI.2.2.6.	<i>Variation du pH</i>	219
VI.3.	Consommation en produits chimiques, retour d'expérience et propositions d'amélioration de l'installation pour un éventuel développement commercial	221
VI.3.1.	Consommation en produits chimiques	221
VI.3.2.	Retour d'expériences et propositions d'amélioration de l'installation pour un éventuel développement commercial.....	222
VI.4.	Conclusions	223
	Conclusion Générale.....	227
	Annexe 1 : Bref état de l'art sur la reminéralisation et l'élimination du bore	233
	Annexe 2 : Hypothèses et détails des estimations pour les coûts d'investissement hors taxes de la filière de dessalement.	235
	Annexe 3 : Liste et références des équipements de l'installation de dessalement	243
	Références bibliographiques	247

Table des Figures

Table des figures

Figure I-1 : Thèmes traités dans ce chapitre	9
Figure I-2 : Diagramme de dissociation de l'acide borique en ion borate (Withers, 2005)	12
Figure I-3 : Schéma du principe des phénomènes d'osmose directe et d'OI.....	21
Figure I-4 : Représentation graphique du modèle du film avec polarisation de concentration	23
Figure I-5 : Schéma d'un module spiralé d'OI (Desclaux et Remigy, 2012).....	24
Figure I-6 : Illustration de la phase d'initiation du biofilm par les éventuels responsables : (a) biopolymères colloïdaux, (b) PTE et autres nutriments et (c) protobiofilm (PTE en suspension avec colonisation et émanation microbienne extensive). Les bactéries peuvent s'attacher (d) de façon réversible sur les surfaces propres ou (e) de façon irréversible sur des surfaces déjà colonisées. Lorsque les nutriments ne sont pas limités dans l'eau, (f) une couverture continue par un biofilm mature peut se développer en une courte période de temps (de quelques minutes à quelques heures). (Villacorte et al., 2015b).....	28
Figure I-7 : Exemple de filière de prétraitement conventionnel rencontrée en OI	31
Figure I-8 : Exemple de filière de prétraitement par UF avant OI.....	37
Figure I-9 : Allures typiques des différentes isothermes d'adsorption (McCabe et al., 2005)	51
Figure I-10 : Schéma du phénomène d'adsorption à l'intérieur d'un grain d'adsorbant bi-disperse...	53
Figure I-11 : Représentation schématique des différents transferts de matières internes macroporeux	53
Figure I-12 : Courbe de percée d'adsorption dans un lit fixe (Sun et Meunier, 2003).....	56
Figure I-13 : Sources d'énergie renouvelable pour le dessalement (Tzen et Morris, 2003)	58
Figure I-14 : Répartition des techniques de dessalement couplées à l'énergie solaire indirecte parmi les installations présentes dans le monde (Ali et al., 2011)	59
Figure I-15 : Filière de dessalement intensifiée proposée à l'étude dans cette thèse.....	63
Figure II-16 : Stratégie et méthodes développées dans ces travaux de thèse.....	68
Figure II-17 : Photo satellite du site et des canaux d'arrivée d'eau SW2.....	70
Figure II-18 : Résolution graphique pour déterminer le zéro-pH.....	72
Figure II-19 : Schéma de principe du pilote d'adsorption	74
Figure II-20 : Photos de la colonne d'adsorption (vide) et des vannes de réglage	75
Figure II-21 : Schéma du montage de l'installation d'ultrafiltration (Tansakul, 2009).....	76
Figure II-22 : Photo du montage de l'installation d'ultrafiltration	77
Figure II-23 : Explication de la mesure de la vitesse de colmatage d'une membrane PES de 50 kDa: (a) Flux en fonction de la PTM et du temps puis (b) Vitesse de colmatage correspondante.....	81
Figure II-24 : Schéma du circuit de chromatographie en phase liquide avec détecteurs de carbone, d'UV et d'azote (Huber et al., 2011).....	85
Figure II-25 : Schéma du principe de fonctionnement d'un spectrofluorimètre (Zhao, 2011).....	86
Figure II-26 : Courbes d'étalonnage à 25°C de la salinité NaCl en fonction de la conductivité : (a) pour des conductivités entre 5 et 80 mS.cm ⁻¹ et (b) pour des conductivités entre 0 et 5 mS.cm ⁻¹	90
Figure II-27 : Schéma de la géométrie d'un module d'OI considérée	96
Figure II-28 : Organigramme simplifié du modèle.....	99
Figure II-29 : Organigramme du modèle (en anglais).....	102

Figure III-30 : DOC removal efficiency in seawater versus time for different GACs at 7 g.L ⁻¹ , 20°C, 15 rpm	108
Figure III-31 : DOC adsorption capacities in SW as a function of time for different GACs obtained by Ho and McKay model from experimental data	110
Figure III-32 : Adsorption isotherms of the different GACs after at least 48h, around 20°C, 15 rpm.	110
Figure III-33 : Adsorption isotherms obtained by Freundlich model from experimental data	112
Figure III-34 : DOC adsorption capacity per (a) unit surface area or (b) unit pore volume versus equilibrium concentration for the different GACs	112
Figure III-35 : (a) DOC concentration and (b) UV absorbance at 254 nm as a function of time in the GAC bed at different heights	115
Figure III-36 : Headloss in the GAC bed	116
Figure III-37 : (a) LC-OCD analysis chromatogram, (b) DOC fraction proportions and (c) LC-UVD analysis chromatogram comparison between feed seawater and GAC filtrate taken in the last 120 min	117
Figure IV-38 : Synthèse des problématiques auxquelles répondra le chapitre IV	121
Figure IV-39 : (a) DOC concentrations versus time at the inlet and outlet of the GAC fixed bed for SW1 and SW2 and (b) LC-OCD chromatogram analysis for raw and GAC-pretreated SW- samples taken in the last 120 minutes	124
Figure IV-40 : Impact of GAC filtration on the variation of normalised permeability during UF as a function of filtrated volume for (a) SW1 and (b) SW2 (200 kDa - 0.7 bar)	126
Figure IV-41 : Fraction results of LC-OCD analysis of SW2	128
Figure IV-42 : Membrane and fouling resistances for SW1 and SW2 (200 kDa – 0.7 bar)	129
Figure IV-43 - Impact of TMP on the variation of normalised permeability as a function of filtrated volume for (a) SW1 filtrations and (b) SW2 filtrations (200 kDa)	131
Figure IV-44 : LC-OCD chromatogram of raw and GAC-pretreated SW2 before and after 50 kDa UF	132
Figure IV-45 : Impact of MWCO on the variation of normalised permeability during SW2 UF as a function of filtrated volume (0.7 bar)	133
Figure IV-46 : Membrane and fouling resistances for SW2 with a 50 kDa or 200 kDa membrane	134
Figure IV-47 : Summary of water quality through the different pretreatments configurations for SW2	136
Figure V-48 : Nombre de modules en série nécessaire minimal en fonction du taux de conversion (modules 2540 Q _p =5 m ³ .j ⁻¹) pour une ou deux passes en parallèle.	143
Figure V-49 : Concentration en NaCl dans le perméat en fonction du taux de conversion (modules 2540 Q _p =5 m ³ .j ⁻¹) pour une ou deux passes en parallèle.	143
Figure V-50 : (a) Pression appliquée et (b) débit d'alimentation en fonction du taux de conversion (modules 2540 Q _p =5 m ³ .j ⁻¹) pour une ou deux passes en parallèle.	144
Figure V-51 : Puissance consommée de la pompe haute pression en fonction du taux de conversion (modules 2540 Q _p =5 m ³ .j ⁻¹) pour une ou deux passes en parallèle.	145
Figure V-52 : Schéma global de l'installation	145
Figure V-53 : Schéma de la configuration adoptée	147
Figure V-54 : Courbe du débit en fonction de la vitesse de rotation de la pompe Danfoss APP 0.8..	148
Figure V-55 : Courbe de fonctionnement à 50 Hz des pompes Iwaki MD (tirée du manuel technique Iwaki)	148
Figure V-56 : Courbe de correspondance débit en fonction de la fréquence (contre pression = P _{atm} , fluide : eau à 23°C)	149

Figure V-57 : Schéma de principe des modes filtration et rétrolavage d'un module fibres creuses d'UF in/out.....	150
Figure V-58 : Courbe de fonctionnement à 50 Hz des pompes Lowara BG (tirée du manuel technique Lowara).....	151
Figure V-59 : Schéma de principe du filtre à CAG	154
Figure V-60 : Courbe de fonctionnement à 50 Hz des pompes Liverani EP (tirée du manuel technique Liverani)	155
Figure V-61 : Schéma de principe de l'installation.....	158
Figure V-62 : Photo de l'arrière et d'une façade latérale du container	159
Figure V-63 : Photo de la porte d'entrée et de l'intérieur du container (armoire électrique)	159
Figure V-64 : Photo de l'installation et identification des principaux éléments	159
Figure V-65 : Exemples d'écrans de contrôle permettant la gestion de l'automate	160
Figure V-66 : Flowsheet de l'installation	163
Figure VI-67 : Filière de dessalement étudiée dans cette thèse	167
Figure VI-68 : Variations de la conductivité de l'eau de mer au cours de l'étude	169
Figure VI-69 : Variations du taux de conversion et du flux de perméat au cours de l'étude.....	170
Figure VI-70 : Exemple de variations du taux de conversion, du flux de perméat, de la concentration en sels et de la température au jour 42	171
Figure VI-71 : Variations de la consommation énergétique spécifique de l'OI au cours de l'étude... ..	174
Figure VI-72 : Facteur de polarisation de concentration et ratio des débits de perméat d'OI en fonction des jours de fonctionnement.....	176
Figure VI-73 : Variations de la perte de charge normalisée et du débit d'alimentation en fonction des jours.....	177
Figure VI-74 : Variations de la perte de charge normalisée et de la pression appliquée en fonction des jours.....	178
Figure VI-75 : Taux de rejet (a) des cations et (b) des anions au cours de l'étude	180
Figure VI-76 : Variations du taux de rejet global et de la température du perméat en fonction des jours.....	180
Figure VI-77 : Nombre de bactéries hétérotrophes marines dans le perméat d'OI et dans la cuve de stockage du perméat d'OI	181
Figure VI-78 : Efficacité globale de la filière de prétraitements sur la qualité de l'eau	186
Figure VI-79 : Variations de la perte de charge du filtre CAG et du débit d'alimentation en fonction du temps.....	187
Figure VI-80 : Variations de la perte de charge du filtre CAG et du seuil du préfiltre en fonction du temps de fonctionnement.....	188
Figure VI-81 : Distribution de taille de particules : (a) au jour 35 après préfiltre 200 µm et après filtre CAG, (b) au jour 43 dans l'eau brute et après les préfiltres en série 130 µm et 55 µm.....	190
Figure VI-82 : Variation de la turbidité avant et après le filtre CAG en fonction des jours (échelle log)	191
Figure VI-83 : Variations des valeurs des SDI avant et après le filtre CAG au cours de l'étude	192
Figure VI-84 : Variations de la concentration en COD avant et après le filtre CAG au cours de l'étude	193
Figure VI-85 : Variation du taux d'abattement en COD par le filtre CAG en fonction des jours.....	194
Figure VI-86 : Variations de l'absorbance UV à 254 nm avant et après le filtre CAG en fonction des jours.....	194

Figure VI-87 : Analyse LC-OCD de l'eau avant et après filtre CAG au jour 11	196
Figure VI-88 : Matrices de fluorescence (a) avant et (b) après filtre CAG au jour 1	197
Figure VI-89 : Composants de l'eau au jour 1 après analyse PARAFAC : (a) composant type humique et (b) composant type humique terrestre.....	197
Figure VI-90 : Matrices de fluorescence (a) avant et (b) après filtre CAG au jour 11	198
Figure VI-91 : Composants de l'eau au jour 11 après analyse PARAFAC : (a) composant type humique, (b) composant type humique marin et (c) composant type humique terrestre.....	198
Figure VI-92 : Variations du nombre de bactéries hétérotrophes marines avant et après le filtre CAG au cours de l'étude.....	199
Figure VI-93 : Consommation en oxygène dissous dans le filtre CAG à trois temps de contact différents	200
Figure VI-94 : Vitesse de colmatage des eaux avant et après filtre CAG d'une membrane PES 50 kDa et 300 kDa pour les jours (a) 17 et (b) 35	204
Figure VI-95 : Variations de la perméabilité et des flux brut et net de l'UF au cours de l'étude.....	208
Figure VI-96 : Variations de la turbidité avant et après l'UF au cours de l'étude (échelle log).....	210
Figure VI-97 : Variations du SDI _{5min} avant et après UF au cours de l'étude	211
Figure VI-98 : Variations du SDI _{15min} avant et après UF au cours de l'étude	211
Figure VI-99 : Influence de la température sur la mesure du SDI _{15min} après UF: les températures ambiantes sont dans l'ordre : 24,5°C ; 20,7°C et 22,5°C et les températures basses correspondantes sont 3°C ; 4,4°C et 1°C.	212
Figure VI-100 : Influence de l'UF sur les concentrations en COD.....	213
Figure VI-101 : Analyse LC-OCD avant et après UF au jour 11	213
Figure VI-102 : Analyse LC-OCD avant et après UF au jour 62	214
Figure VI-103 : Matrices de fluorescence (a) avant et (b) après UF au jour 1	216
Figure VI-104 : Matrices de fluorescence (a) avant et (b) après UF au jour 11	216
Figure VI-105 : Matrices de fluorescence (a) avant et (b) après UF au jour 62	216
Figure VI-106 : Influence de l'UF sur le nombre de bactéries hétérotrophes marines.....	218
Figure VI-107 : Variations du nombre de bactéries dans la cuve tampon entre l'UF et l'OI.....	219
Figure VI-108 : Photos des boîtes de Pétri au jour 31 (a) du perméat UF et (b) de la cuve tampon ..	219
Figure VI-109 : Impact du filtre CAG sur le pH de l'eau de mer	220
Figure VI-110 : Principaux résultats des performances des différents procédés de la filière de dessalement d'eau de mer	224

Table des Tableaux

Table des tableaux

Tableau I-1 : Concentration en sels des différentes mers (Maurel, 2006).....	10
Tableau I-2 : Composition de différentes eaux de mers en ions (ppm) (Maurel, 2006).....	11
Tableau I-3 : Descriptions des éléments nutritifs rencontrés dans l'eau de mer (d'après Brown et al., 1997).....	12
Tableau I-4 : Taille caractéristique et concentration usuelle des fractions des MONs particulièrement étudiées en dessalement d'eau de mer	14
Tableau I-5 : Composition des cinq fractions représentatives du carbone organique dissous d'une eau par LC-OCD (Huber et al., 2011)	15
Tableau I-6 : Concentrations des différentes fractions du COD dans 2 eaux de mer (baie près de la Mer de Tasmanie en Océanie et Mer Méditerranée prélevée au large)	16
Tableau I-7 : Fluorophores majeurs de l'eau de mer rencontrés sur une matrice de fluorescence (Coble, 1996, Stedmon et al., 2003).....	17
Tableau I-8 : Normes de potabilité de principaux éléments de plusieurs pays	19
Tableau I-9 : Synthèse bibliographique succincte des principales études du prétraitement conventionnel avant OI d'eau de mer réelle.....	33
Tableau I-10 : Synthèse bibliographique succincte des principales études du prétraitement avant OI d'eau de mer réelle par MF (PVDF : Polyfluorure de Vinylidène ; PES : polyethersulfone).....	36
Tableau I-11 : Quelques usines d'OI prétraitées par UF (Voutchkov, 2010 ; Lau et al., 2014)	37
Tableau I-12 : Synthèse bibliographique des principales études du prétraitement avant OI d'eau de mer réelle par UF seule (matériaux organiques seulement – PVDF : Polyfluorure de vinylidène, PES : polyethersulfone, PVP : polyvinylpyrrolidone, PAN : polyacrylonitrile)	38
Tableau I-13 : Synthèse des études du prétraitement d'eau de mer réelle par coagulation et UF avant OI	41
Tableau I-14 : Revue des études utilisant le CAP avant UF et/ou OI en eau de mer et son impact sur la qualité de l'eau.....	43
Tableau I-15 : Revue des études utilisant le CAG pour éliminer les MODs de l'eau de mer	46
Tableau I-16 : Principales caractéristiques physiques des adsorbants (adapté de Sun et Meunier, 2003).....	49
Tableau I-17 : Principaux modèles cinétique d'adsorption.....	55
Tableau I-18 : Synthèse des différents projets de dessalement d'eau de mer ayant existé ou existants associant OI et énergie PV.....	60
Tableau II-19 : Valeurs des paramètres moyens des eaux de mer SW1 et SW2.....	69
Tableau II-20 : Valeurs des paramètres moyens de l'eau de mer alimentant le prototype de dessalement	70
Tableau II-21 : Caractéristiques des charbons actifs en grain.....	71
Tableau II-22 : Caractéristiques de la colonne et paramètres de fonctionnement	75
Tableau II-23 : Caractéristiques des membranes d'ultrafiltration	76
Tableau II-24 : Composition du milieu de culture	88
Tableau II-25 : Composition moyenne en ions de l'eau de mer alimentant le prototype de dessalement	91
Tableau II-26 : Principales équations pour la modélisation des performances en OI.....	93

Tableau II-27 : Equations permettant de calculer le coefficient de transfert de matière k.....	96
Tableau II-28 : Performances attendues des modules CSM (données fabricant).....	97
Tableau II-29 : Conditions opératoires limites d'utilisation des modules CSM (données fabricant)....	97
Tableau II-30 : Variables d'entrée et de sortie du modèle complet	98
Tableau II-31 : Comparaison des paramètres	101
Tableau III-32 : Références des CAG.....	106
Table III-33 : Value of pH_{pZC} for the different GACs.....	108
Table III-34 : Parameters of the different kinetic models for all GACs.....	109
Table III-35 : Non adsorbable DOC for the different GACs.....	111
Table III-36 : Freundlich parameters obtained for the different GACs	111
Table III-37 : Main quality parameters before and after GAC filtration (filtrate taken in the last 120 min)	114
Table IV-38 : Water analysis average parameters before and after GAC and 200 kDa UF for SW1 and SW2 (samples taken in the last 120 minutes)	125
Table IV-39 : Water analysis parameters before and after the 50 kDa UF	133
Tableau V-40 : Estimatif des coûts d'investissement pour les 5 cas considérés.....	141
Tableau V-41 : Caractéristiques de la membrane CSM RE2540-SHN.....	146
Tableau V-42 : Caractéristiques de la membrane et module Aquasource ALTEON série 116.....	150
Tableau V-43 : Conditions de filtration et de RL de membranes d'UF utilisées en tant que prétraitement d'eau de mer à l'échelle pilote (PVDF : Polyfluorure de vinylidène, PES : polyethersulfone, PS : polysulfone, AC : acétate de cellulose, PVP : polyvinylpyrrolidone, PAN : polyacrylonitrile)	152
Tableau V-44 : Correspondance des dénominations de diamètre de canalisation	157
Tableau VI-45 : Périodes à paramètres fixes initiaux	168
Tableau VI-46 : Puissances consommées moyennes de chaque opération unitaire	173
Tableau VI-47 : Moyennes des paramètres physico-chimiques mesurés sur le perméat OI.....	181
Tableau VI-48 : Analyses de la qualité de l'eau dessalée (perméat d'OI) au jour 48.....	184
Tableau VI-49 : Comparaison des résultats de cette étude sur l'élimination du COD par filtre CAG avec ceux de la littérature	201
Tableau VI-50 : Analyse de la turbidité et de la concentration en COD de l'eau au jour 17 et 35.....	204
Tableau VI-51 : Conditions de filtration et de RL de l'UF	207

Nomenclature

Liste des abréviations en français

AC	Acétate de Cellulose
ATP	Adénosine Tri Phosphate
BET	Théorie Brunauer, Emmett et Teller
CAG	Charbon Actif en Grain
CAP	Charbon Actif en Poudre
CI	Carbone Inorganique
CL	Couche Limite
COA	Carbone Organique Assimilable
COD	Carbone Organique Dissous
CODB	Carbone Organique Dissous Biodégradable
COP	Carbone Organique Particulaire
COT	Carbone Organique Total
cPTE	Particule Transparente d'Exopolymère Colloïdale
FC	Facteur de Concentration
FPM	Faible Poids Moléculaire
INSA	Institut National des Sciences Appliquées
LISBP	Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés
MEEF	Matrice d'Excitation et d'Emission de Fluorescence
MF	Microfiltration
MOD	Matière Organique Dissoute
MON	Matière Organique Naturelle
MOP	Matière Organique Particulaire
Nms	Nombre de modules en série
Npp	Nombre de passes en parallèle
OI	Osmose Inverse
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
PAN	Polyacrylonitrile
PES	Polyethersulfone
pH	Potentiel hydrogène
ppm	partie par million
PS	Polysulfone
PTE	Particule Transparente d'Exopolymère
PTFE	Polytétrafluoroéthylène
PTM	Pression Transmembranaire
PV	Photovoltaïque
PVC	Polychlorure de Vinyle
PVP	Polyvinylpyrrolidone
PVDF	Polyfluorure de Vinylidène
RL	Rétrolavage

SH	Substance Humique
SNIMA	Service de la Normalisation Industrielle Marocaine
SOPHYE	Séparation, Oxydation et Procédés Hybrides pour l'Environnement
TAC	Titre Alcalin Complet
TIM	Transfert, Interfaces, Mélanges
THM	Trihalométhane
TR	Taux de rejet en sels
UF	Ultrafiltration
UFC	Unité Formant Colonie
UNT	Unité de Turbidité Néphélométrique
UV	Ultraviolet

Liste des abréviations en anglais

CEB	Chemical Enhanced Backwash
CFU	Colony-Forming Unit
cTEP	colloidal Transparent Exopolymer Particle
DOC	Dissolved Organic Carbon
EPS	Exopolymeric Substance
GAC	Granular Activated Carbon
HS	Humic Substances
IC	Inorganic Carbon
IDA	International Desalination Association
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LC-OCD	Liquid Chromatography Organic Carbon Detector
LMW	Low Molecular Weight
LSI	Langelier Saturation Index
MWCO	Molecular Weight Cut-Off
NDIR	Non Dispersive Infrarouge
NPOC	Non-Purgeable Organic Carbon
NPT	National Pipe Thread
NTU	Nephelometric Turbidity Unit
PARAFAC	Parallel Factors Analysis
RO	Reverse Osmosis
SEC	Specific Energy Consumption
SDI	Silt Density Index
SW	Seawater
TDS	Total Dissolved Solids
TEP	Transparent Exopolymer Particles
TMP	Transmembrane Pressure
UF	Ultrafiltration
UNICEF	United Nations International Children's Emergency Fund
USA	United States of America
WHO	World Health Organization

Lettres latines

A	Perméabilité OI au solvant
A_0	Perméabilité initiale d'une membrane d'OI à l'eau
$A_{20^\circ\text{C}}$	Perméabilité OI au solvant à 20°C
$A_{0(20^\circ\text{C})}$	Perméabilité des membranes d'OI à l'eau pure à 20°C
B	Perméabilité au soluté
B_i	Coefficient de perméabilité au soluté i de la membrane
c	Concentration à l'équilibre dans le liquide
C	Concentration molaire en sel
C_c	Concentration en sels dans le concentrat
C_i	Concentration en COD initiale
C_m	Concentration en sels à la membrane
C_p	Concentration en sels mesurée dans le perméat
$C_{p\text{ max}}$	Concentration en NaCl maximale dans le perméat
C_t	Concentration en COD au temps t
C_0	Concentration en sels mesurée dans l'alimentation
D	Coefficient de diffusion
$D(dC/dx)$	Gradient de concentration
d_p	Diamètre du grain
d_h	Diamètre hydraulique
dR_f/dt	Vitesse de colmatage
E	Energie
E_B	Energie d'activation (loi d'Arrhénius)
f	Facteur de Darcy
G	Paramètre géométrique de l'espaceur
h	Heure
h_b	Epaisseur de l'espaceur
H	Longueur du lit
i	Nombre d'ions dissociés dans le cas d'un électrolyte
J	Flux d'eau à travers membrane
$J_{20^\circ\text{C}}$	Flux de perméat à 20°C
J_{OI}	Flux de perméation d'OI
J_{s-i}	Flux du soluté i
J_{UF}	Flux de perméation d'UF
J_{net}	Flux net
$J_{T^\circ\text{C}}$	Flux de perméat à T°C
k_f	Coefficient de transfert
k_1	Constante de vitesse de pseudo-premier ordre
k_2	Constante de vitesse à l'équilibre de pseudo second-ordre
k_3	Constante de vitesse de diffusion intraparticulaire
K	Constante de Langmuir
K_f	Constante de Freundlich
Lp_0	Perméabilité initiale de la membrane (MF ou UF) au solvant pur
m	Exposant de Freundlich

M	Masse d'adsorbant
min	Minute
pH _{PCN}	pH au point de charge nulle (pH _{PZC} en anglais)
P	Pression
P ₀	Pression appliquée totale
P _{booster}	Pression au refoulement de la pompe booster
P _{eff}	Pression effective
P _{RL}	PTM en rétrolavage de l'UF
P _{UF0}	Pression en entrée de l'UF
q	Quantité adsorbée d'adsorbant
q _{cal}	Capacité d'adsorption calculée par le modèle considéré
q _e	Quantité adsorbée à l'équilibre
q _{exp}	Capacité d'adsorption expérimentale
q _t	Quantité adsorbée au temps t
Q	Débit considéré dans le canal ou de chaque opération unitaire
Q ₀	Débit d'eau de mer à pomper
Q _{c0}	Débit de concentrat initial (jour 0)
Q _{filtration}	Débit de filtration UF
Q _p	Débit de perméat d'OI
Q _{p0}	Débit de perméat initial (jour 0)
Q _{p(OI)SW(T,C)}	Débit de perméat réel à la température T et la concentration en sels C
Q _{0(OI)}	Débit d'alimentation de l'OI
Q _{p(OI)0(20°C)}	Débit de perméat d'OI théorique à l'eau pure à 20°C
Q _{RL}	Débit de rétrolavage UF
Q _{UF}	Débit d'alimentation de l'UF
R	Constante des gaz parfaits
R ²	Facteur de corrélation linéaire
R _e	Nombre de Reynolds
R _f	Résistance due au colmatage au cours de la filtration
R _{f1}	Résistance due au colmatage au début de chaque palier de PTM
R _{f2}	Résistance due au colmatage à la fin de chaque palier de PTM
R _m	Résistance hydraulique de la membrane
S	Surface active de filtration de la membrane
S _c	Nombre de Schmidt
S _{OI}	Surface membrane OI totale
S _{UF}	Surface membrane UF nécessaire
sbf	Distance entre les brins d'espaceur
t _{filtration}	Durée de filtration
t _{RL}	Durée du rétrolavage
t _{util}	Temps d'utilisation
T	Température
TR _{app}	Taux de rejet apparent
TR _{COD}	Taux de rétention en COD
TR _{réel}	Taux de rejet réel
u	Vitesse tangentielle dans le canal

v	Vitesse linéaire en fût vide
V	Volume de solution
V_{RL}	Volume nécessaire pour les RL
w	Largeur de la membrane déroulée
\dot{W}	Puissance énergétique des pompes
Y	Taux de conversion : rapport entre débit de perméat et débit d'alimentation

Lettres grecques

α	Constantes de vitesse de Elovich
β	Constante de vitesse de Zhabrova
γ	Facteur de polarisation
ΔC_i	Différence de concentration en soluté i de part et d'autre de la membrane
Δm	Masse de perméat recueilli pendant un intervalle de temps Δt
ΔP	Pertes de charge
ΔP_{CAG}	Pertes de charge dans le lit de CAG
ΔP_{drop}	Perte de charge longitudinale côté concentrat
ΔP_{norm}	Perte de charge normalisée
Δq	Ecart-type normalisé
$\Delta P_{réel}$	Perte de charge réelle
$\Delta \pi_{(T,C)}$	Différence de pression osmotique de part et d'autre des membranes
ϵ	Porosité du lit (inter-grains) estimée à 0,4
η	Rendement des pompes estimés à 0,9
λ_{EM}	Longueur d'onde d'émission
λ_{EX}	Longueur d'onde d'excitation
μ	Viscosité dynamique de l'eau dépendante de la température et de la salinité
$\mu_{20^\circ C}$	Viscosité de l'eau à 20°C
μ_f	Viscosité du fluide-eau de mer
μ_T	Viscosité de l'eau à T°C
$\mu_{T^\circ C}$	Viscosité de l'eau ultrapure à T°C
π_0	Pression osmotique de l'alimentation
π_c	Pression osmotique du concentrat
π_p	Pression osmotique du perméat
Π	Pression osmotique
ρ_f	Masse volumique du fluide-eau de mer à 20°C
$\rho_{T^\circ C}$	Masse volumique de l'eau à T°C
δ	Epaisseur de la couche limite
Φ_s	Facteur de sphéricité estimé à 1

Introduction Générale

Introduction Générale

L'eau est un composé omniprésent sur Terre. Elle est le constituant principal et indispensable des organismes vivants. L'être humain, qui est un de ces organismes vivants, contient environ 60% d'eau. Malheureusement, le Fonds des Nations unies pour l'enfance (UNICEF), agence de l'Organisation des Nations Unies, a établi un rapport en 2015 indiquant que près de 750 millions de personnes dans le monde n'ont toujours pas d'accès à l'eau potable (WHO, 2015). Selon cet organisme, 90% de ces personnes vivent dans des zones rurales et ne bénéficient pas des progrès réalisés dans leur pays. Etre privé d'un accès à l'eau potable est tragique puisque cela engendre l'utilisation et la consommation d'eau contaminée par manque d'assainissement ou des conditions d'hygiène déplorables. L'Afrique est la région la plus touchée par le manque d'eau, puis viennent l'Océanie, la Chine et l'Inde. En tenant compte des taux actuels d'utilisation d'eau potable, ce rapport indique qu'à l'horizon 2030, 40% de la demande en eau sur la planète ne pourra pas être satisfaite.

Il est donc vital de modifier nos façons d'évaluer, de gérer et d'utiliser cette ressource. L'eau est généralement trop bon marché par rapport à sa valeur réelle, et cette valeur n'est que rarement prise en compte lors des processus décisionnels en matière d'approvisionnement énergétique ou de développement du secteur industriel. Le manque d'eau est incontestablement l'un des problèmes majeurs du XXI^{ème} siècle auquel est confrontée l'humanité. Pourtant, 70% de la surface de la planète bleue est recouverte d'eau. Cependant, la réserve en eau douce est constituée de seulement 3 % de cette eau, disponible dans les aquifères, les lacs et les rivières (et en plus grande partie non disponible dans les glaciers). Par conséquent, 97% de l'eau disponible sur la planète est contenue dans les mers et océans, et est salée. L'origine de la présence de sels dans les mers et océans fait toujours débat mais il semblerait que l'hypothèse la plus plausible soit l'érosion de la lithosphère par des pluies contenant des gaz volcaniques il y a 3,6 milliards d'années. En effet, la vapeur d'eau issue du dégazage de la lithosphère s'est condensée et les pluies se seraient chargées de certains éléments chimiques dégazés qui auraient lessivé la croûte terrestre en dissolvant d'autres minéraux.

Dans ce contexte, le dessalement d'eau de mer est une alternative incontournable pour l'accès à l'eau pour tous, dans la mesure où il est réalisé dans le respect de l'environnement (concernant particulièrement le pompage, l'utilisation de produits chimiques et les rejets). L'eau des mers et des océans peut être dessalée selon deux grandes familles de procédés. D'une part, les procédés thermiques basés sur la distillation, qui mettent en jeu un changement de phase. L'eau contenue dans l'eau de mer est généralement vaporisée puis condensée grâce à des échangeurs thermiques. D'autre part, les procédés membranaires qui mettent en jeu une séparation physique sans changement de phase à température ambiante, et principalement l'osmose inverse (OI). Le principe de l'OI repose sur le transfert de l'eau contenue dans l'eau de mer à travers une membrane imperméable aux sels sous l'effet d'un gradient de pression. Les débuts de l'OI pour le dessalement d'eau de mer se situent dans les années 1960 avec la naissance des premières membranes d'OI et les premières publications à ce sujet (Loeb et Sourirajan, 1961).

D'après le dernier rapport 2015-2016 de l'Association Internationale du Dessalement (IDA), en 2015, plus de 86 millions de mètres cubes sont dessalés chaque jour par ces deux familles de

procédés, 65% par OI et 28% par distillation (IDA, 2015). L’OI a connu un développement spectaculaire au cours des 10 dernières années. Son principal avantage par rapport à la distillation réside dans sa capacité à intensifier la filière de dessalement grâce à sa plus faible consommation énergétique et sa plus faible empreinte au sol (Drioli et al., 2011), sa simplicité d’utilisation et la baisse de son coût (Khawaji et al., 2008), mais aussi surtout pas la mise au point de nouvelles membranes d’OI plus performantes et par la mise au point de récupérateurs d’énergie qui ont rendu la technologie plus accessible. Ces travaux de thèse seront donc centrés sur les filières de dessalement par OI.

Cependant, le principal problème récurrent intervenant lors de la mise en œuvre de l’OI est le colmatage des membranes, conséquence de l’accumulation de matière à sa surface. Les prétraitements permettent de limiter l’accumulation de particules, de sels et de matières organiques sur les membranes d’OI et le colmatage associé. Le problème principal qui reste posé est celui de la prévention du biocolmatage, c’est-à-dire de la formation et du développement d’un biofilm constitué de microorganismes, débris cellulaires et produits microbiens. Ce biocolmatage diminue les performances de filtration et rend nécessaire le recours à de fréquents nettoyages chimiques, qui peuvent accélérer le vieillissement des membranes et posent le problème du devenir des effluents de lavage.

Pour réduire ou retarder le biocolmatage, il est nécessaire de développer des prétraitements avant OI efficaces pour réduire le potentiel de biocolmatage de l’eau de mer et de nombreuses études se sont consacrées à ce problème, dont la thèse de C. Tansakul (2009), précédemment menée au Laboratoire d’Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés (LISBP). Dans cette idée, l’ultrafiltration (UF) connaît un intérêt croissant comme procédé de prétraitement avant OI : elle fait l’objet d’un grand nombre d’études et a été installée comme étape de prétraitement dans de nombreuses usines de dessalement depuis le début des années 2000. Cette technique membranaire est une barrière physique contre les particules, colloïdes, bactéries et virus et garantit généralement une qualité d’eau prétraitée constante sur ces paramètres indépendamment de la qualité d’eau de mer brute. Elle est utilisée en prétraitement devant l’OI principalement avec l’objectif de diminuer l’apport en microorganismes. Néanmoins, l’UF ne permet pas de retenir les nutriments nécessaires à la croissance des microorganismes, tels que les matières organiques dissoutes (exprimées en carbone organique dissous (COD)), et initiateurs ou facilitateurs du développement du biofilm sur les membranes d’OI. Par ailleurs, les membranes d’UF sont elles-mêmes sensibles aux matières organiques dissoutes et peuvent subir en leur présence un colmatage par adsorption qui limite leurs performances. Par conséquent, afin de rendre plus efficace, plus fiable et plus durable la filière de dessalement par OI, il apparaît nécessaire de prétraiter l’UF grâce un procédé dédié à la fois à l’élimination de ces nutriments, pour prévenir le biocolmatage de l’OI, et à la protection de l’UF.

Après une analyse bibliographique fournie, et dans la poursuite des travaux de thèse réalisés par C. Tansakul au LISBP, le procédé proposé dans ces travaux et qui sera au centre de l’étude sera une filtration sur un lit fixe de charbon actif en grain (CAG).

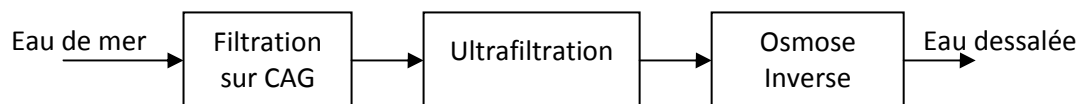
De plus, le nombre des sites potentiels dans le monde pour l’installation de grandes usines de dessalement se réduit de plus en plus. Les besoins en petites ou moyennes installations décentralisées, quant à eux, ne cessent d’augmenter. Ces petites installations sont généralement

moins difficiles à financer et à développer. Elles répondent souvent à des besoins spécifiques de zones résidentielles isolées, et ont donc besoin d'être les plus autonomes possibles pour en diminuer les coûts de fonctionnement. A ces fins, elles doivent être autonomes en énergie et nécessiter peu de maintenance et d'interventions humaines pour pouvoir être utilisées sans compétences techniques particulières.

De petites installations d'OI alimentées par énergies renouvelables, et surtout énergie photovoltaïque, ont alors vu le jour ces dernières années pour palier le manque d'eau dans des zones côtières sans réseau électrique ou sans ressources fossiles. Néanmoins, bien que la faisabilité du couplage ne soit plus remise en doute aujourd'hui, le nombre de publications rapportant le fonctionnement de ce type d'installations sur le long terme est rare. Or, dans ces études, l'OI n'est pas convenablement prétraitée pour prévenir la formation du biocolmatage. Cela augmente le risque d'une réduction des performances souhaitées ainsi que la nécessité d'une maintenance accrue, rendant difficile l'exploitation des installations.

Dans ce contexte, ce travail de doctorat s'inscrit dans un projet de collaboration industrielle entre l'Institut National des Sciences Appliquées (INSA) de Toulouse et Hyséo, une entreprise toulousaine spécialisée dans les énergies renouvelables. Plus spécifiquement au sein de l'INSA, c'est dans l'équipe Séparation, Oxydation et Procédés Hybrides pour l'Environnement (SOPHYE) du LISBP que s'est déroulée cette thèse.

L'objectif de cette thèse est double : concevoir et exploiter une filière intensifiée de dessalement d'eau de mer par OI, adaptée aux installations autonomes de petite capacité (inférieure à $20 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$) destinées à être alimentées par énergie photovoltaïque ; et comprendre les performances obtenues. L'étude de la filière de prétraitement avant OI, composée d'un lit fixe de CAG suivi d'une UF (voir figure ci-dessous), sera déterminante dans la mesure où sa fonction est de prévenir et limiter le biocolmatage des membranes d'OI.



Ces travaux seront alors guidés par les problématiques suivantes :

- Quelles caractéristiques doit avoir le CAG pour une adsorption rapide d'une grande quantité de COD ? La réponse permettrait d'optimiser la filtration sur CAG d'eau de mer dans les premiers jours de fonctionnement.

- Comment mettre en œuvre un lit fixe de CAG et quelle est son influence sur la qualité d'eaux de mer réelles et sur le fractionnement du COD ? Quel est le comportement de l'UF d'eau de mer après filtre CAG ? Quels sont les mécanismes de colmatage associés ? Le but est de valider l'intérêt de ce couplage de procédés en tant qu'étapes de prétraitement avant OI.

- Comment passer de l'échelle laboratoire à l'échelle semi-industrielle en dimensionnant un prototype de dessalement d'eau de mer par OI comportant la filière de prétraitement CAG + UF ?

L'objectif principal est de donner les clés pour réduire la consommation énergétique et les besoins en maintenance.

- Quelle est l'influence de la filière intensifiée à l'échelle semi-industrielle sur le potentiel de biocolmatage de l'eau de mer réelle et sur plusieurs semaines ? Quel est l'impact sur les membranes d'OI et sur leur colmatage éventuel ? Les réponses à ces questions permettraient de mettre en évidence les phénomènes intervenant à cette échelle d'espace et de temps.

Pour répondre à toutes ces problématiques, une approche multi-échelles a été adoptée : de l'étude en laboratoire avec des eaux réelles prélevées en mer, au prototype semi-industriel sur site avec une alimentation continue en eau de mer.

Cette thèse est organisée en six chapitres. Le premier chapitre fera un état des lieux des principaux thèmes traités dans ces travaux. Le deuxième chapitre aura pour objectif de présenter la stratégie méthodologique ainsi que l'ensemble des matériels et méthodes analytiques. Le troisième chapitre sera dédié à l'étude de la caractérisation de l'adsorption du COD dans une eau de mer réelle par six CAGs différents. Le quatrième chapitre s'intéressera au couplage de la filtration sur CAG avant UF à l'échelle laboratoire pour deux eaux de mer réelles de qualités différentes. Le dimensionnement de l'installation containérisée à échelle semi-industrielle, prévue dans le cadre de ce projet de thèse, fera l'objet du cinquième chapitre. Enfin, le sixième chapitre aura pour objectif l'étude de la mise en œuvre de la filière de prétraitement proposée et son impact sur les performances réelles de l'OI de l'installation semi-industrielle.

Chapitre I :

État de l'art

I. État de l'art

Cette thèse a pour objet la conception et l'étude d'une filière intensifiée de dessalement d'eau de mer par osmose inverse (OI) de petite capacité pouvant être alimentée par énergie photovoltaïque. L'objectif de ce chapitre est de présenter les enjeux et l'état de l'art sur ce sujet.

Tout d'abord, la composition de l'eau de mer sera décrite. Un intérêt plus particulier sera porté sur les espèces organiques. Une présentation du procédé de dessalement par OI sera réalisée. Ensuite, le concept et les principales limitations de l'OI telles que son colmatage, et plus particulièrement son biocolmatage, seront rappelés. Un état des lieux des connaissances sera ainsi fait sur la filière de dessalement par OI. Les prétraitements sont au cœur de cette filière.

Les deux grandes filières de prétraitement (conventionnelle ou membranaire) seront décrites avec une attention particulière sur la filière membranaire qui peut être améliorée. Ainsi, la mise en place d'une étape d'adsorption sur charbon actif pour prétraiter cette filière membranaire sera développée.

Puis, l'état de l'art du couplage de l'OI d'eau de mer avec l'énergie photovoltaïque pour des installations de petites capacités sera exposé. L'analyse des prétraitements mis en place dans ces installations déterminera s'ils sont, ou non, adéquats pour leur autonomie et leur durabilité.

Les différents thèmes traités dans les différentes grandes parties ce chapitre peuvent être résumés sur la Figure I-1.

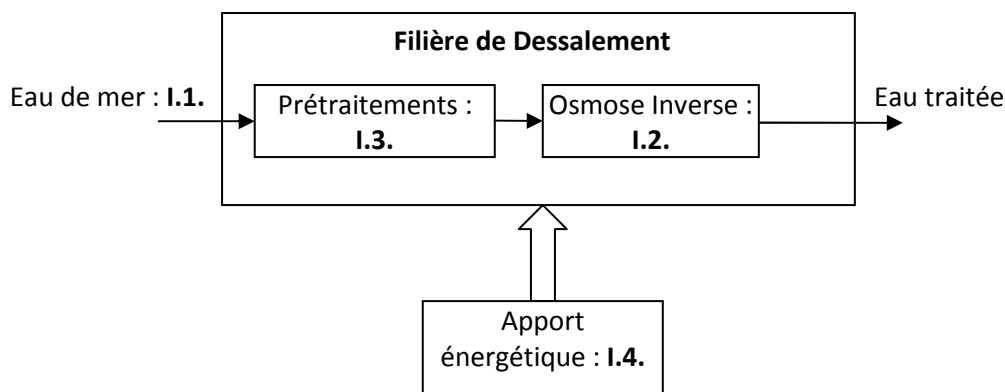


Figure I-1 : Thèmes traités dans ce chapitre

1.1. Composition de l'eau de mer

L'eau de mer désigne l'eau présente dans les océans et les mers du globe. Elle constitue 97% de l'eau totale présente sur notre planète, soit environ 1 350 millions de km³ (Maurel, 2006). Elle constitue donc une ressource en eau quasiment inépuisable. Elle est principalement composée de minéraux qui vont, notamment, définir sa salinité. Il est aussi primordial d'analyser sa composition en matière organique pour mieux comprendre le fonctionnement de la filière de dessalement et en particulier l'intérêt des prétraitements.

1.1.1. Composition minérale

L'eau de mer est constituée à plus de 99,9% de sels parmi les espèces dissoutes. La concentration en sels de l'eau de mer varie d'une position géographique et d'une saison à une autre.

1.1.1.1. Concentrations en sels des différents océans et mers

La concentration en sels des mers ouvertes sur les masses océanique est de l'ordre de 35 g.kg⁻¹, mais elle peut varier selon la position géographique et la saison. Pour les autres mers, les concentrations sont très différentes. Le Tableau I-1 présente les principaux exemples :

Tableau I-1 : Concentration en sels des différentes mers (Maurel, 2006)

Mer	Concentration (g.kg⁻¹)
Mer Baltique	7
Mer Caspienne	13
Mer Noire	20
Mer Méditerranée	36 à 39
Mer Rouge	40
Golfe Arabique	40 à 70
Mer Morte	270

La proportion relative en différents sels d'une eau de mer, c'est-à-dire sa concentration en différents sels par rapport à la concentration en sel total, reste assez constante pour les mers ouvertes, et peut varier considérablement pour les mers fermées. Les principaux ions présents dans les eaux de mer sont exposés avec leurs concentrations dans le Tableau I-2.

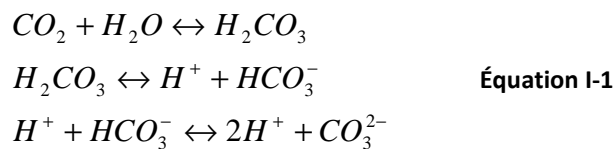
Il est à noter que les ions chlorure et sodium constituent environ 85% de la masse en sels présents dans l'eau de mer. C'est pourquoi les solutions synthétiques d'eau de mer sont souvent des solutions de NaCl. Il ne faut, toutefois, pas négliger les autres ions tels que les bicarbonates, les ions

calcium et les sulfates qui peuvent contribuer au colmatage par entartrage dans les procédés membranaires (voir paragraphe I.2.2.1).

Tableau I-2 : Composition de différentes eaux de mers en ions (ppm) (Maurel, 2006)

Concentration en ppm		Eau de mer standard	Mer Méditerranée	Golfe Arabique
Cations	Concentration totale	35 000	39 000	45 000
	Sodium Na ⁺	10 760	11 973	13 830
	Magnésium Mg ²⁺	1 294	1 443	1 660
	Calcium Ca ²⁺	412	468	530
	Potassium K ⁺	387	429	497
Anions	Chlorures Cl ⁻	19 353	21 567	24 900
	Sulfates SO ₄ ²⁻	2 712	3 003	3 500
	Bicarbonates HCO ₃ ⁻	142	156	182
	Bromures Br ⁻	67	78	86

Les ions carbonates CO₃²⁻, les ions bicarbonates HCO₃⁻ et le dioxyde de carbone CO₂ sont en équilibre dans l'eau en fonction du pH selon les réactions acido-basiques suivantes :



Ils définissent l'équilibre calco-carbonique qui est atteint lorsque les concentrations en ces ions ne varient pas en présence de calcium. La somme de toutes ces espèces (CO₃²⁻, HCO₃⁻, CO₂) peut varier légèrement car le carbone peut être aussi impliqué dans les processus biologiques.

I.1.1.2. Autres éléments minéraux présents dans l'eau de mer

L'élément bore est également présent dans l'eau de mer et peut avoir des incidences sur la santé à une certaine concentration. On le retrouve autour 4,5 mg.L⁻¹ dans l'eau de mer standard (Copin-Montégut, 2002). L'Organisation Mondiale de la Santé, dans ses préconisations de 2011 (WHO, 2011), estime que la concentration maximale en bore dans une eau potable doit être de 2,4 mg.L⁻¹. Cette préconisation a été réévaluée récemment puisqu'elle était de 0,5 mg.L⁻¹ antérieurement.

D'autres normes de potabilité seront énoncées dans la partie I.1.3. Le bore agit comme l'un des plus importants micronutriments des plantes, et il est essentiel à la croissance de la plupart des céréales. Néanmoins, le bore n'est bénéfique aux plantes que dans une quantité limitée. L'excès de bore peut avoir des conséquences négatives sur la flore, et peut-être toxique.

Par ailleurs, l'exposition prolongée à une eau ayant une quantité de bore trop importante peut avoir des effets nocifs sur les systèmes cardiovasculaire, nerveux, digestif et reproducteur des humains et des animaux. (Hou et al., 2013)

Le bore dans l'eau de mer se retrouve principalement sous forme d'acide borique H_3BO_3 , mais peut être dissocié en fonction du pH en ion borate $H_2BO_3^-$. Le pKa pour cette dissociation est de 9,14 (Figure I-2) et le pH de l'eau de mer est compris entre 8,0 et 8,4. Son abattement en dessous des valeurs limites nécessite des opérations spécifiques dans la filière de dessalement. Ce point est disponible en Annexe 1.

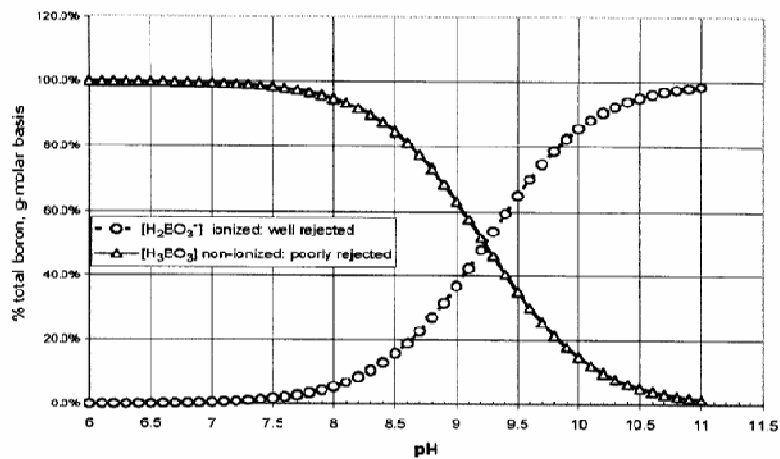


Figure I-2 : Diagramme de dissociation de l'acide borique en ion borate (Withers, 2005)

De nombreux autres éléments sont présents à l'état de trace (moins de 0,1 ppm), comme par exemple l'ion baryum Ba^{2+} ou l'iode I^- . Certains ions métalliques sont également rencontrés dans l'eau de mer à une concentration d'au moins une partie par billion en masse (ppb) : titane, zinc, nickel, aluminium, chrome, cadmium, cuivre, fer, manganèse, plomb, mercure (Brown et al., 1997).

Enfin, l'eau de mer contient certains éléments nutritifs que les phytoplanctons utilisent pour produire de la matière organique par photosynthèse. Ces éléments, en dehors du carbone, sont principalement le phosphore, l'azote inorganique et le silicium dont les différentes formes sont présentées dans le Tableau I-3.

Tableau I-3 : Descriptions des éléments nutritifs rencontrés dans l'eau de mer (d'après Brown et al., 1997)

Elément	Forme	Localisation ou proportion	Concentration ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)
Phosphore	HPO_4^{2-}	90%	Autour de 1
	PO_4^{3-}	10%	Autour de 1
Azote inorganique	N_2 (gaz dissous)	Majoritaire	-
	NO_3^-	Zones oxygénées	Quelques dizaines
	NO_2^-	Zones anoxiques	Entre 0,1 et 2
	NH_4^+	Zones oxygénées et anoxiques	Entre 5 et 100
Silicium	$Si(OH)_4$	Principalement régions volcaniques et en surface (coquilles d'organismes)	Entre 25 et 550

I.1.2. Composition organique

Les océans constituent le réservoir de carbone organique le plus important sur Terre. La majeure partie de ce carbone organique des océans est présente sous forme dissoute (à plus de 90%) et l'autre partie est dite sous forme particulaire (Benner et al., 1997). La fraction particulaire est définie comme la fraction retenue sur une membrane ayant des pores de diamètre de 0,2 à 1,0 μm . Dans la pratique, une taille de 0,45 μm est la plus souvent utilisée (Baldock et al., 2004).

Les matières organiques naturelles (MONs) présentes dans les eaux sont composées d'un mélange extrêmement complexe de composés variés. Cette variété est la conséquence des divers procédés de formation et de dégradation impliqués (Filella, 2014). Pour cette raison, les études sur les MONs ont peu souvent traité de composés purs, privilégiant un groupe de composés fractionnés au moyen de plusieurs techniques. Ces groupes de « composés homologues » ont des caractéristiques physico-chimiques similaires définies dans la pratique. Les acides humiques et fulviques, mais aussi les hydrates de carbone, sont des exemples de ces groupes.

En pratique, différents « composés homologues » ne sont pas nécessairement indépendants. Par exemple, les carbohydrates sont présents dans les substances humiques mais aussi dans les particules transparentes d'exopolymères (PTE ou TEP en anglais) ou substances exopolymériques (EPS en anglais). Ainsi, les MONs peuvent être classifiées en fonction de (Filella, 2014):

- leur origine : exopolymérique, extracellulaire, terrestre...
- leur catégorie biochimique : hydrates de carbone, lipides, protéines...
- leur méthode de fractionnement physique ou chimique : poids moléculaire, dissous, ou acides fulviques, humiques, hydrophiles...
- leur assimilation ou leur dégradabilité
- leur réponse aux réactifs colorimétriques ou aux techniques spectroscopiques : PTE, chromophoriques, fluorescents...

Quatre grandes catégories (non indépendantes les unes des autres) sont couramment utilisées dans le domaine du traitement de l'eau et du dessalement d'eau de mer en particulier : les substances humiques, les composés fluorescents ou fluorophores, le carbone organique dissous (COD) et ses différentes fractions - notamment les composés neutres de faible poids moléculaire (FPM) - ainsi que les matières organiques particulières dont les PTE.

Le Tableau I-4 présente un résumé des tailles caractéristiques et des concentrations habituellement rencontrées en eau de mer des différentes fractions de MON particulièrement étudiées en dessalement d'eau de mer. Elles seront donc particulièrement étudiées dans cette thèse. La variabilité des concentrations est finalement relativement restreinte.

Tableau I-4 : Taille caractéristique et concentration usuelle des fractions des MONs particulièrement étudiées en dessalement d'eau de mer

	Fractions des MONs		
	COD	PTE colloïdales	FPM neutres
Taille moyenne ou poids moléculaire (Huber et al., 2011)	<0.45 µm	>150.000 Da et <0,45 µm	<350 Da
Gamme de concentration usuelle dans l'eau de mer (mg.L ⁻¹)	[1,0-2,0] (McCarthy et al., 1993)	[0,3-1,5] (Villacorte et al., 2009)	[0,2-1,5] (Jeong et al., 2014)

1.1.2.1. Substances humiques

Le terme « substances humiques » regroupe principalement des acides humiques et fulviques mais leur proportion et leurs caractéristiques peuvent considérablement varier d'une source d'eau à une autre. (Hassellöv, 2005). Elles peuvent être dissoutes (dans la majorité des cas des eaux de mer) ou particulaires. Leur composition et leur structure, notoirement élusives et inconstantes, rendent difficile la détermination d'une propriété intrinsèque qui permettrait de les quantifier. Cela reste néanmoins le type de matière organique le plus largement utilisé dans les études en tant que modèle de MON. Les substances humiques ne font pas partie d'une catégorie biochimique précise.

La présence des substances humiques est donc déterminée indirectement par divers paramètres de substitution. Ces paramètres incluent notamment l'absorbance ultraviolet (UV) ou la fluorescence (Hassellöv, 2005). L'absorbance UV à 254 nm est souvent utilisée pour quantifier la présence de structures aromatiques dans les substances humiques. Néanmoins, la propriété de substitution mesurée, ne caractérise qu'une partie des substances humiques (Filella, 2014). Par ailleurs, l'utilisation de la méthode LC-OCD (présentée dans les paragraphes suivants) sur un échantillon donné ne permet pas forcément de détecter l'ensemble des substances humiques. Elle permet uniquement de conclure que les composés ainsi isolés correspondent à des substances humiques. La méthode ne permet donc pas de déterminer de façon exhaustive la quantité de substances humiques de l'échantillon.

Une récente étude (Hung et al., 2013) a également démontré la différence de comportement des substances humiques d'une eau de mer, d'une eau de rivière de Corée du Sud et de l'acide humique commercial au contact d'une membrane d'OI lors de la filtration. Dans cette étude, les substances humiques de l'eau de mer avaient une masse moléculaire moyenne de 760 Da, celles de l'eau de rivière une masse de 1 000 Da, et l'acide humique commercial une masse de 1 900 Da. Par conséquent, les acides humiques commerciaux et les substances humiques réelles sont très différents en taille et en structure. Pour les mêmes conditions opératoires, toutes ces substances ont eu des comportements différents en matière de chute de flux de l'OI à l'échelle laboratoire et surtout avec l'acide humique commercial en comparaison avec les deux substances humiques réelles. En conclusion, l'utilisation d'acide humique commercial n'est probablement pas représentative du comportement des substances humiques réelles. Il est donc nécessaire d'utiliser des eaux réelles chargées naturellement en substances humiques pour les études si on veut caractériser correctement les interactions membranes/eau de mer. Seule de l'eau de mer réelle sera donc utilisée dans cette thèse.

1.1.2.2. Carbone organique dissous

Les MODs de l'eau de mer sont issues de l'activité biologique des matières organiques vivantes, des apports par les fleuves, de l'activité humaine et des apports atmosphériques. Les éléments caractéristiques des MODs sont le carbone, l'azote et le phosphore. Le carbone C en est le principal constituant. Ceci explique le recours à la seule mesure du carbone organique dissous (COD). De nombreux auteurs effectuent la mesure sur le carbone organique total (COT) mais en eau de mer, le COD représente plus de 99% du COT (Benner et al., 1997).

Dans l'eau de mer de surface, la concentration en COD est souvent comprise entre 0,5 et 4 mg.L⁻¹, mais peut atteindre 20 mg.L⁻¹ pour certaines eaux côtières, mesure à rapprocher de celle rencontrée dans les fleuves et rivières. Pour les océans ouverts, la concentration est d'environ d'1 mg.L⁻¹ (Méricq, 2009).

Un fractionnement sur résine a démontré que la majorité des matières organiques de l'eau mer (Corée) est hydrophile. La fraction hydrophile peut, par exemple, représenter 59,6%, la fraction hydrophobe 13,9% et 26,5 % n'est ni complètement hydrophile, ni complètement hydrophobe (Jeong et al., 2013b).

Récemment, grâce aux progrès des techniques analytiques pour l'étude de solutions aqueuses, il a été possible de coupler chromatographie liquide haute performance de séparation stérique avec détecteur de carbone organique total (qui détecte aussi spécifiquement le carbone organique dissous hydrophile) appelé LC-OCD. Cela a notamment été étudié par l'équipe du Docteur Huber en Allemagne (Huber et al., 2011). Son application sur une eau de rivière a permis de déterminer cinq fractions de tailles moléculaires différentes qui caractérisent les cinq substances représentatives du carbone organique hydrophile dissous d'une eau et de les quantifier. Les cinq fractions sont indiquées dans le Tableau I-5. Cette technique et cette classification (majoritairement biochimique) ont ensuite été reprises par de nombreuses équipes de recherche dans le domaine du traitement de l'eau.

Tableau I-5 : Composition des cinq fractions représentatives du carbone organique dissous d'une eau par LC-OCD (Huber et al., 2011)

Fraction	Poids moléculaires (Da)	Composition
Biopolymères	>20 000	Polysaccharides et protéines
Substances humiques (SH)	~1 000	Acides humiques et fulviques
« Building blocks » (sous-produits des SH)	300-500	Produits d'altération et d'oxydation de substances humiques
Composés neutres faible poids moléculaire (FPM)	<350	Alcools, aldéhydes, cétones et acides aminés
Acides organiques faible poids moléculaire (FPM)	<350	Acides organiques aliphatiques de bas poids moléculaire

Une analyse (Naidu et al., 2013) sur une eau de mer au large de Sydney en Australie (Chowder Bay) contenant $1,18 \text{ mg.L}^{-1}$ de COD a démontré que les fractions de faible poids moléculaire (<350 Da) sont celles présentes en majeure partie dans une eau de mer suivies par les substances humiques (~1000 Da). Les mêmes conclusions ont été obtenues par Simon et al., 2013 pour une eau de mer de la Méditerranée au large de Barcelone (300 m de la côte et à 10 m de profondeur). Ces valeurs sont présentées dans le Tableau I-6 suivant.

Tableau I-6 : Concentrations des différentes fractions du COD dans 2 eaux de mer (baie près de la Mer de Tasmanie en Océanie et Mer Méditerranée prélevée au large)

Fraction	Concentrations en mg.L^{-1} dans l'eau de mer de Tasman (Naidu et al., 2013)	Proportion du COD total	Concentrations en mg.L^{-1} dans l'eau de mer Méditerranée (Simon et al., 2013)	Proportion du COD total
Biopolymères	0,038	3,2 %	0,064	5,6%
Substances humiques	0,350	29,6 %	0,380	33,2%
« Building blocks »	0,063	5,3 %	0,201	17,6%
Composés faible poids moléculaire (FPM)	0,730	61,9 %	0,499	43,6%
COD total	1,181	100%	1,144	100%

Le carbone organique dissous est également distingué en fonction de sa biodégradabilité. Le carbone organique dissous biodégradable (CODB) correspond à la réduction du carbone organique dissous après 3 semaines. Le carbone organique assimilable (COA) est la fraction du carbone organique dissous biodégradable qui peut être facilement dégradé et utilisé pour le développement des microorganismes aquatiques.

Pour résumer, le COA est une partie du CODB qui est lui-même une partie du COD. En outre, il a été récemment démontré (Jeong et al., 2014) que la quantité de COA peut être corrélée à la quantité de composés de faible poids moléculaire (FPM) neutres (déterminée par méthode LC-OCD) selon l'équation $\text{FPM (neutres)} \approx 22 \times \text{COA}$ ($R^2=0,98$).

1.1.2.3. Fluorophores

Une caractérisation par fluorescence des MONs a été notamment utilisée pour identifier et détecter les différentes fractions des matières organiques dissoutes (MODs) (Jørgensen et al., 2011). Cette technique est aussi utilisée pour caractériser les substances colmatantes dans les procédés de filtration membranaire (Peiris et al., 2010 ; Peldszus et al., 2011). La technique utilise un rayon de lumière qui va exciter les électrons des molécules de certains composés et les fait émettre de la lumière de plus basse énergie détectée et quantifiée. Elle permet d'analyser directement des échantillons sans préparation particulière. Elle est très sensible et ne nécessite pas d'ajout de réactif. Une attention particulière doit être néanmoins apportée quant à l'interprétation des résultats. Il n'est pas possible de remonter à une concentration en COD par exemple (Korak et al., 2014).

Entre 20 et 70 % du COD pourrait être coloré et une partie de ce COD fluoresce (Laane et Koole, 1982) : ce sont les fluorophores. La mesure de fluorescence est obtenue à l'aide d'un

spectrofluorimètre dont le principe de fonctionnement est décrit dans le chapitre suivant. Les données sont rassemblées selon une matrice d'excitation et d'émission de fluorescence (MEEF) qui est construite à partir des spectres de fluorescence d'émission à différentes longueurs d'onde d'excitation couplés aux spectres d'excitation à différentes longueurs d'onde d'émission. Stedmon et al. (2003) ont appliqué PARAFAC (PARAllel FACtors analysis) aux MEEF pour analyser la MON et pour suivre sa production ainsi que sa dégradation dans l'environnement. Les différents fluorophores visualisés sur les MEEF sont depuis séparés selon la méthode numérique PARAFAC, qui est devenue courante pour l'analyse des MONs dans l'eau. L'explication de la méthode PARAFAC est développée dans le chapitre II.

Paula Coble (1996) a rendu populaire les matrices de fluorescence en géochimie environnementale en introduisant la caractérisation des pics en fonction de leur origine. Ainsi, en pointant la présence de pics sur une matrice de fluorescence, il devient possible de déterminer la composition en fluorophores d'un échantillon à partir d'une simple mesure de fluorescence.

Les positions les plus fréquemment observées dans l'eau de mer sont indiquées dans le tableau Tableau I-7. Le pic A et le pic C, sont reliés aux substances humiques. Le pic D et le pic E sont souvent attribués aux acides fulviques d'origine terrestre. Le pic T et le pic B sont associés à certaines protéines. Enfin, les pics N et M sont attribués à une matière organique d'origine marine. De manière générale, la méthode la plus fréquente pour observer ces pics est la mesure de l'intensité de fluorescence à la position du maximum de pics pour un couple de longueurs d'onde (λ_{EM} , λ_{EX}).

Tableau I-7 : Fluorophores majeurs de l'eau de mer rencontrés sur une matrice de fluorescence (Coble, 1996, Stedmon et al., 2003)

Noms des pics	$\lambda_{EX\ max}$	$\lambda_{EM\ max}$	Type
A	260	380-460	Substances humiques (UV)
C	320-360	420-480	Substances humiques (visible)
D	390	509	Acide fulvique terrestre ou du sol
E	455	521	Acide fulvique terrestre ou du sol
T	275	340	Protéinique, type Tryptophane
B	275	310	Protéinique, type Tyrosine
N	280	370	Originaire de l'activité de phytoplancton
M	290-310	380-420	Substances humiques marines

1.1.2.4. *Matières organiques particulières et particules transparente d'exopolymères transparents (PTE)*

Les matières organiques particulières (MOP) dans l'eau de mer surfacique sont majoritairement d'origine biologique (Ransom et al., 1998). Elles se composent de bactéries et de cellules algales de petite taille (moins de 1 μm jusqu'à quelques dizaines de μm). Ces bactéries peuvent être à l'origine du développement de biofilms sur les membranes si elles disposent de nutriments. La majeure partie des bactéries hétérotrophes marines peut être quantifiée par la méthode de comptage cellulaire sur boîte de Pétri grâce à un milieu de culture spécial décrit dans le chapitre suivant.

Les MOP dans l'eau de mer surfacique contiennent minoritairement des composés de petite taille (inférieurs à 10 μm - débris organiques fins, particules inorganiques (minéraux d'argile et composés hydratés insolubles)) et principalement des composés de quelques dizaines à quelques centaines de μm : grands débris et agglomérats fécaux, produits de l'agrégation biologique. Les agrégats biologiques sont composés de dépôts biologiques siliceux, de matières organiques amorphes et de microorganismes parfois agrégés grâce à la présence (ou sous la forme) de particules transparentes d'exopolymères (PTE).

La présence de particules est habituellement quantifiée par la mesure de la turbidité en NTU (Unité de Turbidité Néphélométrique) qui repose sur la diffusion de la lumière à travers un échantillon. Il existe aussi la mesure du Silt Density Index (SDI) qui permet de donner un indice de colmatage d'une membrane de microfiltration (MF) sous des conditions de test précises. Puisque la taille des pores de la membrane de MF est de l'ordre de 0,1 μm , cet indice peut être utilisé pour détecter la présence de particules et colloïdes dans l'eau de mer. C'est aussi une mesure utilisée très communément par les chercheurs et les traités d'eau en tant qu'indice de colmatage des membranes d'OI où il est considéré qu'un SDI inférieur à 3 est préconisé pour un fonctionnement optimal de l'OI.

Le phytoplancton constitue un autre type de matière organique vivante qui peut, par exemple, être à l'origine des PTE que l'on retrouve dans l'eau de mer. Il s'agit d'un organisme autotrophe microscopique, composé premier de la chaîne alimentaire marine. A partir de nutriments et du CO_2 dissous il produit de la matière organique carbonée et dégage de l'oxygène par photosynthèse, en utilisant l'énergie lumineuse grâce aux chlorophylles qui font office de récepteur. Il existe différentes tailles et formes de phytoplanctons (Mercado et al., 2007).

Les PTE sont présentes dans les eaux de surface et consistent essentiellement en des polysaccharides acides même si la composition chimique est variable et complexe. Ce sont des particules collantes ayant l'aspect d'un gel et qui sont formées des exsudats d'algues, de mucus bactérien et du matériel des enveloppes gélatineuses entourant les phytoplanctons (Passow, 2000).

Néanmoins, les PTE se présentent souvent comme des agglomérations de particules et colloïdes qui peuvent varier en taille de quelques nanomètres à des centaines de micromètres. Elles sont fortement hydratées (parfois constituées de plus de 99% d'eau). Elles peuvent donc gonfler jusqu'à 100 fois leur volume solide (Verdugo et al., 2004). Elles se situent par conséquent à la limite des matières organiques dissoutes et particulaires.

Comme décrit précédemment, les PTE correspondent à une catégorie exclusivement définie par méthodologie. Il s'agit d'une classe de particules organiques qui peut être teintée par une solution acide de bleu Alcian. D'autres méthodes de quantification plus précises des PTE et de leurs précurseurs se développent (Villacorte et al., 2015a). La portion colloïdale des PTE peut aussi être analysée par LC-OCD comme une sous-partie des biopolymères, définie comme la fraction au-dessus de 150 kDa et en dessous de 0,45 μm . Les PTE colloïdales (cPTE) sont généralement présentes en plus grande concentration dans l'eau de mer que les PTE particulaires (Villacorte et al., 2010 ; Berman et al., 2011).

Leur étude dans le domaine du traitement de l'eau et du colmatage des membranes s'est récemment intensifiée depuis qu'il a été démontré qu'elles pouvaient contribuer, avec leurs précurseurs, au colmatage organique et biologique des membranes (Filella, 2014). Ce point sera développé dans la partie I.2.2.1.

I.1.3. Normes de potabilité sur les principaux éléments d'une eau

L'objectif de notre projet est, notamment, le dessalement de l'eau de mer pour approvisionner les populations locales en eau potable. Par conséquent, il convient de s'intéresser particulièrement aux caractéristiques d'une eau potable. L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) définit régulièrement des préconisations sur la qualité de l'eau potable, sur lesquelles les états (notamment de l'Union Européenne) s'appuie pour l'élaboration de standards nationaux en matière de réglementation sur les eaux destinées à la consommation humaine. Les cas de trois pays sujets à de fortes chaleurs et à de nombreuses pénuries d'eau seront abordés : le Maroc, pays côtier nord-africain bordé par l'Océan Atlantique et la Mer Méditerranée ; l'Espagne, péninsule du sud de l'Europe bordée par la Mer Méditerranée et l'Océan Atlantique et Abu Dhabi faisant partie de l'Etat des Emirats Arabes Unis, pays de la péninsule arabique bordé du Golfe Persique et du Golfe d'Oman.

Les principales valeurs maximales conseillées ou autorisées pour les principaux paramètres d'une eau (en dehors des paramètres biologiques) sont comparées dans le Tableau I-8. Tous les composés principalement issus de l'activité humaine tels que les pesticides, fongicides, herbicides, composés issus du pétrole, constituants radioactifs ne sont pas pris en compte dans ce tableau. De même, quelques ions métalliques n'ont pas été considérés car ils sont quasiment inexistant dans l'eau de mer (sauf événement accidentel exceptionnel).

Tableau I-8 : Normes de potabilité de principaux éléments de plusieurs pays

Paramètres	Recommandation OMS (WHO, 2011)	MAROC (SNIMA, 2006)	ESPAGNE (Ministerio Presi., 2003)	ABU DHABI (The Reg. Sup. Bur. Wat. 2014)
Turbidité (NTU)	5	5	5	4
pH	6,5<pH<8,5	6,5<pH<8,5	6,5<pH<9,5	7,0<pH<9,2
TDS (mg.L ⁻¹)	10 ³	-	-	10 ² <TDS<10 ³
Conductivité (μS.cm ⁻¹) 20°C	-	2700	2500	-
Sodium (mg.L ⁻¹)	200	-	200	150
Chlorure (mg.L ⁻¹)	250	750	250	250
Aluminium (mg.L ⁻¹)	-	0,2	0,2	0,2
Fer (mg.L ⁻¹)	2,0	0,3	0,2	0,2
Cuivre (mg.L ⁻¹)	2,0	2,0	2,0	1,0
Manganèse (mg.L ⁻¹)	0,4	0,5	0,05	0,4
Sulfates (mg.L ⁻¹)	500	400	250	250
Bore (mg.L ⁻¹)	2,4	0,3	1,0	2,4
Chlore résiduel (mg.L ⁻¹)	0,5<Cl ₂ <5,0	0,5<Cl ₂ <1,0	1,0	0,2<Cl ₂ <0,5

Le Tableau I-8 met en évidence la nécessité d'un traitement de l'eau de mer avant son utilisation pour la potabilisation. La comparaison des quantités en ions sodium et chlorures entre l'eau de mer standard (Tableau I-2) avec les normes de l'OMS (Tableau I-8) démontre la nécessité d'éliminer 98,1% des ions sodiums et 98,7% des ions chlorures pour respecter la réglementation internationale. La filière de dessalement décrite dans la partie suivante permet notamment de se conformer à la plupart de ces normes.

1.2. Le dessalement par osmose inverse

1.2.1. Principe de l'osmose inverse, transfert de matière et colmatage

1.2.1.1. Pression osmotique et définition de l'osmose inverse

Lorsqu'une solution concentrée et une solution diluée sont séparées par une membrane dense et semi-perméable, l'eau diffuse au travers de la membrane de la solution la moins concentrée vers la solution la plus concentrée. Ce phénomène naturel, qui découle du deuxième principe de la thermodynamique, est l'osmose (ou osmose directe).

Le potentiel d'une solution d'eau pure est plus élevé que le potentiel d'une solution saline et la tendance naturelle sera de diminuer le potentiel le plus élevé. Par contre, si l'on applique progressivement une pression sur le compartiment de la solution la plus concentrée, le flux d'eau qui traverse la membrane vers la solution concentrée commence par diminuer quand la pression appliquée est inférieure à la pression osmotique, puis s'annule quand la pression appliquée est égale à la pression osmotique.

Si la pression appliquée est supérieure à la pression osmotique, l'eau va traverser la membrane dans le sens inverse du flux osmotique, du compartiment concentré vers le compartiment dilué et le procédé mis en œuvre s'appelle alors l'osmose inverse (OI). Ce principe est illustré sur la Figure I-3.

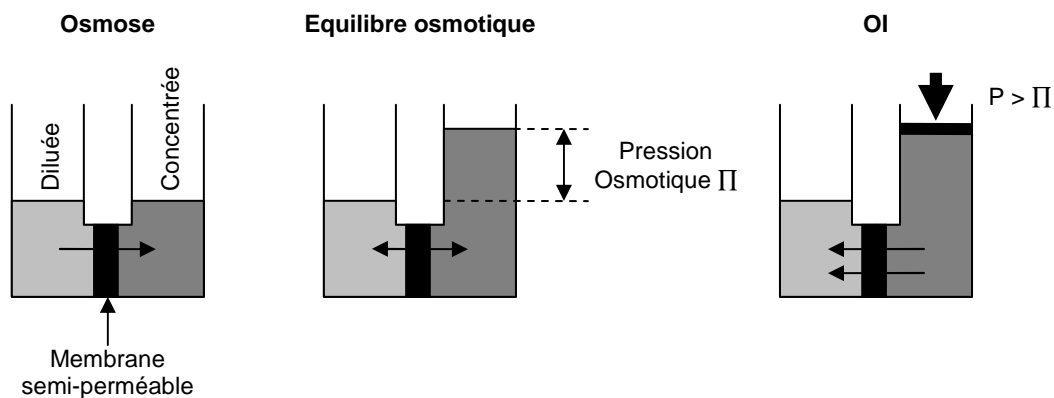


Figure I-3 : Schéma du principe des phénomènes d'osmose directe et d'OI

La pression osmotique peut être calculée par la loi de Van't Hoff : la pression osmotique exercée par un soluté est égale à la pression que ce corps aurait ainsi exercé dans l'état gazeux parfait dans le même volume et à la même température. Si le soluté est dissocié en i ions, la pression osmotique sera i fois supérieure. La pression osmotique d'une solution est proportionnelle à la concentration en solutés :

$$\Pi = i.C.R.T \quad \text{Équation I-2}$$

Avec :

Π la pression osmotique (bar)

i le nombre d'ions dissociés dans le cas d'un électrolyte

C la concentration molaire en sel (mol.L^{-1})

R la constante des gaz parfaits (égale à $0,082 \text{ L.bar}^{-1}.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

T la température en Kelvin (K)

A titre d'exemple, la pression osmotique de l'eau de mer à 20°C , assimilée à une solution de NaCl à 35 g.L^{-1} est égale à 28,7 bars. Pour vaincre cette pression osmotique, une pression de fonctionnement égale à environ deux fois la pression osmotique est couramment appliquée dans l'industrie du dessalement d'eau de mer par OI.

1.2.1.2. Mécanisme de transfert et polarisation de concentration

Dans le cas de l'OI, les transferts de solvant et de soluté au travers de la membrane semi-perméable se font majoritairement par diffusion : toutes les molécules (soluté et solvant) diffusent à l'intérieur de celle-ci sous l'action d'un gradient de concentration et de pression.

En l'absence de colmatage, le flux de solvant (l'eau) à travers la membrane est exprimé par l'équation suivante :

$$J = \frac{(PTM - \Delta\Pi)}{\mu.R_m} \quad \text{Équation I-3}$$

Avec :

J le flux d'eau à travers membrane ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

PTM la pression transmembranaire (Pa)

$\Delta\Pi$ la différence de pression osmotique de part et d'autre de la membrane (Pa)

μ la viscosité dynamique de l'eau dépendante de la température et de la salinité (Pa.s)

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

La perméabilité initiale d'une membrane à l'eau A_0 , exprimée en $\text{m.s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$, est définie par le terme suivant :

$$A_0 = \frac{1}{\mu.R_m} \quad \text{Équation I-4}$$

Le débit massique de solvant est obtenu en multipliant le flux de solvant par la surface membranaire S en m^2 .

De la même façon, on définit le flux J_s du soluté i à travers la membrane ($\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) :

$$J_{s-i} = B_i.\Delta C_i \quad \text{Équation I-5}$$

Avec :

B_i le coefficient de perméabilité au soluté i de la membrane ($m.s^{-1}$)

ΔC_i la différence de concentration en soluté i de part et d'autre de la membrane ($kg.m^{-3}$)

Un phénomène limitant intervient lors de l'OI : il s'agit de la polarisation de concentration au voisinage de la membrane. En effet, la membrane arrêtant certains sels et autres espèces, ils peuvent s'accumuler à la surface de la membrane et un profil de concentration se met en place côté concentrat avec une concentration maximale à la membrane. Ce profil de concentration induit un flux de rétrodiffusion. Un équilibre s'établit rapidement entre le flux transféré ($J.C_p$) à travers la membrane sous l'action du gradient de pression et le flux qui diffuse en sens inverse sous l'action du gradient de concentration de la couche limite vers la solution ($D \frac{\partial C}{\partial x}$).

La polarisation est un phénomène réversible qui se met en place très rapidement (de quelques secondes à quelques minutes) et disparaît si le gradient de force motrice est annulé.

Une représentation schématique de ce phénomène est proposée sur la Figure I-4.

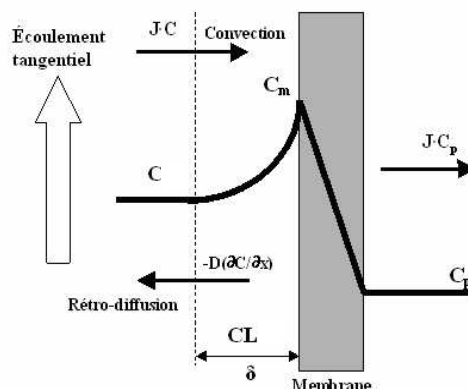


Figure I-4 : Représentation graphique du modèle du film avec polarisation de concentration

Le facteur de polarisation γ est défini comme le rapport de la concentration en sels à la membrane C_m sur la concentration moyenne en sels dans la solution C . Il dépend de l'épaisseur δ de la couche limite CL, contrôlée par l'hydrodynamique au voisinage de la membrane.

Les principales conséquences possibles de la polarisation de concentration peuvent être de deux types :

- une diminution du flux de solvant à travers la membrane due à une augmentation de la pression osmotique de la solution au voisinage de la membrane ;
- si les concentrations à la membrane atteignent la limite de solubilité des sels, un phénomène de colmatage par précipitation (entartrage principalement) peut se mettre en place si une étape de diminution de pH (appelée vaccination acide) n'a pas été prévue.

1.2.1.3. Paramètres de fonctionnement en osmose inverse

Dans la majorité des cas, l'OI est mise en œuvre avec des modules à membranes spiralées dans lesquels la filtration est réalisée en mode tangentiel. Dans un module spiralé l'eau à dessaler rentre sur le côté d'un module par les espaceurs et passe à travers la membrane en parcourant la longueur du module. L'eau filtrée est récoltée par un espace appelé collecteur de perméat qui amène vers un tube positionné au centre du module. Un module spiralé est schématisé sur la Figure I-5.

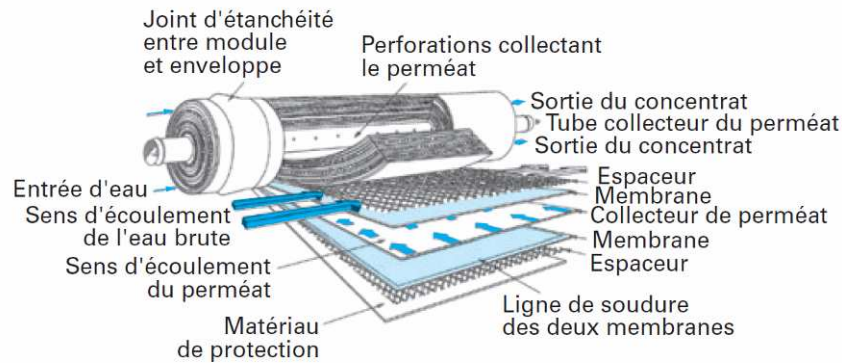


Figure I-5 : Schéma d'un module spiralé d'OI (Desclaux et Remigy, 2012)

Dans cette configuration, on définit le perméat comme l'eau dessalée et le concentrat comme l'eau salée qui n'est pas passée à travers la membrane et qui est recueillie à la sortie du module.

Plusieurs paramètres définissent les performances de l'OI.

Le principal est le taux de conversion Y : le rapport entre le débit de perméat et le débit d'alimentation. Dans le cas de filtration d'eau de mer par OI, le taux de conversion est généralement compris entre 30 et 45%, et dans le cas des eaux saumâtres entre 65 et 85%.

Le taux de rejet apparent en sels TR est le rapport de la différence de concentration en sels entre l'alimentation et le perméat sur la concentration en sels dans l'alimentation. On distingue le taux de rejet apparent (TR_{app}) du taux de rejet réel ($TR_{réel}$) qui prend en compte la concentration en sel au voisinage de la membrane côté concentrat plutôt que la concentration dans l'alimentation.

$$TR_{app} = 100 \cdot \left(\frac{C_0 - C_p}{C_0} \right) \quad \text{Équation I-6}$$

$$TR_{réel} = 100 \cdot \left(\frac{C_m - C_p}{C_m} \right) \quad \text{Équation I-7}$$

Les taux de rejet apparents en OI sont généralement compris entre 99,4% et 99,8% pour les eaux de mer.

Enfin, le facteur de concentration FC , qui donne une indication globale de la salinité des concentrats par rapport à l'alimentation, peut être défini comme suit (Greenlee et al., 2009) :

$$FC = \left(\frac{1}{1-Y} \right) [1 - Y \cdot (1 - TR_{obs})] \quad \text{Équation I-8}$$

Dans le cas de l'OI d'eau de mer, le facteur de concentration est limité à 2 ou 3 maximum à cause de la limite due à la pression osmotique qui impose un taux de conversion Y souvent inférieur à 50%.

I.2.2. Colmatage des membranes d'osmose inverse

I.2.2.1. Les différents types de colmatage et leurs conséquences sur la filière d'OI

De par sa fonction, l'OI, comme tout procédé membranaire est soumise au colmatage. Les principaux types de colmatage en OI, qui peuvent d'ailleurs apparaître simultanément, sont les suivants :

Le **colmatage par dépôt** : le dépôt peut contenir des particules ou colloïdes (argiles, débris, microorganismes, substances humiques particulaires, silice...) et des matières organiques (huile, protéines, acides humiques dissous...). Des rinçages à l'eau à forte vitesse et faible pression peuvent être efficaces pour éliminer ce type de colmatage si les composés du dépôt ne se sont pas adsorbés sur la membrane. Le colmatage par dépôt induit souvent une augmentation de la pression différentielle normalisée (perte de charge longitudinale côté concentrat) (Henthorne et Boysen, 2015). L'analyse de cette pression peut aider à prévenir ce type de colmatage.

Le **colmatage par entartrage** qui correspond au dépôt de matériaux inorganiques cristallisant à la surface des membranes lorsque la limite de solubilité des composés inorganiques est dépassée. Les dépôts rencontrés le plus fréquemment en dessalement sont principalement constitués de carbonate de calcium (CaCO_3), de sulfate de calcium (CaSO_4), de sulfate de baryum (BaSO_4), de sulfate de strontium (SrSO_4), de phosphate de calcium ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), d'hydroxyde de magnésium ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) et de composés à base de silice (Sweity et al., 2014). L'augmentation du taux de conversion élève la concentration en sel du côté concentrat augmentant ainsi la possibilité de colmatage par entartrage. L'entartrage peut être prévenu par différents traitements chimiques tels la vaccination acide (pour déplacer les équilibres calco-carboniques) ou l'utilisation d'antitartre spécifique.

L'**adsorption** correspond aux composés adsorbés sur ou dans la membrane et qui ne peuvent être enlevés que par des nettoyages chimiques. Ce colmatage est donc défini comme irréversible.

Enfin, le **biocolmatage** (*biofouling* en anglais) d'origine microbiologique correspond au dépôt, à l'adhésion et à l'accumulation de micro-organismes qui sécrètent notamment in situ des substances polymériques extracellulaires participant à la formation d'un biofilm. Ce type de colmatage est un phénomène majeur en OI faisant l'objet de nombreuses études car il s'agit du type de colmatage le moins compris et le plus difficile à vaincre. Les divers mécanismes de colmatage sont imbriqués : adsorption et dépôt de microorganismes ou biopolymères peuvent contribuer au biocolmatage.

Les inconvénients de tous les types de colmatage en OI sont nombreux et incluent, par exemple, une diminution de la production de perméat ainsi qu'une augmentation de la consommation énergétique. C'est pourquoi les filières de dessalement comportent des étapes de prétraitement visant à réduire ces phénomènes de colmatage. Toutes ces étapes seront décrites dans la partie I.3.

Lorsque les prétraitements ne sont pas assez efficaces, un nettoyage périodique peut être préconisé pour maintenir ou améliorer les performances des membranes d'OI qui seraient diminuées par le colmatage. Le type de produit de lavage à utiliser dépend grandement du type de membrane ainsi que de la nature du colmatage. L'expérience a démontré, toutefois, que le lavage le plus efficace serait la succession d'un lavage basique (pH 10) et d'un lavage acide (pH 2) entrecoupés de rinçage à l'eau (Madaeni et al., 2001). Le colmatage par adsorption et le biocolmatage n'est jamais complètement éliminé par ce type de lavage. De plus, de fréquents lavages chimiques peuvent réduire la durée de vie des membranes entraînant, et par conséquent, une augmentation substantielle des coûts de fonctionnement des installations d'OI, pouvant alors représenter jusqu'à 50% du coût total (Matin et al., 2011). La plupart des auteurs considèrent que le biocolmatage est le type de colmatage le plus difficile à maîtriser en conditions réelles (Vrouwenvelder, 2001 ; Habimana et al., 2014). La formation de biocolmatage peut induire les conséquences suivantes (Flemming, 1997):

- résistance membranaire augmentée et donc production de perméat diminuée,
- consommation énergétique augmentée,
- augmentation de la résistance à l'écoulement tangentiel à la membrane,
- inhibition du transfert par convection à proximité de la membrane,
- polarisation de concentration induite par la réduction du flux tangentiel,
- diminution du taux de rejet en sel,
- dégradation microbienne éventuelle des membranes,
- diminution de la durée de vie du module d'OI en raison des lavages chimiques répétés.

Par ailleurs, cela engendre l'augmentation des coûts d'exploitation en raison de :

- la perte de production,
- l'altération de la qualité du produit,
- l'augmentation des coûts énergétiques,
- l'augmentation de la fréquence des lavages chimiques,
- l'augmentation de la fréquence de remplacement des modules.

Pour la suite de ce travail nous allons donc nous intéresser spécifiquement au biocolmatage.

1.2.2.2. Formation du biocolmatage

Plusieurs paramètres influencent la formation et la croissance d'un biofilm, parmi lesquels le type de bactéries et microorganismes présents, et particulièrement les bactéries planctoniques, mais aussi la concentration en nutriments. Les microorganismes peuvent se multiplier même si leur nombre est fortement réduit, et ils ne le feront que si des nutriments sont disponibles pour apporter de l'énergie et pour la biosynthèse cellulaire.

Généralement, le biofilm se développe suivant les trois phases suivantes :

La phase d'induction, ou initiation, correspond à la colonisation primaire par les microorganismes. La prévention du développement du biofilm sur les membranes nécessite par conséquent d'adopter une stratégie pour réduire cette colonisation. Cette première phase est décrite par la Figure I-6. Cette phase d'adhésion primaire des microorganismes sur la membrane est contrôlée par divers facteurs tels que (Habimana et al., 2014):

- la concentration de microorganismes proche de la surface de la membrane à cause de la filtration qui amène et concentre la matière proche de la membrane, ce qui peut couvrir la membrane d'une couche dense de gâteau et favoriser le développement bactérien ;

- le matériau de la membrane : un matériau rugueux accélérerait l'attachement de bactéries grâce à sa plus grande surface de contact et empêcherait aussi le détachement de ces bactéries ; une surface très hydrophobe ou faiblement chargée électro négativement augmenterait aussi l'adhésion de bactéries même si il n'est pas possible de généraliser car les propriétés des microorganismes peut aussi influencer l'adhésion ;

- les propriétés des parois cellulaires des bactéries car ils contiennent de nombreux polysaccharides qui peuvent contribuer à l'adhésion irréversible de ces cellules et à l'adhésion de nouvelles cellules ;

- les facteurs environnementaux tels que la température, le pH, la concentration en sels ; une forte concentration en sels peut, en réduisant les doubles couches électroniques entourant les cellules et la surface membranaire, mener à une agrégation des cellules et une augmentation de l'adhésion de ces cellules sur la membrane.

La phase de croissance logarithmique correspond à la multiplication cellulaire sur la surface de la membrane. Lors de cette phase, la croissance cellulaire est le mécanisme prépondérant en comparaison à l'adhésion des cellules planctoniques.

La phase de plateau correspond à l'équilibre entre la croissance du biofilm (adhésion et multiplication des cellules), le détachement et la sénescence (vieillessement) cellulaire. Le développement de cette phase dépend de la concentration en nutriments, de la stabilité mécanique du biofilm ainsi que des forces de cisaillement. La concentration en cellules de l'eau d'alimentation n'a, quant à elle, pas d'influence sur le développement de cette phase. Lors de cette phase les propriétés initiales de la surface de la membrane sont masquées par le biofilm, ce qui peut, notamment, induire une diminution de la perméabilité ou une augmentation de la pression différentielle normalisée.

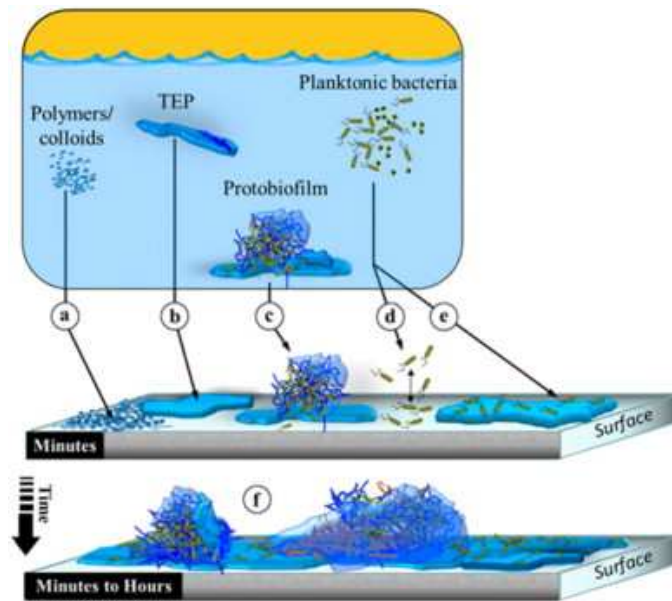


Figure I-6 : Illustration de la phase d'initiation du biofilm par les éventuels responsables : (a) biopolymères colloïdaux, (b) PTE et autres nutriments et (c) protobiofilm (PTE en suspension avec colonisation et émanation microbienne extensive). Les bactéries peuvent s'attacher (d) de façon réversible sur les surfaces propres ou (e) de façon irréversible sur des surfaces déjà colonisées. Lorsque les nutriments ne sont pas limités dans l'eau, (f) une couverture continue par un biofilm mature peut se développer en une courte période de temps (de quelques minutes à quelques heures). (Villacorte et al., 2015b)

1.2.2.3. Détection du biocolmatage

L'une des méthodes les plus probantes pour détecter le biocolmatage est l'autopsie membranaire qui est une technique destructive (Flemming, 1997 ; Vrouwenvelder et al., 2008 ; Lee et Kim, 2011). L'autopsie membranaire permet d'analyser l'accumulation de biomasse sur la membrane, la structure du biofilm par microscopie ou l'analyse de la population microbienne. Puisque cette méthode est destructive et nécessite un lourd déploiement de techniques analytiques, il n'a pas été choisi d'adopter cette méthode dans ces travaux.

Plus habituellement, le diagnostic de biocolmatage est posé lorsqu'il n'y a pas d'autre explication à l'augmentation des pertes de charge longitudinales côté concentrat et/ou à la chute de flux. Cela se révèle assez juste puisque la plupart des systèmes membranaires sont soumis aux biofilms (Flemming, 1997). Néanmoins, cette méthode n'est pas assez sensible pour détecter les premières phases de formation du biofilm (Vrouwenvelder et al., 2008).

L'analyse de la qualité de l'eau peut, par contre, permettre de prédire le potentiel de biocolmatage d'une eau de mer (en tant que diagnostic préalable rapide - Vrouwenvelder et al., 2008 ; Lee et Kim, 2011). En effet, comme indiqué dans la partie 1.1.2.2, il est possible de mesurer le COD ou le carbone organique assimilable (COA) dans les eaux qui sont les principaux responsables de ce type de colmatage. Le COA est la fraction du carbone organique dissous biodégradable qui peut être facilement dégradé et utilisé pour le développement des microorganismes aquatiques. « Le COA peut être considéré comme un indicateur du potentiel de croissance biologique ou potentiel de biofouling ». Une nouvelle méthode de quantification du COA a d'ailleurs été mise au point

récemment par une équipe de recherche australienne (Jeong et al., 2013d). Elle nécessite l'utilisation de souches bactériennes *V. fischeri*. En outre, comme décrit dans le paragraphe I.1.2.2 il a été récemment démontré (Jeong et al., 2014) que la quantité de COA peut être corrélée à la quantité de molécules neutres à faible poids moléculaire (FPM) déterminée par méthode LC-OCD. Par soucis de simplicité et de rapidité, il a donc été choisi ici d'étudier dans ces travaux la concentration en COD et en particulier en molécules neutres à FPM plutôt que celle en COA.

La mesure de la quantité d'Adénosine Tri Phosphate (ATP), biomolécule présente dans toutes les cellules vivantes, ou le comptage bactérien des bactéries hétérotrophes sur boîte de Pétri peuvent aussi être des indicateurs de potentiels de biocolmatage dans l'eau de mer (Veza et al., 2008 ; Vrouwenvelder et al., 2008 ; Naidu et al., 2013). L'analyse de l'ATP est une méthode utilisant des réactifs très sensibles à la température et à la durée de stockage, qui nécessite en plus une étape de pré-concentration dans l'eau de mer. Pour ces raisons, il a été choisi dans ces travaux de développer le comptage des unités formant colonie (UFC) sur boîte de Pétri dans l'eau de mer. Cependant, il n'y aurait pas de corrélation entre le nombre de cellules dans l'eau et l'augmentation de biofilm. En effet, des cellules peuvent être arrachées par des forces de cisaillement, ou elles peuvent quitter le biofilm lorsque des groupes de cellules (parties du biofilm) peuvent être détachées. Ces événements ont lieu de façon aléatoire (Flemming, 1997).

En outre, plus récemment, la mesure de la concentration en particules transparentes d'exopolymères (PTE-voir paragraphe I.1.2.4) a prouvé qu'elle pouvait être un indicateur de potentiel de biocolmatage de l'eau puisque ces particules sont particulièrement impliquées dans sa formation (Lee et al., 2015 ; Villacorte et al., 2015b). Il a donc été choisi dans ces travaux de thèse de quantifier les PTE dans l'eau de mer.

Enfin, d'autres techniques plus récentes d'analyse de la qualité de l'eau ou de nouveaux capteurs de détection du biocolmatage se développent et nécessitent d'être étudiés avec attention. Ils ne seront pas mis en œuvre dans ces travaux.

I.2.2.4. Stratégies de lutte contre le biocolmatage

La première stratégie évidente de lutte contre le biocolmatage est l'utilisation de biocides qui sont des agents désinfectants permettant d'inactiver les microorganismes ou leurs activités. Pour le contrôle du biocolmatage en dessalement d'eau de mer par OI, plusieurs désinfectant sont utilisés (Kim et al., 2009). Le plus courant est l'utilisation de l'hypochlorite de sodium (NaOCl) libérant de chlore libre (HOCl, OCl⁻). Certains auteurs ont démontré qu'il fallait une concentration en chlore d'au moins 0,5 ppm pour que l'augmentation du biocolmatage soit négligeable (Saeed, 2002). Or la plupart des membranes d'OI sont en polyamide qui est un matériau qui ne supporte pas les concentrations en chlore au-delà de 0,1 ppm (Kang et al., 2007). Par conséquent, l'utilisation d'un autre produit chimique : le bisulfite de sodium (Na₂SO₃)₂ est souvent utilisé avant OI pour neutraliser l'effet oxydant du chlore. La consommation en produits chimiques dans de telles installations est donc importante et inadéquates au fonctionnement de petites installations de dessalement vouées à être autonomes et en lieux isolées. De plus, il a été démontré que l'utilisation de chlore pouvait être inefficace pour réduire le biocolmatage des membranes d'OI (Khan et al., 2015). En effet, bien que

cela soit une approche fréquemment utilisée, selon Flemming (1997), ce contrôle du biocolmatage en réduisant seulement le nombre de microorganismes dans la phase aqueuse est difficile à effectuer. Cet auteur considère que les microorganismes vont toujours envahir et coloniser les systèmes car leur présence est inévitable. La désinfection des systèmes ne mène pas à leur stérilisation et ne peut pas être maintenue sur une longue période de temps.

Par conséquent, l'autre stratégie de lutte contre le biocolmatage est la mise au point de prétraitements avant OI (Matin et al., 2011). L'amélioration des prétraitements afin d'éviter ou limiter le biocolmatage constitue un enjeu majeur en matière de réduction des coûts et d'amélioration des performances du procédé (voir paragraphe 1.2.2.2). Les stratégies de prétraitements (Henthorne et Boysen, 2015) peuvent consister à éliminer au maximum leurs nutriments. En effet, les nutriments pour les microorganismes peuvent être des matières organiques (voir 1.1.2), des phosphates, ou des nitrates. Par ailleurs, il a été récemment démontré que les PTE peuvent initier, augmenter, et même accélérer l'accumulation de biofilm sur les membranes d'OI (Berman et al., 2011; Villacorte et al., 2015b). Par conséquent, une des stratégies pour réduire le biocolmatage est l'élimination des nutriments tels que le COD (et particulièrement les composés FPM neutres) ou de ses initiateurs tels que les PTE. Ceci sera la stratégie adoptée dans cette thèse.

1.3. La maîtrise du colmatage des membranes d'osmose inverse : la filière de prétraitement

Les filières de prétraitement ont évolué au cours des projets, dans une recherche d'amélioration du fonctionnement de l'OI et de meilleure maîtrise de son colmatage. On distingue aujourd'hui deux filières de prétraitement avec OI pour le dessalement des eaux : la filière dite conventionnelle, encore utilisée majoritairement et la filière membranaire, plus récente, qui se développe.

1.3.1. Les filières conventionnelles de prétraitement

Un schéma de l'exemple d'une telle filière de prétraitement conventionnel d'OI est proposé sur la Figure I-7.

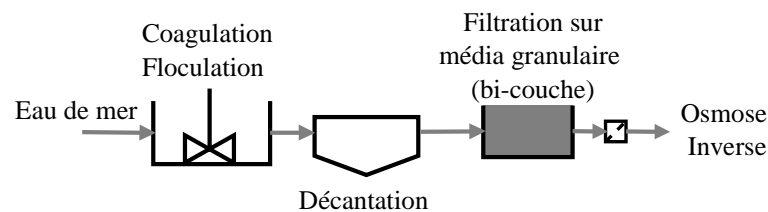


Figure I-7 : Exemple de filière de prétraitement conventionnel rencontrée en OI

Elle consiste typiquement en la succession des étapes suivantes :

La prise d'eau dans le milieu naturel avant d'arriver dans la filière de dessalement. Ceci peut se faire par deux moyens : la prise d'eau de surface ou la prise d'eau souterraine. La prise d'eau de surface se réalise à travers des canalisations directement en contact avec l'eau de mer, à quelques mètres de profondeur. Ce type de prise d'eau peut être soumis à des problèmes hydrauliques de réduction de flux dus au développement d'espèces marines ou à l'entraînement de méduses. La prise d'eau souterraine peut être réalisée par des puits côtiers (ou galeries). Cette technique est plus onéreuse car elle nécessite plus de travaux et des matériaux plus résistants à l'eau de mer. Leur construction dépend beaucoup de la géologie du sol. Les puits peuvent être construits verticalement, horizontalement ou diagonalement. Cette technique permet de réduire l'impact sur la vie aquatique. Par ailleurs, en ce qui concerne la performance du procédé, les espèces marines auront moins tendance à se développer dans les canalisations et la filtration naturelle à travers le sol est un avantage. Par conséquent, l'eau puisée par cette technique est souvent de meilleure qualité en comparaison avec une eau puisée en surface (Henthorne et Boysen, 2015).

La chloration est nécessaire pour désinfecter et éviter la reviviscence biologique tout au long de la filière de prétraitement. Le chlore est souvent ajouté sous forme d'hypochlorite de sodium (NaOCl) ou de gaz dichlore (Cl₂) qui est hydrolysé sous forme d'acide hypochloreux (HOCl). On appelle chlore libre résiduel la somme des espèces : Cl₂, HOCl et OCl⁻. Une concentration en chlore libre résiduel compris entre 0,5 et 1 mg.L⁻¹ est généralement maintenue le long de la filière de prétraitement. Néanmoins, le temps de contact étant assez long dans la filière de prétraitement, le chlore peut

réagir avec la matière organique de l'eau et produire des sous-produits qui peuvent être carcinogènes tels que les trihalométhanes (Jamaly et al., 2014).

L'acidification réduit le pH de l'eau de mer (entre 5 et 7 généralement), ce qui augmente la solubilité des différents sels tels que le carbonate de calcium de manière à éviter leur précipitation. L'acide le plus couramment utilisé est l'acide sulfurique (H_2SO_4), mais l'acide chlorhydrique (HCl) peut également être employé.

L'étape de coagulation/floculation permet d'agglomérer les particules et colloïdes présents dans l'eau de mer (plutôt chargés négativement) à l'aide de coagulants qui neutralisent les charges de surface puis de floculants qui facilitent l'agglomération des floccs formés. Les coagulants principalement utilisés sont le chlorure ferrique ($FeCl_3$) ou le sulfate ferrique ($Fe_2(SO_4)_3$). Les floculants sont le plus souvent des polymères anioniques de haut poids moléculaire.

L'étape de décantation (sédimentation) réalisée dans des bassins de décantation est généralement dimensionnée pour produire de l'eau avec des turbidités inférieures à 2,0 NTU et des Silt Density Index (SDI)_{15min} inférieurs à 6. (Voutchkov, 2010).

L'étape de flottation par air dissous est une alternative à l'étape de sédimentation. Il s'agit d'utiliser de fines bulles d'air pour faire flotter les particules légères et les substances organiques contenues dans l'eau de mer. Ces composés ainsi amenés en surface par flottation sont collectés pour être éliminés. L'eau clarifiée est acheminée vers la suite de la filière. (Villacorte et al., 2015b). Cette alternative est particulièrement mise en œuvre lorsque la qualité d'eau de mer brute est mauvaise et ne permettrait pas à la sédimentation d'éliminer efficacement les algues, les huiles ou d'autres polluants (Guastalli et al., 2013 ; Voutchkov, 2010).

La filtration sur média a lieu sur un lit fixe de sable, anthracite, gravier ou une combinaison de ces matériaux. La filtration est réalisée par gravité à l'air libre mais elle peut également être réalisée sous pression. Elle permet d'éliminer les particules et colloïdes restants à ce stade du procédé. Cette étape permet d'atteindre un SDI inférieur à 5 si le système est alimenté par une eau brute de bonne qualité (Villacorte et al., 2015b). Cependant, ce prétraitement peut être insuffisant en cas de mauvaise qualité d'eau pendant des orages ou lors d'efflorescences algales (*algal bloom* en anglais).

La déchloration est indispensable avant passage dans les membranes d'OI si le désinfectant utilisé en début de filière est le chlore, car les membranes d'OI sont souvent constituées de polyamides aromatiques qui sont des composés très sensibles à l'attaque chimique par le chlore (voir paragraphe I.2.2.4). La déchloration peut être réalisée en ajoutant du métabisulfite de sodium qui réduit l'acide hypochloreux ou en ajoutant un filtre à charbon actif.

L'ajout d'antitartre permet d'éviter la précipitation des principaux sels et rejoint l'objectif de l'étape d'acidification ce qui fait que l'une des deux étapes n'est parfois pas recommandée.

La filtration sur cartouche est utilisée comme dernière étape de la filière de prétraitement conventionnel. Les filtres ont un diamètre de pore compris entre 1 et 10 μm afin de protéger les membranes d'OI des particules plus grandes que 5-10 μm .

La Tableau I-9 propose une synthèse bibliographique succincte concernant l'utilisation du prétraitement conventionnel avant OI. Le tableau synthétise particulièrement l'influence du prétraitement sur la qualité de l'eau en matière de SDI_{15min} et, quand cela a été possible, en matière de taux d'élimination en COT et quantité de bactéries. De plus, lorsque cela a été étudié, l'impact du prétraitement sur les performances de l'OI a été relevé.

Tableau I-9 : Synthèse bibliographique succincte des principales études du prétraitement conventionnel avant OI d'eau de mer réelle

Auteurs	Eau de mer	Echelle- Procédés de prétraitement	Qualité de l'eau prétraitee	Influence sur l'OI
Al-Sheikh, 1997	Mer Rouge (Arabie Saoudite)	Industrielle- - Coagulation + Chlore + Filtres granulaires bicouches + antitartres	SDI ₁₅ variable parfois > 6	Colmatage organique et biologique + dégradation des membranes d'OI avec l'utilisation du chlore
Winters, 1997	Golfe du Mexique (Iles Caïmans)	Pilote- conventionnel	Non rétention des MODs	Colmatage organique intensif des membranes d'OI
Brehant et al., 2002	Mer Méditerranée (Espagne)	Industrielle - coagulation + chlore + filtres granulaires bicouches + antitartres	SDI ₁₅ < 4	-
Glueckstern et al., 2002	Mer Méditerranée (Israël)	Industrielle - coagulation + chlore + filtres granulaires bicouches + antitartres	SDI ₁₅ > 2,5	Prétraitement conventionnel non satisfaisant pour qualité d'eau brute particulièrement chargée en particules et MODs
Chua et al., 2003	Mer de Chine (Singapour)	Pilote - coagulation + antitartre + filtre granulaire	SDI ₁₅ = 4 en moyenne	-
Bonnelye et al., 2004	Golfe Persique (Arabie Saoudite)	Industrielle – Coagulation + flottation	0,25 NTU SDI ₁₅ < 3	Taux de conversion maximal en OI de 35%
Leparc et al., 2007	Mer Méditerranée (Espagne)	Industrielle - coagulation + chlore + filtres granulaires bicouches + antitartres	SDI ₁₅ < 3 Rétention des algues Non rétention des bactéries et des MODs	3 nettoyages chimiques nécessaires en 1 an mais très faible concentration en COT dans l'eau brute (< 0,8 mg.L ⁻¹)
Lorain et al., 2007	Mer Méditerranée (France)	Industrielle - coagulation + filtre à sable	SDI ₁₅ = 6 en moyenne	Diminution de la perméabilité de la membrane d'OI de 28% en 30 jours

Les études du Tableau I-9 démontrent que cette filière de prétraitement conventionnel présente de nombreux inconvénients, pour la plupart incompatibles avec un projet d'installation autonome de dessalement d'eau de mer (Pearce, 2007 ; Prihasto et al., 2009 ; Lau et al., 2014 ; Ang et al., 2015) :

- variation de qualité de l'eau d'alimentation vers les membranes d'OI ;
- difficultés de fournir un SDI constant inférieur à 3 (préconisation des fabricants de membrane) – voir I.1.2.4 ;
- aucune rétention des MODs rendant la qualité de l'eau propice au biocolmatage ;
- consommation de réactifs chimiques (coagulants, chlore...) ;
- utilisation considérable d'espace et fort besoin en main d'œuvre.

Ces limites du prétraitement conventionnel ont alors amené les chercheurs à développer une filière alternative utilisant des procédés membranaires pour mieux protéger les membranes d'OI.

I.3.2. Les filières de prétraitement intégrant un procédé membranaire

La recherche s'est alors intéressée à l'utilisation de procédés membranaires afin de pallier les limitations du prétraitement conventionnel. Les techniques dont il est question sont des procédés de séparation par membrane à basse pression, tels que la microfiltration (MF) et l'ultrafiltration (UF) qui vont être présentées dans les parties suivantes. D'autres chercheurs se sont aussi intéressés à la nanofiltration (NF) (~1 à 10 nm) qui est une technique proche de l'OI car leur niveaux de filtrations peuvent être identiques. Par conséquent, le risque est grand de déplacer vers la NF les mêmes difficultés rencontrées en OI : le colmatage et plus précisément le biocolmatage. La NF est donc un procédé de prétraitement qui n'a pas été considérée dans ces travaux de thèse.

I.3.2.1. Etat de développement des filières intégrant l'UF ou la MF

Après la prise d'eau et une préfiltration à disques ou sur cartouche de quelques centaines de μm , la filière de prétraitement membranaire fait intervenir l'UF ou la MF.

L'UF et la MF sont des techniques de séparation non dénaturantes des macromolécules ou des particules en suspension dans un liquide à travers des membranes poreuses. La taille des matières retenues par une membrane d'UF est de l'ordre de 0,01 μm ce qui permet de retenir colloïdes, bactéries et virus d'une eau. Celle des matières retenues par une membrane de MF est de l'ordre de 0,1 μm ce qui permet de retenir la plupart des colloïdes et bactéries d'une eau.

Il s'agit de séparations membranaires dites basse pression, car la pression transmembranaire (PTM) correspondant à la différence de pression de part et d'autre de la membrane est de l'ordre de 0,2 à 2 bar.

Les membranes sont assemblées en modules. Ces modules peuvent être tubulaires, à fibres creuses, spiralés ou plans. En matière de traitement de l'eau ainsi que de prétraitement avant OI,

l'industrie utilise principalement des modules à fibres creuses en filtration interne-externe (alimentation à l'intérieur des fibres et récupération du perméat à l'extérieur) ou externe-interne. La filtration peut être réalisée en mode frontal (avec un taux de conversion de 100%) ou en mode tangentiel.

Par définition, les membranes peuvent se colmater du fait de l'accumulation de matière à leur surface, du côté de l'alimentation. Les mécanismes de colmatage sont relativement bien connus aujourd'hui (Fane et Fell, 1987). On en distingue trois types :

Le dépôt de matière en surface qui correspond à la formation d'une couche poreuse appelée gâteau de filtration ou dépôt lorsque la solution à traiter contient des matières en suspension et, ou des colloïdes.

Le blocage des pores qui correspond à la pénétration et le blocage, partiel ou total, des pores de la membrane par des matières en suspension, dont la taille est proche de celle des pores de la membrane. Ce phénomène est relativement rare en UF.

L'adsorption qui correspond à la création de liaisons chimiques et/ou physiques entre des composés de l'eau à traiter ayant des affinités physico-chimiques pour les matériaux membranaires. Ce mécanisme est hydrauliquement irréversible.

Des rétrolavages périodiques à l'eau permettent de limiter les deux premiers de type de colmatage. Leur durée et leur fréquence sont optimisées pour chaque application (en général plusieurs secondes plusieurs fois par jour). Des rétrolavages améliorés, appelés CEB (*Chemical Enhanced Backwash* en anglais) sont souvent utilisés. Ils consistent en des rétrolavages à l'eau chlorée ou avec de la soude.

Des rétrolavages chimiques peuvent enfin être envisagés lorsque les chutes de perméabilité sont trop grandes. Ils se réalisent de la même façon qu'en matière d'OI, en alternant un lavage basique et un lavage acide.

La loi de Darcy peut être appliquée en MF ou UF d'un solvant pur :

$$J = \frac{PTM}{\mu.R_m} = L_{p0}.PTM \quad \text{Équation I-9}$$

Avec :

- J le flux de perméat en $m^3.s^{-1}.m^{-2}$, souvent exprimé en $L.h^{-1}.m^{-2}$
- PTM la pression transmembranaire en Pa
- μ la viscosité du solvant à la température de l'expérience en Pa.s
- R_m la résistance de la membrane
- L_{p0} la perméabilité de la membrane au solvant pur en $m^3.s^{-1}.m^{-2}.Pa^{-1}$
souvent exprimée en $L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$

Lors de la filtration d'une eau réelle, une diminution de la perméabilité de la membrane est observée due au phénomène de colmatage. Pour calculer la résistance hydraulique globale, il est possible d'associer une résistance de transfert à chaque mécanisme de colmatage et d'ajouter la résistance hydraulique de la membrane. Cette méthode est appelée modèle des résistances en série. Elle sera présentée dans le Chapitre II.

L'étude de l'état de développement de la MF en tant que prétraitement avant dessalement d'eau de mer par OI est proposée dans le Tableau I-10.

Tableau I-10 : Synthèse bibliographique succincte des principales études du prétraitement avant OI d'eau de mer réelle par MF (PVDF : Polyfluorure de Vinylidène ; PES : polyethersulfone)

Auteurs	Eau de mer	Echelle- Caractéristiques UF	Qualité du perméat UF	Influence sur l'OI ou commentaire sur la MF
Chua et al., 2003 / Teng et al., 2003	Mer de Chine (Singapour)	Pilote- Fibres creuses PVDF – 0,1 µm	SDI ₁₅ < 4	Forte augmentation de la PTM de la MF
Vial et Doussau, 2003	Mer Méditerranée (France)	Pilote- Fibres creuses PVDF – 0,1 µm	SDI ₁₅ < 3	-
Jeong et al., 2011	Golfe de Masan (Corée du Sud)	Pilote- Fibres creuses PVDF – 0,05 µm	< 0,1 NTU SDI ₁₅ < 4	En comparaison avec prétraitement conventionnel, taux de conversion de 53% au lieu de 38% pour même pression et taux de rejet supérieur (99% au lieu de 98%).
Al- Mashharawi et al., 2012	Mer Rouge (Arabie Saoudite)	Pilote- Fibres creuses PES – 0,1 µm	< 0,2 NTU SDI ₁₅ < 3 Elimination de 14 % du COT voire 45% avec coagulant FeCl ₃ , 3ppm	-

La MF garantit une qualité d'eau convenable en matière de SDI₁₅ et de turbidité. Cependant, peu d'études sont disponibles sur l'influence réelle de la MF sur l'OI. Par ailleurs, à l'échelle industrielle, L'UF est préférée à la MF car l'UF apporte un niveau de filtration plus grand (taille de molécules entre ~0,01 et 0,1 µm) permettant l'élimination des bactéries et des virus à un coût similaire à la MF (Lau et al., 2014). C'est pour ces raisons que l'UF a aussi été préférée dans cette thèse.

Un schéma présentant une filière d'OI prétraitée par UF est proposé sur la Figure I-8, et des exemples d'usines à grande échelle, prétraitées par UF sont donnés dans le Tableau I-11. Le Tableau I-11 montre que le déploiement de la technique d'UF dans la filière de prétraitement avec dessalement d'eau de mer par OI est relativement récent. Toutefois, une grande partie des nouvelles usines de dessalement optent pour ce type de prétraitement Lau et al. (2014).

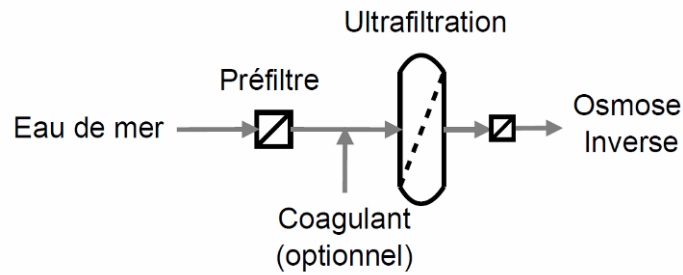


Figure I-8 : Exemple de filière de prétraitement par UF avant OI

Tableau I-11 : Quelques usines d'OI prétraitées par UF (Voutchkov, 2010 ; Lau et al., 2014)

Situation	Capacité (m ³ .j ⁻¹)	Date de mise en service
Adelaide, Australie	300 000	2012
Ashdod, Israël	270 000	2013
Fukuoka, Japon	50 000	2005
Kindasa, Arabie Saoudite	65 000	2006 (pour l'extension avec UF)
Accra, Ghana	60 000	2015
Yu-Huan, Chine	34 500	2007

Le Tableau I-12 présente la synthèse des principales études portant sur le prétraitement d'eau de mer (principalement réelle) par UF seule avant OI, effectuées à l'échelle laboratoire et à l'échelle pilote semi-industriel. Le tableau synthétise particulièrement l'influence de l'UF sur la qualité de l'eau en matière de turbidité, SDI_{15min} et, quand cela a été possible, en matière de taux d'élimination en COT et quantité de bactéries. De plus, lorsque cela a été étudié, l'impact de l'UF sur les performances de l'OI a été relevé.

Tableau I-12 : Synthèse bibliographique des principales études du prétraitement avant OI d'eau de mer réelle par UF seule (matériaux organiques seulement – PVDF : Polyfluorure de vinylidène, PES : polyethersulfone, PVP : polyvinylpyrrolidone, PAN : polyacrylonitrile)

Auteurs	Eau de mer	Echelle- Caractéristiques UF	Qualité du perméat UF	Influence sur l'OI
Teuler et al., 1999	Méditerranée (Espagne)	Pilote- Fibres creuses Cellulose - 100 kDa	-	Perméat OI qualifié de haute qualité
Van Hoof et al., 1999	Golfe Persique (Barheïn)	Pilote- Fibres creuses PES/PVP 0.02 µm	0,3 NTU SDI < 2	-
Côté et al., 2001	Saumâtre, Californie (USA)	Industrielle- Fibres creuses Immergées, PVDF - 0.02 µm	<0,1 NTU SDI < 2,9 Elimination COT 7%	-
Brehant et al., 2002	Méditerranée (Espagne)	Pilote- Fibres creuses Cellulose - 100 kDa	SDI < 0,8	Pas de colmatage de l'OI en 20 jours (conversion 40%)
Chua et al., 2003 / Teng et al., 2003	Mer de Chine (Singapour)	Industrielle -Fibres creuses PES - 100 kDa	SDI < 3 Taux d'élimination COT~0% Bactéries col. < 1 CFU.mL ⁻¹	-
Halpern et al., 2005	Océan Pacifique (USA)	Pilote-	SDI < 1,5	Pas de colmatage de l'OI sur 3 mois et qualité stable
Zhang et al., 2006	Mer de Chine (Chine)	Pilote- Fibres creuses PVDF - 80-120 kDa	< 0,2 NTU SDI < 3 Elimination COT ~35% Bactéries < 4 CFU.mL ⁻¹	-
Lorain et al., 2007	Méditerranée (France)	Pilote- Fibres creuses - 0.01 µm	< 0,1 NTU SDI < 2,5 Elimination COT ~20%	Pas de colmatage de l'OI sur 20 jours de fonctionnement
Xu et al., 2007	Mer Jaune, Chine	Pilote- Fibres creuses PAN - 50 kDa	< 0,01 NTU SDI < 3,5	Pas de colmatage de l'OI sur 2 mois de fonctionnement (conversion 33-38%)
Xu et al., 2008	Mer Jaune, Chine	Pilote- Fibres creuses PES/PVP 150 kDa PVDF 100 kDa	< 0,12 NTU SDI < 3	-

Jezowska et al., 2009	Mer Ligure (Italie)	Pilote- Fibres creuses PES	< 0,2 NTU SDI < 3,2 Bactéries < 4 CFU.mL ⁻¹	Pas de colmatage de la NF sur 4 jours
Zeng et al., 2009	Mer de Chine (Chine)	Pilote- Fibres creuses PVDF - 80-120 kDa	< 0,3 NTU SDI < 3	-
Ye et al., 2010	Mer Tasman (Australie)	Laboratoire- Fibres creuses immergées PVDF – 0,04 µm	Taux d'élimination des biopolymères de 60%	
Di Profio et al., 2011	Mer Tyrrhénienne (Italie)	Laboratoire- Fibres creuses PES - 70 kDa	Elimination COT ~46% (principalement biopolymères)	

Les études du Tableau I-12 ont été réalisées sur des eaux de mer réelles de qualités variables avec des modules d'UF de types, matériaux et seuils de coupure différents. Le seul prétraitement présent avant UF consistait souvent en un préfiltre (à disques, à mailles) de 100 à 200 µm.

Toutes les études ont mis en évidence l'impact prometteur de l'UF sur la qualité de l'eau avant OI, sur des périodes allant de quelques jours à quelques mois : quel que soit le matériau et le seuil de coupure des turbidités inférieures à 0,2 NTU et des SDI inférieurs à 3,5 ont été obtenus, ce qui est compatible avec les préconisations actuelles des fabricants d'OI. L'UF a donc aussi permis de produire de façon fiable des eaux de meilleure qualité et ce, quelque soit la qualité de l'eau brute en matière de salinité ou de concentration en matières organiques (Wilf et Schierach, 2001 ; Jamaly et al., 2014). Il est important de souligner que l'UF a aussi permis d'éliminer la plupart des bactéries de l'eau de mer et particulièrement les bactéries coliformes. Comme en traitement d'eau douce, l'UF joue donc un rôle de clarification des particules (incluant les microorganismes).

Quant au taux d'élimination du COT, il a été variable entre 0 et 46%, en fonction des qualités d'eau et des types d'UF (matériau, seuil de coupure). Le taux moyen rencontré dans les études est plutôt autour de 10 ou 20%. La fraction du COD particulièrement bien retenue par les membranes d'UF correspond aux biopolymères, dont le poids moléculaire est le plus élevé. Les autres fractions passent généralement à travers les pores des membranes d'UF.

Concernant l'influence de l'UF sur les performances de l'OI, elle a souvent été analysée en observant les variations du flux de perméat, ou des pertes de charge de l'OI. Pour des taux de conversion compris entre 33% et 40%, aucune diminution du flux de perméat ni d'augmentation des pertes de charge de l'OI n'a été observée sur les périodes considérées (de 20 jours à 3 mois), ne nécessitant ainsi pas de lavages chimiques des membranes. Le fait de ne rien observer en OI sur cette échelle de temps est à prendre avec précaution puisque le phénomène de biocolmatage peut prendre très longtemps à se mettre en place, surtout lorsque l'OI est prétraitée par UF. L'analyse de la qualité de l'eau prétraitée peut alors permettre de prédire le potentiel de biocolmatage. Comme annoncé dans la partie I.2.2.4, c'est cet angle d'attaque a été adopté dans ces travaux de thèse.

L'utilisation de procédés membranaires a également permis de réduire les consommations en produits chimiques, tels que les coagulants (Henthorne et Boysen, 2015). Il a été enfin démontré que cette filière a souvent un avantage économique : les coûts d'exploitation d'usines d'OI peuvent être réduits par 2 à 7 % grâce à l'UF en comparaison avec un prétraitement conventionnel (Galloway et Mahoney, 2004 ; Wolf et al., 2005 ; Knops et al., 2007) et écologique (Al-Sarkal et Arafat, 2013).

Néanmoins, les études en question ont souvent été réalisées sur des périodes relativement courtes et l'influence sur des modules réels d'OI n'a que rarement été mise en évidence. Quand la filière complète comportant l'UF et l'OI a été mise en place, l'éventuelle formation d'un biofilm sur les membranes d'OI n'a pas été étudiée. Or, les concentrations en COT arrivant sur les membranes d'OI, qui peuvent être fortes, ainsi que les quelques bactéries retrouvées dans le perméat d'UF peuvent facilement contribuer à l'élaboration d'un biofilm. En outre, l'UF peut se colmater rapidement en fonction de la qualité d'eau, en particulier lors de périodes de fortes turbidités (épisodes orangeux) ou d'efflorescences algales (Villacorte et al., 2015b). L'UF permet de retenir effectivement les cellules algales (Castaing et al., 2010) mais pas forcément les produits qu'elles peuvent excréter (biopolymères, PTE...), et qui sont susceptibles de constituer d'éventuels initiateurs de biocolmatage des membranes d'OI (voir Paragraphe I.2.2.1).

De plus, l'UF est aussi amenée à se colmater (voir I.3.2.1). Par conséquent, il apparaît nécessaire de prétraiter l'UF à son tour.

I.3.2.2. Nouvelles filières couplant coagulation ou adsorption

a) coagulation

Afin de stabiliser la perméabilité de l'UF et de réduire la fréquence des lavages chimiques de l'UF, de nombreux chercheurs se sont intéressés au prétraitement de l'UF par ajout de coagulant. Le Tableau I-13 présente les principales études concernant l'utilisation de coagulant avant UF en tant que prétraitement avant dessalement d'eau de mer par OI. L'échelle des études est précisée dans le tableau.

Le principal coagulant utilisé à l'échelle laboratoire sur pilote ou à l'échelle industrielle est le chlorure de fer (III) : FeCl_3 . Les concentrations sont relativement faibles (inférieures à 10 ppm) par rapport à celles qui pourraient être utilisées avant des prétraitements conventionnels. Les études comparatives entre l'ajout ou non de coagulant rapportent que la présence de coagulant réduit considérablement les chutes de perméabilités de l'UF. Cependant, il n'a que très peu d'influence sur la qualité du perméat UF, dont les caractéristiques sont très proches de celles obtenues sans l'utilisation de coagulant. Les auteurs qui ont pu étudier les performances de l'OI mettent en avant que les lavages chimiques des membranes d'OI sont utilisés entre 2 à 8 fois par an seulement (taux de conversion entre 40 et 65%), en fonction de la qualité de l'eau brute. Il semble que l'ajout de coagulant permette de faire fonctionner l'OI à plus haut de conversion et moins longtemps avant lavage chimique (33% sans coagulant observé précédemment sur 3 mois maximum). Par ailleurs, certains auteurs ont également observé la présence d'ions métalliques sur les membranes d'OI provenant du coagulant, pouvant alors provoquer des dommages.

Tableau I-13 : Synthèse des études du prétraitement d'eau de mer réelle par coagulation et UF avant OI

Auteurs	Eau de mer	Echelle - Coagulant	Echelle- Caractéristiques UF	Qualité du perméat UF	Influence sur l'OI
Glueckstern et al., 2002	Méditerranée (Israël) Mer Rouge (Israël)	FeCl ₃ 0,3 ppm	Industrielle - Fibres creuses - 150 kDa	< 0,16 NTU SDI < 3 Bactéries < 55 CFU.mL ⁻¹	Taux de conversion 50%. Coagulant augmente pertes de charge OI
Brehant et al., 2002	Méditerranée (Espagne)	FeCl ₃ 1 ppm	Pilote - Fibres creuses Cellulose - 100 kDa	SDI < 0,8	Pas de colmatage de l'OI en 20 jours (conversion 40%)
Bonnelye et al., 2004	Golfe Persique	FeCl ₃	Industrielle	SDI < 3	
Pearce et al., 2004	Mer Rouge (Emirats Arabes Unis)	FeCl ₃ 0,1 à 2 ppm	Industrielle - Fibres creuses PES - 0.02 µm	SDI < 3	Pas de colmatage de l'OI en 3 à 6 mois de fonctionnement puis lavage chimique (conv. 50% à 65%)
Bu-Rashid et Czolkoss, 2007	Golfe Persique (Bahreïn)	FeCl ₃	Pilote - Fibres creuses PES - 100-150 kDa	SDI < 3	4 à 8 lavages chimiques par an
Zeng et al., 2009	Mer de Chine (Chine)	Polysulfate de fer	Pilote -Fibres creuses PVDF - 80-120 kDa	< 0,3 NTU SDI < 3	-
Schurer et al., 2013	Mer du Nord (Pays-Bas)	FeCl ₃ 0,4 à 5 ppm	Industrielle - Fibres creuses PES/PVP 150 kDa	< 0,1 NTU SDI < 2 Elimination COT 14% (majoritairement biopolymères)	-
Guastalli et al., 2013	Méditerranée (Espagne)	FeCl ₃ 0 à 6 ppm	Pilote - Fibres creuses 0.02 µm	< 0,1 NTU SDI < 2 Bactéries ~700 CFU.mL ⁻¹ Elimination COT 22% (majoritairement biopolymères)	-
Tabatabai et al., 2014	Synthétique avec algue	FeCl ₃ 0 à 10 ppm	Laboratoire - Fibres creuses PES/PVP 150 kDa	Taux d'élimination des biopolymères entre 10% et 80%	-
Sun et al., 2015	Mer de Chine (Chine)	FeCl ₃ 3 à 6 ppm	Pilote -Fibres creuses PVDF - 0,03 µm	< 0,15 NTU SDI < 3 Elimination COT 17%	

Il est essentiel de souligner que la coagulation ne permet pas d'abattre significativement plus de concentration en COT dans l'eau de mer que l'UF seule dans des situations comparables. Le principal intérêt de la coagulation est la stabilisation de la perméabilité de l'UF grâce à la formation des agrégats de particules, bactéries, colloïdes organiques. Ces agrégats sont retenus par la membrane d'UF et semblent être facilement éliminés par des rétrolavages.

Or, l'atout majeur des procédés membranaires par rapport aux procédés conventionnels mentionnés précédemment (voir paragraphe I.3.1) est la sensible réduction, pouvant aller jusqu'à une suppression de l'utilisation de produits chimiques, tels que les coagulants ou les floculants. Ceci permet de réduire les coûts de fonctionnement ainsi que de s'affranchir de l'élimination des boues de coagulation. Quand on pense à concevoir des installations autonomes, comme c'est le cas dans cette thèse, on va rechercher à minimiser l'approvisionnement et le stockage de réactifs, et la gestion du devenir des boues.

Il ressort de ces éléments que l'utilisation de coagulant ne paraît pas être une solution adaptée pour de petites installations de dessalement mobiles qui sera l'objet de cette thèse. Les contraintes additionnelles sont importantes par rapport au faible avantage en matière de qualité d'eau dans la mesure où l'utilisation de coagulant ne permet pas de diminuer la propension des membranes d'OI à se colmater biologiquement.

b) adsorption

La communauté scientifique s'est alors intéressée à l'adsorption en tant qu'étape d'élimination des MODs. Les paragraphes suivants vont alors s'intéresser aux études concernant l'utilisation d'adsorbant, en poudre (CAP) ou en grain (CAG), sur des eaux de mer pour en éliminer les MODs. Les premières études à l'échelle laboratoire remontent aux débuts des années 2000. L'utilisation de charbon actif dans la filière de prétraitement avant OI à l'échelle industrielle est plutôt utilisée depuis longtemps en complément du sable ou sous forme d'antracite dans les filtres granulaires des filières conventionnelles. Cela dit, très peu d'études sur l'utilisation de CAP ou de CAG en tant que prétraitement avant OI à l'échelle industrielle n'est disponible. Il est proposé ici une revue des études utilisant le charbon actif (CAP d'abord, CAG ensuite) couplé ou l'UF ou la MF en tant que prétraitement avant OI.

Le Tableau I-14 présente la plupart des études qui font état de l'utilisation du charbon actif en poudre (CAP) en tant que prétraitement membranaire (MF, UF et/ou OI) en eau de mer. L'impact du CAP sur la qualité de l'eau et le colmatage membranaire est mis en avant dans ce tableau. Toutes ces études ont été réalisées à l'échelle du laboratoire uniquement.

Tableau I-14 : Revue des études avec CAP avant UF et/ou OI en eau de mer et son impact sur qualité de l'eau

Procédés	Impact sur la qualité de l'eau	Impact sur colmatage membranaire	Isothermes ou cinétiques	Référence
Jar Test CAP Eau : Synthétique (avec acide humique) - labo	Adsorption de 95% à 98% de l'acide humique commercial en eau de mer synthétique	-	Equilibre atteint en 30 min - bonne corrélation isotherme de Freundlich	Duan et al., 2002
CAP ou MF ou UF ou NF avant OI Eau : Mer Jaune (Corée du Sud)	Elimination du COT par CAP (882 m ² .g ⁻¹) de 40% (surtout composés FPM) SDI = 4,4 après CAP	Pas de chute de flux de l'OI observée sur 20 h	non	Shon et al., 2008, 2009
CAP puis UF 30 kDa Eau : Mer Méditerranée (France)	Elimination du COT par CAP+UF de 70% avec un CAP de 1800 m ² .g ⁻¹	Réduction du colmatage de l'UF et colmatage réversible	non	Tansakul et al., 2010; 2011
CAP et MF immergée (avec ou sans coagulation) + aération Eau : Mer de Tasman (Australie)	Elimination du COT par coagulation+CAP+MF de 72% avec un CAP de 882 m ² .g ⁻¹ (surtout biopolymères et substances humiques)	Augmentation du flux critique et colmatage principalement de type gâteau	non	Jeong et al., 2012
CAP et MF immergée (avec ou sans coagulation) + aération Eau : Mer du Japon (Corée du Sud)	Elimination des composés hydrophiles parmi lesquels particulièrement les biopolymères et substances humiques. Une parties des biopolymères s'est en fait hydrolysée ou oxydée en composés aromatiques	Chute de flux de l'OI de 25% avec CAP+MF immergée au lieu de 50% sans prétraitement sur 45h	non	Jeong et al., 2013b
CAP et MF immergée (avec aération) Eau : Mer de Tasman (Australie)	Turbidité 0,3 NTU Elimination COT d'environ 60% après stabilisation (13 jours) et surtout composés FPM (COA éliminé par 70%)	Faible colmatage de la MF observé sur 66 jours	non	Jeong et al., 2013c
CAP et MF immergée (aérée) Eau : Mer de Tasman (Australie)	Elimination efficace des composés FPM par CAP+MF (mais aussi biopolymères) et réduction du COA	Fonctionnement MF immergée pendant 56 jours sans RL	non	Jeong et al., 2014
CAP puis UF 100 kDa Eau : synthétique dopée en algues	Réduction des composés FPM des matières organiques extracellulaires algales	Réduction du colmatage de l'UF et colmatage réversible	non	Li et al., 2014

L'une des premières études concernant l'adsorption de matières organiques par CAP en eau de mer a été réalisée avec de l'acide humique commercial et de l'eau de mer synthétique à l'échelle laboratoire (Duan et al., 2003). Les auteurs ont démontré que l'adsorption de l'acide humique dans l'eau de mer suit le modèle de l'isotherme de Freundlich. Ils ont aussi démontré que la présence de sels tels que Mg^{2+} ou Ca^{2+} peut créer une affinité électrostatique plus forte entre les acides humiques et le CAP chargé négativement. En outre, ils ont aussi indiqué qu'une forte force ionique (telle que celle de l'eau de mer) peut compresser la double couche électronique entourant le CAP ou l'acide humique et ainsi réduire l'impact des répulsions électrostatiques et ce qui permettrait aux forces attractives de Van der Waals d'avoir un effet bénéfique sur l'adsorption. Dans les deux cas, l'adsorption d'acide humique commercial est plus grande dans l'eau de mer synthétique (par comparaison avec de l'eau douce).

Ensuite diverses études concernant le CAP pour le dessalement ont porté sur de l'eau de mer réelle et les procédés mis en place à l'échelle laboratoire ont été :

- CAP seul (comparé à coagulant seul, MF seul, UF seul et NF seul) (Shon et al., 2008 ; 2009),
- CAP puis UF (Tansakul et al., 2010 ; 2011 ; Li et al., 2014),
- CAP (avec ou sans coagulant) dans MF immergée (Jeong et al., 2012 ; 2013c ; 2014).

Les principales conclusions concernant l'intérêt du CAP en tant que prétraitement avant OI qui peuvent être tirées de ces études sont les suivantes :

- L'utilisation du CAP couplé à la MF ou à l'UF a permis de réduire de 40% à 70% du COD présent dans l'eau de mer et surtout les fractions des composés de faible poids moléculaire (FPM) et le carbone organique assimilable (COA) (par adsorption ou biodégradation) et les biopolymères (par les membranes).
- Le colmatage de la MF ou de l'UF a été réduit par prétraitement avec CAP et est principalement réversible (Tansakul et al., 2010 ; 2011) .
- L'impact sur l'OI à l'échelle laboratoire a été uniquement testé par Shon et al. (2008; 2009) où ils ont observé aucune chute de flux de l'OI sur 20 h de fonctionnement et Jeong et al (2013b) où ils ont observé une chute de flux de l'OI de 25% avec le prétraitement au lieu de 50% sans prétraitement sur 45 h. Les isothermes ou cinétiques d'adsorption des MODs dans l'eau de mer réelle n'ont pas été réalisées.

Le CAP avait été proposé (notamment par le LISBP, cf thèse de C. Tansakul) parce qu'il présente une très forte surface de contact de par son diamètre. Cette solution peut convenir pour de grandes installations et dans des sites qui peuvent être sécurisés et maintenus correctement. L'utilisation du CAP implique plusieurs inconvénients parmi lesquels : le besoin d'une alimentation continue en CAP et d'un soutirage en CAP avant sa saturation, un stockage sécurisé (risques d'explosion). La question du devenir des boues de CAP peut poser des questions environnementales et financières. C'est pourquoi son utilisation dans les zones reculées ou pour les petites installations de dessalement autonomes peut s'avérer compliquée et il a été proposé dans ces travaux de thèse de reconsidérer, notamment pour ce type d'installations, l'adsorption en s'intéressant à l'utilisation de filtres à charbon actif en grain (CAG).

1.3.2.3. Revue des études utilisant des filtres à milieu granulaire adsorbant (charbon actif en grain, anthracite) seuls ou avant UF en eau de mer

Dans les prétraitements conventionnels, le procédé clé est le filtre granulaire, généralement bicouche avec sable et anthracite (Prihasto et al., 2009; Voutchkov, 2010). L'anthracite est une roche sédimentaire qui peut être utilisée pour la préparation des charbons actifs. Un tel filtre est mis en place après une étape de coagulation-floculation pour rendre le procédé plus efficace. L'efficacité d'élimination du COD de l'eau de mer par des filtres sur média bicouche après une étape de coagulation est variable entre 0 (Leparc et al., 2007) et 60% (Mitrouli et al., 2008; 2009; Guastalli et al., 2013) en fonction des tailles du média filtrant et des conditions opératoires. L'élimination du COD par de tels filtres a surtout été attribuée à la capacité des grandes molécules organiques à s'agréger grâce au coagulant et à être capturées par filtration en profondeur par le média filtrant.

L'idée de prétraiter l'eau de mer avec des filtres à milieu granulaire adsorbant tels que le CAG ou l'anthracite provient de ce type de prétraitement. Cependant, certains groupes de recherche se sont ensuite tournés vers l'utilisation d'un filtre CAG seul ou avant procédés membranaires basse pression. Les principales études à ce sujet sont répertoriées dans le Tableau I-15.

Tableau I-15 : Revue des études utilisant le CAG pour éliminer les MODs de l'eau de mer

Référence	Procédés	Impact sur la qualité de l'eau	Impact sur le colmatage membranaire	Isothermes ou cinétiques
Visvanathan et al., 2003 Entre 15 et 60 min	Biofiltration sur CAG suivi par MF immergée (avec aération) Eau : Mer de Chine (Thaïlande)	Elimination du COD de plus de 70%	Augmentation du flux de perméat d'OI (sur 3 jours)	Isotherme d'adsorption de l'acétate de sodium dans l'eau de mer suit le modèle de Freundlich
Chinu et al., 2009 5 et 10 m.h ⁻¹	Filtration sur CAG ou anthracite Volume de media : 5,7 L Eau : Mer de Tasman (Australie)	Réduction du SDI et de la turbidité en dessous de 0,3 NTU	Augmentation du flux de perméat d'OI (sur 3 jours)	non
Naidu et al., 2013 5 ; 7,5 et 10 m.h ⁻¹ soit 7,8 min ; 5,4 min ; 3,9 min	Biofiltration sur CAG ou anthracite (20 jours) Volume de media : 0,2 L Eau : Mer de Tasman (Australie)	Après 20 jours grâce à l'activité microbienne, élimination du COD de 70% (toutes les fractions et COA) Elimination des TEP de plus de 80 %	-	Isotherme d'adsorption du COD dans l'eau de mer suit le modèle de Langmuir. Cinétique d'adsorption : équilibre atteint en 6h.
Jeong et al., 2013a 5 m.h ⁻¹ soit 7,8 min	Biofiltration sur CAG ou anthracite (75 jours) Hauteur de média : 65 cm Eau : Mer de Tasman (Australie)	A 30 jours, élimination de 22% du COD puis à 75 jours, élimination de 39% du COD. Augmentation des pertes de charge plus importantes avec CAG qu'anthracite.	-	non
Nguyen et al., 2014 10 m.h ⁻¹ soit 6 min pendant 4 jours	filtre CAG puis MF immergée (avec aération) Volume de média : 0,3 L Eau : Mer de Tasman (Australie)	Elimination du COD de 63% par filtre CAG (surtout composés FPM)	Réduction du colmatage de la MF	non

Le Tableau I-15 révèle que l'utilisation de filtre CAG a été principalement réalisée à des vitesses de filtration comprises entre 5 et 10 m.h⁻¹, permettant des temps de contact en fût vide de 4 min à 60 min en fonction des cas. Ils ont permis l'élimination de 70% maximum du COD dans l'eau de mer (réelle) pour la plupart.

L'abattement du COD devrait décroître au cours du temps comme observé par Spotte et Adams (1984) avec de l'eau de mer artificielle. En effet ces auteurs ont montré une grande baisse du taux d'élimination COD par CAG ou anthracite après 70 jours, expliquée par la saturation des médias. L'abattement du COD a été plus grand avec le CAG (de 73% d'élimination au jour 1 à 27 % au jour 70) qu'avec l'anthracite (64 % d'élimination au jour 1 à 7,5 % au jour 70) du fait de sa grande surface spécifique (augmentant l'adsorption et les sites potentiels d'adhésion) et de son activation.

Certaines équipes ont montré que l'on peut distinguer deux périodes successives pendant la mise en œuvre de CAG en eau de mer. Une première période de fonctionnement permet une élimination du COD par adsorption (Voutchkov, 2010). L'élimination de COD est minime (environ 10% pour Naidu et al., 2013 et 22% pour Jeong et al., 2013a) ou relativement élevée après 4 jours de fonctionnement (63% d'élimination reportée par Nguyen et al., 2014) et la présence bactérienne relativement faible. Il serait intéressant de comprendre les différences observées et d'atteindre des niveaux d'élimination en COD supérieurs pendant cette première période, ce qui va être particulièrement étudiée dans cette thèse.

L'adsorption du COD en eau de mer par le CAG a suivi le modèle de Freundlich dans le cas d'eau de Mer de Chine et d'acétate de sodium commercial (Visvanathan et al., 2003) et le modèle de Langmuir dans le cas d'eau de Mer de Tasman et de COD réel (Naidu et al., 2013). A la connaissance des auteurs, aucune étude n'a été consacrée à l'étude des isothermes et des cinétiques d'adsorption du COD dans l'eau de mer réelle par CAG corrélées aux modèles les plus courants. Comme nous le verrons, ces informations sont toutefois nécessaire pour choisir un CAG présentant les meilleures performances d'adsorption ce qui sera utile pendant les étapes de fonctionnement en mode « adsorption ».

Dans une seconde période de fonctionnement, la mise en place d'une colonisation bactérienne du lit permet d'éliminer le COD par biodégradation grâce à un biofilm qui a pu se développer sur, et entre les grains du CAG (ou anthracite) permettant aux bactéries marines de dégrader le COD, sans apport supplémentaire d'oxygène (Visvanathan et al., 2003 ; Naidu et al., 2009 ; Jeong et al., 2013a). Cet effet a permis de maintenir une élimination en COD après saturation du CAG voire de l'augmenter à 60 ou 70% (Naidu et al., 2013). Peu d'études sont disponibles sur l'observation de cet effet à l'échelle pilote semi-industriel, ce qui sera abordé dans ces travaux.

Si l'influence de lits adsorbants sur la qualité de l'eau a été caractérisée, très peu d'information sont publiées sur les performances de l'OI après ce type de procédé. Des expériences sur 3 jours seulement ont démontré une augmentation du flux de perméat d'OI après CAG en comparaison avec une eau non prétraitée (Visvanathan et al., 2003 ; Chinu et al., 2009). Il semble aussi qu'il n'y ait pas d'étude sur l'utilisation d'un filtre CAG pour réduire la concentration en COD suivi par une UF pour garantir une qualité d'eau constante et ce, pour le prétraitement d'eau de mer avant OI. Ces procédés nous semblent intéressants pour prévenir la formation du biocolmatage donc ces travaux

de thèse vont s'attacher à les étudier particulièrement. La première étape observable sur le court terme à l'échelle laboratoire est l'adsorption ; phénomène qui va être approfondi dans les parties suivantes.

1.3.2.4. Généralités sur l'adsorption

« L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé un adsorbat, viennent se fixer [ou se déposer] sur la surface d'un solide, appelé un adsorbant. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant. » (Sun et Meunier, 2003).

La présente étude s'intéressant à l'adsorption de composés dans l'eau de mer (phase liquide), l'adsorption en phase gaz ne sera donc que très peu évoquée, et le fluide considéré est l'eau marine.

On distingue deux type d'adsorption : l'adsorption physique (ou physisorption), et l'adsorption chimique (ou chimisorption).

L'adsorption physique fait intervenir des forces intermoléculaires faibles entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant (forces de Van der Waals et interactions électrostatiques si l'adsorbant possède une structure ionique). Ce phénomène est faiblement énergétique et généralement exothermique, il est rapide et réversible.

L'adsorption chimique, quant à elle, fait intervenir des liaisons chimiques. Elle est donc fortement énergétique, plutôt lente et difficilement réversible voire parfois irréversible. On peut citer le phénomène de catalyse et l'échange d'ions en tant qu'exemples de chimisorption.

Les procédés de séparation par adsorption de matières organiques dans l'eau de mer sont principalement basés sur le phénomène d'adsorption physique. Un solide adsorbant présente des intérêts pratiques si sa surface spécifique (surface par unité de masse) est suffisante.

a) Caractéristiques des adsorbants

Le Tableau I-16 présente les caractéristiques principales des adsorbants les plus rencontrés dans l'industrie. L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) distingue les adsorbants microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm, les adsorbants mésoporeux (tailles de pores entre 2 nm et 50 nm) et les adsorbants macroporeux (tailles de pores supérieurs à 50 nm)

Les principaux adsorbants sont les suivants :

Les charbons actifs, obtenus par décomposition thermique de matériaux carbonés variés (tourbe, schistes bitumineux, anthracite, bois, noix de coco) et étape d'activation. Leur surface interne est essentiellement non polaire.

Les zéolithes, aussi appelés tamis moléculaires car ils sont constitués de cristaux microporeux très réguliers d'aluminosilicates. La sélectivité d'adsorption est principalement stérique.

Les gels de silice ont une distribution large de taille des pores et leur surface d'adsorption est polaire.

Tableau I-16 : Principales caractéristiques physiques des adsorbants (adapté de Sun et Meunier, 2003)

Adsorbant	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Taille des pores (nm)	Porosité interne	Masse volumique apparente (kg.m ⁻³)
Charbons actifs	[400-2000]	[1,0-40,0]	[0,4-0,8]	[300-600]
Zéolithes	[500-800]	[0,3-0,8]	[0,3-0,4]	[600-750]
Gels de silice	[600-800]	[2,0-5,0]	[0,4-0,5]	[700-800]

Les charbons actifs constituent les adsorbants les plus utilisés dans l'industrie du traitement de l'eau, du fait de leur grande porosité. Historiquement, les charbons actifs sont utilisés depuis le XIII^{ème} siècle pour purifier le sucre, puis au XVIII^{ème} siècle pour éliminer les odeurs des gaz et décolorer les liquides.

L'utilisation des charbons actifs s'est ensuite rapidement généralisée pour maintenant intervenir dans le domaine de la production d'eau potable à partir d'eaux douces notamment. En effet, il s'agit d'un adsorbant avec une grande surface spécifique (voir Tableau I-16). Il s'agit aussi d'un adsorbant ayant des tailles de pores compatibles avec les matières organiques contenues dans l'eau. Les charbons actifs ont des tailles de pores compris entre 1 nm (micropores) et quelques dizaines de nanomètre (mésopores ou macropores) et les MODs de l'eau de mer ont des poids moléculaires compris entre quelques centaines de dalton à quelques centaines de kDa. La relation entre taille et poids moléculaire n'est pas évidente puisqu'elle dépend de la forme des molécules, mais il peut être estimé qu'une molécule de 200 Da a une taille d'environ 1 nm et une molécule de 20 kDa a une taille d'environ 10 nm (Tansakul, 2009).

La structure du charbon actif correspond à un assemblage aléatoire de feuillets plans constitués d'une succession de cycles aromatiques appelés feuillets de graphène. L'espace libre entre ces feuillets constitue la porosité du charbon. Les charbons actifs sont généralement apolaires mais pendant l'étape d'activation, des fonctions de surface principalement oxygénées peuvent apparaître à la périphérie des couches de graphène donnant au charbon actif un caractère acide ou basique. Le caractère acide associé aux groupements carboxyliques, lactones, phénoliques et carbonyles rendent la surface plus hydrophile et donc plus polaire. Le caractère basique associé à des groupements de surface oxygénés constitue des sites riches en électrons jouant le rôle de bases de Lewis en acceptant des protons. (Daghetti et al., 1983)

Ces propriétés acido-basiques de surface des charbons actifs sont très importantes dans le cas de l'adsorption de composés organiques en phase aqueuse. En effet, il existe un bon indicateur de la nature des groupements présents à la surface d'un charbon actif qui est le pH au point de charge nulle (pH_{PCN}). En solution, les groupements de type acide de Brønsted tendent à donner leurs protons aux molécules d'eau ; la charge de surface devient donc négative et le pH de la solution diminue. Les groupements de type base de Lewis, quant à eux, captent les protons présents dans la solution ; la

charge de surface devient donc positive et le pH de la solution augmente. Si le pH d'une solution est égal au pH_{PCN} d'un matériau mis en suspension dans cette solution, aucun échange de protons ne s'opère et le pH de la solution reste stable.

Deux méthodes d'activation existent :

Lors de **l'activation physique**, le matériau brut est tout d'abord carbonisé à une température d'environ 600°C pendant 6 à 8 heures sous atmosphère inerte. Il est alors formé un solide amorphe riche en carbone possédant une porosité rudimentaire appelée porosité primaire. Ce solide est ensuite chauffé à une température comprise entre 800°C et 1000°C en présence d'un agent gazeux faiblement oxydant pendant 24 à 72 heures au cours desquelles des bulles de gaz sont évacuées de la structure du charbon actif créant ainsi sa porosité. Au final, le charbon est dit « actif » lorsqu'il possède une porosité bien développée et une grande accessibilité à la structure interne des pores. (Wigmans, 1989)

L'activation chimique regroupe la carbonisation et l'activation en une seule étape en chauffant le matériau brut entre 400°C et 600°C en présence de catalyseurs d'oxydation tels que l'acide phosphorique, l'acide sulfurique, le sulfure de potassium, le chlorure de zinc, les sels de cuivre ou la potasse. Ces agents chimiques favorisent la déshydratation et permettent le développement d'une microporosité et d'une mésoporosité par élargissement du diamètre des pores.

Enfin, les post traitements des charbons actifs obtenus par les deux méthodes consistent en un broyage pour obtenir la granulométrie souhaitée, un lavage pour éviter la lixiviation et ramener à la neutralité le pH de mise en contact du charbon actif avec l'eau puis une abrasion pour casser les angles saillants des granulés.

b) Régénération des adsorbants

Par définition, le procédé d'adsorption n'est pas un procédé illimité dans le temps si la quantité d'adsorbant est limitée : l'adsorbant devient saturé après un certain de fonctionnement et il convient alors de le changer ou de le régénérer.

Dans l'industrie, trois méthodes de régénération sont employées, parfois combinés :

- l'augmentation de la température,
- l'abaissement de la pression totale (seulement pour les systèmes gazeux),
- l'abaissement des concentrations avec la circulation d'un fluide désorbant inerte ou plus adsorbable.

c) Isothermes d'adsorption

L'adsorption est souvent caractérisée par des isothermes d'adsorption. Une isotherme d'adsorption est la relation d'équilibre entre la concentration dans la phase fluide et la concentration dans les particules d'adsorbant à une température donnée.

Pour les liquides, la concentration est souvent exprimée en unité de masse telle que le mg.L^{-1} (ppm). La concentration d'adsorbant sur le solide est exprimée en masse adsorbée par unité de masse d'adsorbant (McCabe et al., 2005).

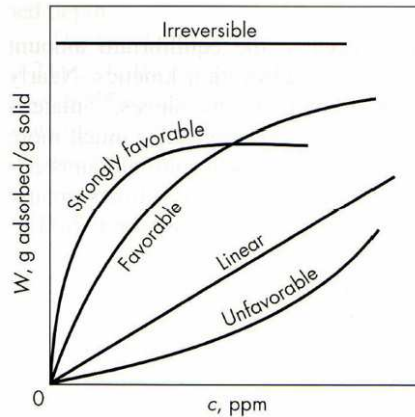


Figure I-9 : Allures typiques des différentes isothermes d'adsorption (McCabe et al., 2005)

La Figure I-9 représente l'allure de principales différentes isothermes d'adsorption de corps purs. L'isotherme *linéaire* passe par l'origine : la quantité adsorbée est proportionnelle à la concentration dans le liquide.

La loi de Henry décrit ce phénomène, elle est valable à très faibles concentrations : la phase adsorbée est donc diluée et les molécules d'adsorbant isolées n'interagissent pas entre elles. Cette relation peut être utilisée seulement lorsqu'on n'observe pas de limite maximale d'adsorption.

$$q = Kc \quad \text{Équation I-10}$$

Avec :

- q (W sur la Figure I-9) la quantité adsorbée en g.g^{-1} d'adsorbant,
- c la concentration à l'équilibre dans le liquide en ppm,
- K une constante.

Les isothermes convexes sont dites favorables car une quantité adsorbée relativement importante dans le solide peut être obtenue à faible concentration dans le liquide. L'isotherme de Langmuir est un exemple d'isotherme favorable (Langmuir, 1917). La relation la décrivant est la suivante :

$$q = q_{\max} \frac{Kc}{1 + Kc} \quad \text{Équation I-11}$$

Avec :

- q la quantité adsorbée en g.g^{-1} d'adsorbant,
- c la concentration à l'équilibre dans le liquide en ppm,
- K la constante de Langmuir.

Lorsque K est grand et $Kc \gg 1$, l'isotherme est fortement favorable ; et quand $Kc < 1$, l'isotherme est quasiment linéaire (lorsque la concentration tend vers 0 dans le modèle de Langmuir, on obtient bien le modèle de Henry).

L'isotherme de Langmuir est basée sur les hypothèses suivantes (Barna, 2011):

- nombre fini de sites d'adsorption,
- une seule molécule peut s'adsorber par site,
- tous les sites sont énergétiquement équivalents,
- les interactions entre les molécules voisines adsorbées sont négligées,
- il y a équilibre entre les molécules libres et adsorbées.

Cependant, la relation est plutôt bonne pour des gaz ou liquides faiblement adsorbés.

Pour des isothermes fortement favorables ou défavorables, l'équation empirique de Freundlich (Freundlich, 1906) donne souvent de meilleurs résultats, particulièrement pour l'adsorption en phase liquide et pour de faibles concentrations (car ce modèle ne prévoit pas de quantité maximale d'adsorption) :

$$q = Kc^m \quad \text{Équation I-12}$$

Avec :

- q la quantité adsorbée en g.g^{-1} d'adsorbant,
- c la concentration à l'équilibre dans le fluide en ppm,
- K et m des constantes.

Les modèles de Langmuir et Freundlich pouvant être facilement linéarisés, il est aisé de déterminer expérimentalement si les données correspondent à l'un ou l'autre des modèles.

Le cas limite d'une isotherme favorable est l'adsorption *irréversible*, pour laquelle la quantité adsorbée est indépendante de la concentration dans le liquide, y compris à une très faible concentration. Tous les systèmes montrent une diminution de la quantité adsorbée avec une augmentation de la température, et évidemment l'adsorbé peut donc repasser en phase liquide, même pour des cas dits irréversibles. Cependant, la désorption requiert de plus fortes températures lorsque l'adsorption est fortement favorable ou irréversible lorsque les isothermes sont linéaires.

d) Transfert de matière

Pour une adsorption optimale, un bon transfert de matière est nécessaire. Dans un réacteur agité contenant un matériau adsorbant granulaire, les molécules organiques peuvent avoir trois comportements (Merle, 2009) :

- « -soit elles restent en solution dans le liquide,
- soit elles se fixent, par des phénomènes d'adsorption, directement en périphérie d'un grain d'adsorbant,
- soit elles migrent à l'intérieur du réseau poreux d'un grain d'adsorbant puis s'adsorbent. »

Si on considère la vitesse de diffusion de l'adsorbat au sein du liquide très rapide, la cinétique d'adsorption est régie par 4 étapes illustrées sur la Figure I-10.

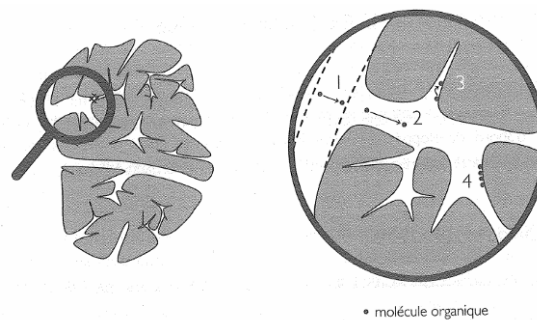


Figure I-10 : Schéma du phénomène d'adsorption à l'intérieur d'un grain d'adsorbant bi-disperse (Merle, 2009)

(1) : *le transfert de matière externe*, correspondant à la diffusion de l'adsorbat dans la couche limite entourant le grain d'adsorbant provoquée par le gradient de concentration en adsorbat dans le liquide et à la surface du grain. Ce transfert dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement du fluide dans le lit ou le réacteur d'adsorbant. Le coefficient de transfert correspondant k_f peut être estimé par des corrélations obtenues de manière empirique pour les milieux granulaires disponibles dans la littérature.

(2) : *le transfert de matière interne macroporeux* où les molécules propagent de la surface des grains vers le centre à travers les macropores ou mésopores. Ce sont en fait 3 phénomènes en phase liquide qui décrivent ce transfert de matière, leur importance variant en fonction des caractéristiques des adsorbants. Ils sont représentés sur la Figure I-11.

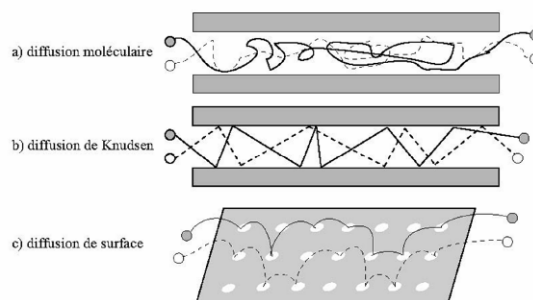


Figure I-11 : Représentation schématique des différents transferts de matières internes macroporeux (Barna, 2011)

a) La diffusion moléculaire à l'intérieur du grain identique à celle qui a lieu au sein de la phase liquide. Cette diffusion dépend de la structure poreuse car la taille des pores va conditionner la mobilité d'une molécule en son sein.

b) La diffusion de Knudsen seulement observable lorsque le libre parcours moyen des molécules est plus grand que la taille des pores ; les collisions avec les parois des pores sont alors fréquentes et influencent la diffusion. Cette diffusion ne concerne que les pores le plus petits.

c) La diffusion de surface résulte du déplacement des molécules adsorbées par sauts successifs de site actif en site actif.

(3) : *le transfert de matière interne microporeux*, correspondant à la diffusion de l'adsorbat dans les micropores c'est-à-dire au transport des molécules d'adsorbat dans les micropores illustrant un processus d'activation avec une diffusion des molécules entre les sites d'adsorption le long des surfaces d'adsorption.

(4) : *la cinétique d'adsorption intrinsèque* lorsque les molécules s'adsorbent en surface avec une vitesse finie par physisorption ou chimisorption.

e) Mise en œuvre de l'adsorption en génie des procédés et cinétique

Un procédé d'adsorption nécessite un adsorbent qui constitue naturellement l'élément de base. Un adsorbent doit maintenir le lit d'adsorbant tout en limitant les pertes de charge et les volumes morts et en assurant une bonne distribution des fluides. La plupart des adsorbents sont cylindriques et verticaux. La circulation des fluides est souvent verticale.

Parmi les procédés d'adsorption les plus couramment utilisés, il convient de citer ;

Les adsorbents en lit fixe, souvent mis en œuvre par une colonne d'adsorption ou plusieurs fonctionnant alternativement dans le cycle adsorption/régénération pour un procédé continu,

Les adsorbents discontinus (batch) en phase liquide où un adsorbant dispersé est ajouté au liquide, mélangé dans une cuve puis séparé après un certain temps de contact par filtration ou sédimentation. L'adsorbant est souvent jeté après usage dans le cas d'élimination de composés en faible concentration dans le liquide et si l'adsorbant est très sélectif et de faible coût. Le charbon actif, en poudre ou grain est le plus utilisé,

Les adsorbents en lit mobile ou lit mobile simulé qui sont des procédés en continu où l'adsorbant se déplace entre une zone d'adsorption et une zone de désorption ou qui fait appel à plusieurs colonnes donnant alors un fonctionnement adsorption-désorption décalé.

L'étude de la cinétique des adsorbents discontinus batch en phase liquide constitue généralement l'une des premières étapes, avec la réalisation des isothermes d'adsorption, de la mise en œuvre d'un procédé d'adsorption (Crini et Badot, 2002). Cette stratégie sera donc adoptée dans

cette thèse. Les modèles les plus courants pour décrire les cinétiques d'adsorption sont : Lagergren (dit de pseudo premier ordre), Ho et McKay (dit de pseudo second-ordre), Weber et Morris, Elovich et Zhabrova. Les équations linéaires qui en découlent ainsi que les hypothèses et/ou les mécanismes des modèles sont données dans le Tableau I-17.

Tableau I-17 : Principaux modèles cinétique d'adsorption

Référence	Hypothèses et/ou mécanisme décrit par le modèle	Equations linéarisées	
Lagergren, 1898	Modèle de pseudo-premier ordre	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t$	Équation I-13
Ho et McKay, 1999	Modèle de pseudo-second ordre. Modèle simplifié basé sur des données expérimentales seulement.	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	Équation I-14
Weber et Morris, 1963	Modèle de diffusion intraparticulaire (transfert externe négligé) Si C = 0, l'étape limitante est la diffusion intraparticulaire. Si non, l'adsorption est complexe et implique plusieurs résistances de diffusion.	$q_t = k_i t^{1/2} + C$	Équation I-15
Elovich et Zhabrova, 1939	Modèle basé sur un principe cinétique qui estime que les sites d'adsorption augmentent exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption muticouche.	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln t + \frac{\ln(\alpha\beta)}{\beta}$	Équation I-16

Avec :

- q_t et q_e sont les quantités adsorbés au temps t et à l'équilibre (mg.g^{-1}) respectivement ;
- k_1 , k_2 , k_i , α et β les constantes de vitesse de pseudo-premier ordre (min^{-1}), constante de vitesse à l'équilibre de pseudo second-ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$), constante de vitesse de diffusion intraparticulaire ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0,5}$) et constantes de vitesse de Elovich et Zhabrova.

La granulométrie est un facteur important pour la cinétique d'adsorption. En effet, l'équilibre est atteint plus rapidement avec des grains de petite taille car la limitation par le transfert externe est plus faible. Néanmoins, l'utilisation d'un grain de petite taille augmente les pertes de charge au sein du lit filtrant (Lesage, 2009).

La dynamique des adsorbés en lit fixe vertical va être développée ci-après. Dans les procédés d'adsorption en lit fixe, la concentration dans la phase fluide et dans la phase solide varie avec le temps mais également avec la position dans le lit.

Premièrement, la plupart du transfert de matière a lieu proche de l'entrée du lit, où le fluide rentre d'abord en contact avec l'adsorbant. Si le solide ne contient pas d'adsorbat au début, la concentration dans le fluide chute exponentiellement avec la distance essentiellement jusqu'à 0 avant que la fin du lit soit atteinte. Après quelques minutes, le solide proche de l'entrée est quasiment saturé, et la plupart du transfert de matière a lieu plus loin de l'entrée. Le gradient de

concentration prend alors la forme d'un S. La région où la plus grande partie du changement de concentration a lieu s'appelle la zone de transfert de matière, et les limites de cette zone sont souvent prises entre $c/c_0=0,95$ et $c/c_0=0,05$. Avec le temps, la zone de transfert de matière descend le long du lit comme illustré sur les colonnes de la Figure I-12.

Les profils de concentration à l'intérieur d'un lit sont rarement disponibles mais ils peuvent être prédits et utilisés en calculant la courbe de concentration en fonction du temps pour le fluide qui sort du lit. Une telle courbe est appelée *courbe de percée*, illustrée sur la Figure I-12. A un certain temps, noté t_p , la zone de transfert de matière s'étant déplacée jusqu'à la sortie du lit, la concentration en sortie attend une certaine valeur limite admissible appelée point de percée, le flux est alors arrêté ou amenée vers un nouveau lit d'adsorbant. Le point de percée est souvent pris à $c/c_0=0,05$ ou $0,10$. Si l'adsorption avait continué au-delà de ce point, la concentration aurait rapidement augmenté jusqu'à $c/c_0=0,5$ puis plus lentement jusqu'à 1. Cette courbe en forme de S est similaire à celle des profils de concentrations internes. Elle est souvent quasiment symétrique.

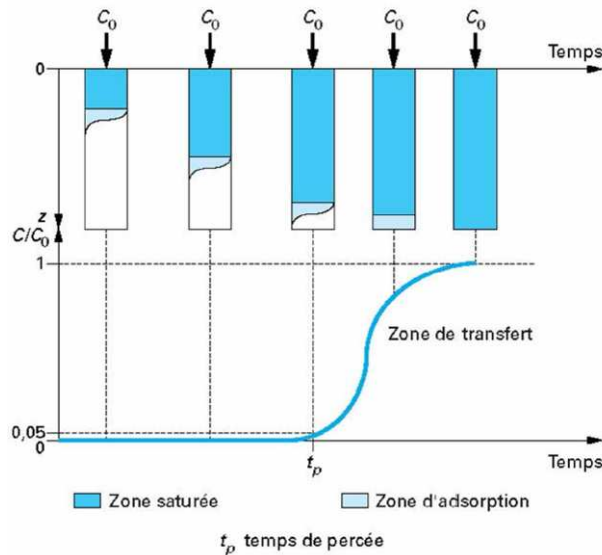


Figure I-12 : Courbe de percée d'adsorption dans un lit fixe (Sun et Meunier, 2003)

« La largeur de la zone de transfert de matière dépend de la vitesse de transfert de matière, du débit et de l'allure de la courbe d'équilibre. Des méthodes de prédiction des profils de concentration et de la largeur de la zone de transfert ont été publiées, mais de très longues résolutions numériques sont souvent nécessaires et les résultats peuvent être inexacts à cause d'incertitudes dans les corrélations décrivant le transfert de matière. Habituellement, les adsorbants sont dimensionnés à grande échelle à partir de tests en laboratoire dans des lits de petits diamètres, et l'unité plus grande est dimensionnée pour la même taille de particule et la même vitesse superficielle. La longueur du lit n'a pas besoin d'être la même [...]. » (McCabe, 2005) C'est cette logique qui sera adoptée dans ces travaux.

1.4. Installations d'osmose inverse de petites capacités alimentées par énergie photovoltaïque

1.4.1.1. Consommation énergétique en osmose inverse

Jusque dans les années 1980, la demande énergétique du procédé d'OI était l'un de ces principaux inconvénients. En effet, la forte pression nécessaire pour vaincre la pression osmotique de l'eau de mer doit être fournie par une pompe utilisant une grande quantité d'énergie.

Les relatifs faibles taux de conversion en OI d'eau de mer contribuent également à cette consommation énergétique puisque les débits à traiter sont grands par rapport au débit d'eau dessalée obtenu.

Dans les années 1970, la consommation énergétique spécifique de l'OI s'élevait à 20 kWh.m^{-3} (Fritzmann et al 2007). Grâce au développement de membranes résistantes à des flux plus grands, de nouveaux matériaux et de l'utilisation des récupérateurs d'énergie des concentrats, la consommation énergétique spécifique a pu être réduite à environ $3,5 \text{ kWh.m}^{-3}$ à la fin des années 1990 (Fritzmann et al 2007). Dans les années 2000, des consommations d'environ 2 kWh.m^{-3} ont pu être obtenues pour de moyennes ou grandes usines de dessalement munies de récupérateurs d'énergie spéciaux (Peñate et García-Rodríguez, 2012).

La pompe haute pression est la principale responsable de la consommation énergétique à plus de 80 % (Wilf and Bartels, 2005). Les prétraitements consomment en général entre 0,3 et 1 kWh.m^{-3} (Pearce, 2008). La consommation énergétique représente le principal poste des dépenses de fonctionnement (environ 40 %) d'une installation de dessalement par OI (Eltawil et al., 2009).

Dans les zones peu peuplées qui souffrent d'un manque d'eau, ce besoin en énergie peut être problématique si le réseau électrique est défaillant ou inexistant. Dans ces cas, une manière de produire de l'eau douce bon marché est d'alimenter les installations de dessalement (en général de petites capacités) par des énergies renouvelables (Eltawil et al., 2009). L'intégration des énergies renouvelables peut aussi permettre de réduire les émissions de gaz à effet de serre, la dépendance de l'industrie du dessalement envers les énergies fossiles, et donc aussi les coûts (Subramani et al., 2011).

Le développement de ce couplage est particulièrement important pour les pays en développement qui souffrent de manque d'eau et qui n'ont pas accès (géographiquement ou économiquement) aux énergies conventionnelles pour alimenter les installations de dessalement (El-Ghonemy, 2012). Cet aspect va être particulièrement développé dans le paragraphe suivant.

1.4.1.2. Alimentation des installations d'OI par énergies renouvelables

L'étude de la littérature démontre que les procédés de dessalement, tout type de procédé confondu, peuvent être alimentés par énergie éolienne, solaire ou par couplage d'énergie fossile et renouvelable. L'énergie solaire et plus spécialement l'énergie photovoltaïque (PV) connaît un fort développement (Tzen et Morris, 2003). Cette situation est présentée sur la Figure I-13.

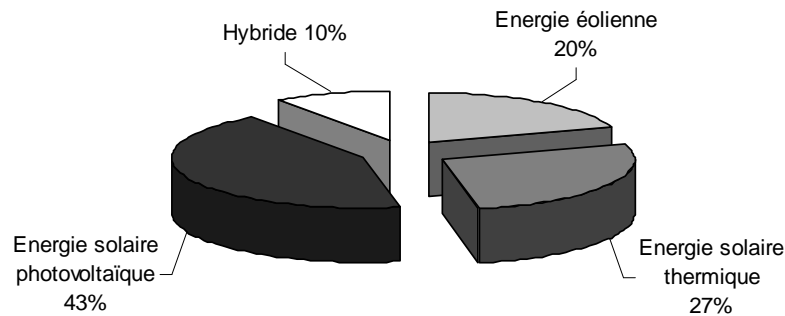


Figure I-13 : Sources d'énergie renouvelable pour le dessalement (Tzen et Morris, 2003)

Le choix de la ressource d'énergie renouvelable la plus adaptée dépend de plusieurs facteurs: la taille de l'installation, la salinité de l'eau à traiter, le lieu d'implantation, les infrastructures techniques disponibles, mais également la disponibilité en une certaine source d'énergie renouvelable ainsi que sa capacité de stockage (Subramani et al., 2011).

Les unités de dessalement alimentées par énergie solaire réduisent les émissions de gaz à effet de serre. Ces installations sont particulièrement viables pour des zones reculées ou rurales, où la fourniture d'électricité ou d'eau douce n'est pas possible (Sharon et Reddy, 2015).

L'abondance de la ressource solaire dans les pays souffrant de pénuries d'eau ainsi que la correspondance générale entre une demande en eau accrue et les saisons ensoleillées rend l'utilisation de l'énergie solaire pour le dessalement efficace et écologique (Ali et al., 2011). L'énergie solaire peut être collectée directement sous la forme d'énergie électrique via des modules photovoltaïques ou via des collecteurs solaires thermiques. Le dessalement utilisant l'énergie solaire de ces deux manières est qualifié de dessalement solaire indirect (Ali et al., 2011).

Toutes les techniques de dessalement peuvent être couplées à l'énergie solaire indirecte. La Figure I-14 illustre la répartition des techniques de dessalement sur les installations de dessalement solaire indirect présentes dans le monde. L'OI est utilisée dans plus de la moitié des installations, ce qui est probablement dû à son essor parmi les techniques de dessalement. Et parmi les couplages avec l'OI c'est l'énergie photovoltaïque qui est la plus fréquemment utilisée. Par conséquent, ces travaux de thèse se sont concentrés sur ce type d'installations.

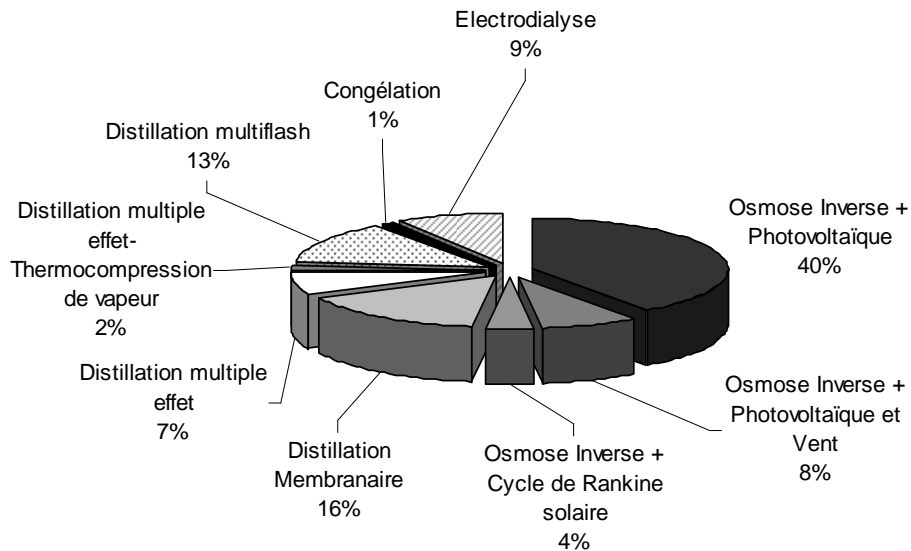


Figure I-14 : Répartition des techniques de dessalement couplées à l'énergie solaire indirecte parmi les installations présentes dans le monde (Ali et al., 2011)

1.4.1.3. Etat du développement des installations couplant OI et énergie photovoltaïque (PV) et améliorations nécessaires

Le couplage de l'OI avec l'énergie PV est considéré comme l'une des options les plus prometteuses dans les régions reculées et arides (Garg et Joshi., 2014 ; Schäfer et al. 2014). Depuis les études pionnières du dessalement par OI utilisant l'énergie photovoltaïque de la fin des années 70, la faisabilité technique de ce procédé a donc été étudiée sur un relativement grand nombre d'unités expérimentales. Ce procédé est aujourd'hui mature et à l'état de commercialisation (García-Rodríguez, 2003 ; Ghermandi et Messalem, 2009 ; Peñate et García-Rodríguez, 2012). La diminution drastique du prix des panneaux PV et l'augmentation continue du prix des énergies fossiles rendent le développement de telles installations propice (Georgiou et al., 2015).

Ces installations ont vocation à être utilisées dans des régions présentant une proximité avec de l'eau de mer, une présence de radiation solaire intense et l'existence d'un stress hydrique rendant le prix de l'eau élevé. Les régions du globe répondant à ces critères sont l'Asie du Sud, l'Afrique du Nord, le Brésil et les Caraïbes et dans une moindre mesure, l'Australie, le Moyen-Orient et la Californie du Sud (Grubert et al., 2014). Au Moyen-Orient, l'Etat des Emirats Arabes Unis peut être une zone privilégiée (Helal et al., 2008).

Par ailleurs, la viabilité économique de telles installations dépend également d'autres critères, tels que la distance avec le réseau électrique du lieu d'implantation, la capacité d'eau douce à produire, la place disponible et la salinité de l'eau à traiter. Pour des raisons de coûts et d'espaces, ces installations sont essentiellement mises en place pour de petites capacités souvent inférieures à $20 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ (Mathioulakis et al., 2007 ; Peñate et García-Rodríguez, 2012). Une revue de l'ensemble des installations d'OI alimentées par énergie PV existantes ou ayant existé de petites capacités (inférieures à $20 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$) a été réalisée. Les installations de dessalement d'eaux saumâtres (concentration en sels inférieures à $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) n'ont pas été répertoriées ici. Le prétraitement utilisé avant OI dans chacune des installations est précisé lorsque l'information est disponible.

Tableau I-18 : Synthèse des différents projets de dessalement d'eau de mer ayant existé ou existants associant OI et énergie PV

Références	Eau de mer et salinité	Capacité en eau dessalée ($\text{m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$)	Taux de conversion	SEC* ($\text{kWh} \cdot \text{m}^{-3}$)	Batteries	Récupérateur d'énergie	Type de prétraitement
Boesch, 1982	Mer Rouge (Arabie Saoudite) 42,8 g.L ⁻¹	6,5	22%	16,1-19,7	Oui	Non	Filtre à cartouche
Al-Qahtani 1996	Synthétique 35 g.L ⁻¹	0,4	40%	3,2	Oui	Non	Filtre à cartouche
Tzen et al., 1998	Océan Atlantique (Maroc) 40 g.L ⁻¹	12	23%	5,7	Oui	Non	Non précisé
Herold et al., 1998 ; Herold et Neskakis, 2001	Océan Atlantique (Espagne) 35 g.L ⁻¹	3	15%	15-19	Oui	Non	Filtre cartouche 5 μm et antitartre
Thomson et Infield, 2003 ; 2005	Mer Rouge (Erythrée) 40 g.L ⁻¹	3,9	33%	16	Non	Oui (Clark pump)	Prise d'eau souterraine
Tzen et al., 2004 ; 2008	Synthétique 37,7 g.L ⁻¹	3,1	15%	16,5	Oui	Non	Déchloration et filtres à cartouche 25 et 5 μm
Tzen et al., 2008	Océan Atlantique (Espagne) 35,5 g.L ⁻¹	9,6	45%	5,5	Oui	Non	Non précisé
Mohamed et al., 2005	Synthétique 30 g.L ⁻¹	0,6	11%	4,2	Oui	Oui (Clark pump)	Filtre cartouche
Mohamed et al., 2008	Synthétique 30 g.L ⁻¹	0,35	11%	4,6	Non	Oui (Clark pump)	Filtre cartouche
Soric et al., 2012	Synthétique 0-25 g.L ⁻¹	3,4	-	4,2	Non	Oui (Clark pump)	2 filtres à cartouche 20 μm et 10 μm
Carta et al., 2015	Océan Atlantique (Espagne) 37,3 g.L ⁻¹	18	24%	8,4	Oui	Non	Filtre granulaire bicouche puis 2 filtres à cartouches
Fuso Nerini et al., 2015	Eau de mer, prototype non testé	5	-	10,8	Oui	Non	2 filtres à cartouches dont un à 5 μm

*SEC : Consommation énergétique spécifique

Les installations réalisées sont nombreuses et de propriétés variées : des productions d'eau dessalée allant de 0,35 à 18 m³.j⁻¹ pour des consommations énergétiques spécifiques allant de 3,2 à 19,7 kWh.m⁻³. Ces consommations énergétiques restent assez éloignées des plus faibles valeurs obtenues sur de grandes usines (voir I.4.1.1). Ceci s'explique notamment par les faibles taux de conversion (souvent inférieurs à 40%) et l'absence d'utilisation de récupérateur d'énergie.

A partir des années 2000, les installations ont été équipées de récupérateurs d'énergie qui sont apparus sur le marché sous un format compatible avec de petites installations autonomes (Thomson et Infield, 2003 ; 2005 ; Mohamed et al., 2005 ; 2008 ; Soric et al., 2012). La plupart sont des échangeurs de pression qui permettent de récupérer l'énergie des concentrats sous pression pour la fournir à l'eau de mer à dessaler. Ce système permet donc de réduire les puissances photovoltaïques nécessaires, mais augmente le coût d'investissement de l'équipement. Le principe de fonctionnement d'un récupérateur d'énergie échangeur de pression type Clark Pump® repose sur le mouvement de pistons qui déplacent des volumes fixes d'eau salée et donc les taux de conversion sont fixés en fonction du nombre de pistons ce qui rend impossible la possibilité d'étudier l'influence du taux de conversion sur les performances des installations (et de fonctionner à fort taux de conversion) pour un seul et même échangeur de pression. Les faibles taux de conversion relevés (entre 11 et 33%) pour les installations qui sont munies de tel récupérateur d'énergie en témoignent. D'autre part, le fonctionnement de petites installations OI alimentées par énergie PV avec récupérateur d'énergie des concentrats est un défi à relever pour permettre de réduire les consommations énergétiques (Keeper et al., 1985 ; Banat et Qiblawey, 2007).

De nombreuses installations ont été équipées avec des batteries au plomb afin de s'affranchir des variations des radiations solaires et ainsi protéger les membranes d'OI des variations de débits qui pourraient endommager les membranes et favoriser leur colmatage. Ces batteries ont néanmoins des inconvénients non négligeables parmi : leur relative courte durée de vie (5 à 8 ans), leur nécessité de maintenance accrue et leur coût (Richards et Schäfer, 2002). L'apparition de nouvelles batteries sur le marché pourrait réduire significativement ces inconvénients. Cette thèse étudiera alors la possibilité d'installer un récupérateur d'énergie et des batteries sur ce type d'installations.

Néanmoins, les performances des installations de dessalement de petites capacités alimentées par énergie photovoltaïque peuvent être limitées dans la durée. En effet, l'un des inconvénients de l'utilisation de telles installations dans des zones reculées peut être le manque d'opérateurs qualifiés ou d'infrastructures pour réaliser les opérations basiques de maintenance (Shatat et al., 2013 ; Schäfer et al., 2014). Des progrès pour le contrôle du colmatage de l'OI dans le temps, adapté à de telles installations, doivent être réalisés puisque peu d'études sur le long terme sont disponibles et qu'il est prévisible que l'OI se colmate rapidement avec le type de prétraitements habituellement proposé dans ces installations (Bilton et al., 2011).

En effet, d'après le Tableau I-18, les eaux de mer utilisées ont des qualités variables, notamment concernant leur salinité. Certaines études ont seulement été basées sur des essais réalisés avec des eaux de mer synthétiques ce qui ne permet pas de prévoir le fonctionnement réel sur le long terme. Les prétraitements mis en place consistent presque essentiellement en des préfiltres à cartouche de 25µm, 10 µm et/ou 5 µm. Une seule est munie d'un filtre sur média bicouche complémentaire (Carta

et al., 2015). De tels prétraitements sommaires ne peuvent pas garantir le fonctionnement de l'OI sur le long terme avec de l'eau de mer réelle.

Or, l'intérêt principal des installations de dessalement de petites capacités alimentées par énergie PV est de pouvoir être les plus autonomes et robustes possibles sur le long terme. Par conséquent, il apparaît primordial d'améliorer la filière de prétraitement compatible avec ce type d'installations. Il a été démontré dans les parties précédentes qu'une telle filière de prétraitement pourrait être la combinaison d'un filtre CAG suivi par UF. Dans ce but, cette thèse vise à étudier la faisabilité de ce prétraitement avant OI et son impact réel sur la qualité d'eau de mer et le colmatage de l'OI pour de petites installations vouées à être alimentées par énergie PV.

1.5. Conclusion

Le dessalement d'eau de mer par OI est actuellement la technique de dessalement la plus répandue dans le monde. Ce procédé permet d'éliminer les sels dans l'eau de mer mais certains composés présents dans l'eau de mer affaiblissent les performances de l'OI. C'est particulièrement le cas des espèces organiques et biologiques qui participent à la formation du biocolmatage des membranes.

Par conséquent, l'adoption d'une filière de prétraitement basée sur l'UF peu dépendante de la qualité de la ressource en eau brute est une évidence. Néanmoins, ce prétraitement reste incomplet pour garantir une réduction intéressante du biocolmatage sur les membranes d'OI. En effet, de nombreux nutriments nécessaires à la croissance bactérienne (et donc au développement du biocolmatage) ne sont pas efficacement éliminés par l'UF. C'est le cas du COD, particulièrement ciblé dans ce travail, mais aussi plus spécifiquement des PTE, du COA ou des composés FPM qui sont des composantes du COD. Le prétraitement de l'UF par d'autres procédés est alors apparu nécessaire.

Le prétraitement de l'UF par coagulation permet de stabiliser les performances de l'UF mais ne permet pas d'éliminer plus efficacement le COD. L'adsorption, quant à elle, s'est montrée utile pour réduire les concentrations en COD dans l'eau de mer à l'échelle laboratoire. L'adsorption par CAP ou CAG a été plutôt bien étudiée en eau de mer. Cependant, son étude à l'échelle semi-industrielle et son influence réelle sur l'OI sont rares. D'autre part, la caractérisation de l'adsorption du COD de l'eau de mer par charbon actif en matière d'isotherme ou de cinétique est quasiment inexistante. L'utilisation du CAP n'est pas préconisée pour des installations destinées à être les plus autonomes possibles.

Comme de nombreux procédés, l'OI nécessite de l'énergie, ce qui peut être problématique dans des pays n'ayant pas de réseaux d'électricité très performants ou de ressources fossiles abondantes. Le couplage de l'osmose inverse avec l'énergie photovoltaïque pour de petites installations est judicieux et il fonctionne. Cependant, il n'a pas été beaucoup étudié sur le long terme et les prétraitements mis en place sont indéniablement insuffisants pour garantir l'autonomie et la durabilité des installations.

Dès lors, la filière de prétraitements couplés proposée dans cette thèse consiste en un filtre en lit fixe de CAG suivi par une UF. Une illustration est proposée sur la Figure I-15. Ce type de filière a pour but d'être essentiellement intégrée dans les installations de dessalement par OI de petites capacités (semi-industrielles) alimentées par énergie photovoltaïque. Le travail de ces travaux de thèse s'est donc centré sur l'influence de chaque opération unitaire (CAG, UF, OI) sur la qualité d'eau de mer et sur les performances de l'opération unitaire en amont (UF, OI) à plusieurs échelles d'espace et de temps.

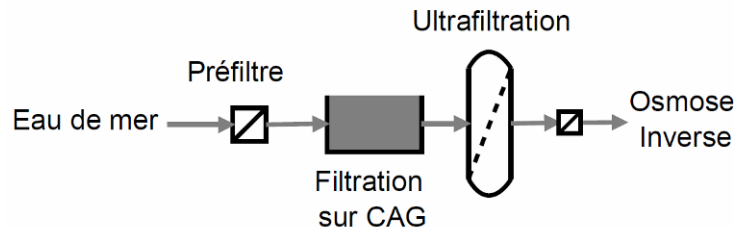


Figure I-15 : Filière de dessalement intensifiée proposée à l'étude dans cette thèse

Avant d'implémenter cette filière sur une installation à l'échelle semi-industrielle, une étude à l'échelle laboratoire s'est avérée nécessaire pour mieux la définir. Le chapitre II présente l'ensemble des matériels et méthodes utilisées à l'échelle laboratoire et à l'échelle industrielle sur site ainsi que les méthodes analytiques utilisées dans ces travaux.

Le chapitre III de cette thèse sera dédié à l'étude de la caractérisation de l'adsorption du COD dans une eau de mer réelle par six CAGs différents. L'objectif est de s'appuyer sur une caractérisation des isothermes et cinétiques d'adsorption pour sélectionner un CAG adapté à la rétention des matières organiques présentes dans les eaux de mer et de le mettre en œuvre dans une colonne à lit fixe à l'échelle pilote pour étudier le comportement d'une colonne vis-à-vis du procédé et du fractionnement des matières organiques.

Le chapitre IV s'intéressera ensuite au couplage de l'adsorption par CAG avant UF à l'échelle laboratoire pour deux eaux de mer réelles de qualités différentes. Le but du chapitre est de mettre en œuvre l'UF en mode frontal avec des membranes planes de deux seuils de coupures et d'étudier l'intérêt du filtre CAG sur la réduction du colmatage de l'UF. Une attention particulière sera bien entendu portée sur la réduction de la concentration en COD grâce au couplage du filtre CAG suivi par l'UF à l'échelle laboratoire et sur le court terme.

La mise en œuvre de la filière de prétraitement proposée, afin d'étudier son influence sur l'OI, a nécessité un dimensionnement complet d'une installation containérisée à échelle semi-industrielle. Cette installation a pour vocation d'être alimentée par énergie photovoltaïque. Le Chapitre V vise donc à dimensionner la filière d'OI concernant le nombre, le type et la configuration des modules d'OI à installer sur cette installation. Le choix et les caractéristiques des autres équipements seront ensuite aussi détaillés.

Enfin, le chapitre VI a pour objectif de présenter les résultats des performances de cette installation d'OI semi-industrielle sur deux mois de fonctionnement cumulé sur site, sur eau de mer réelle. Un intérêt sera porté sur l'étude de l'efficacité de la filière de prétraitement CAG puis UF à améliorer la qualité de l'eau mais surtout à protéger les membranes d'OI du biocolmatage.

Chapitre II :

Matériels et Méthodes

II. Matériels et méthodes

Ce chapitre présente le matériel et les protocoles expérimentaux utilisés pour effectuer l'ensemble des expériences d'adsorption sur charbon actif en grain (CAG) et d'ultrafiltration (UF) réalisées en laboratoire avec deux eaux de mer notées SW1 et SW2. Ces expériences ont permis d'élaborer les résultats qui seront présentés dans les chapitres III et IV. L'exploration de l'influence de paramètres de qualité d'eau sur l'efficacité des différents procédés à l'échelle laboratoire puis semi-industrielle a nécessité la mise en place d'un dispositif large d'analyse des eaux qui sera présenté ici. La compréhension des limitations aux performances du CAG et de l'UF (colmatage) a nécessité également la mise en œuvre de méthodes de caractérisation du fonctionnement de ces opérations unitaires avec une approche multi-échelles propre au génie des procédés.

Ce chapitre introduit également le modèle de simulation d'une unité d'osmose inverse (OI) qui a été développé et qui sera utilisé au chapitre V pour déterminer la configuration des modules d'OI du prototype de dessalement d'eau de mer à l'échelle semi-industrielle. Les performances du prototype semi-industriel seront présentées au chapitre VI. La Figure II-16 présente une synthèse de l'ensemble de la stratégie et des méthodes utilisées dans ces travaux de thèse.

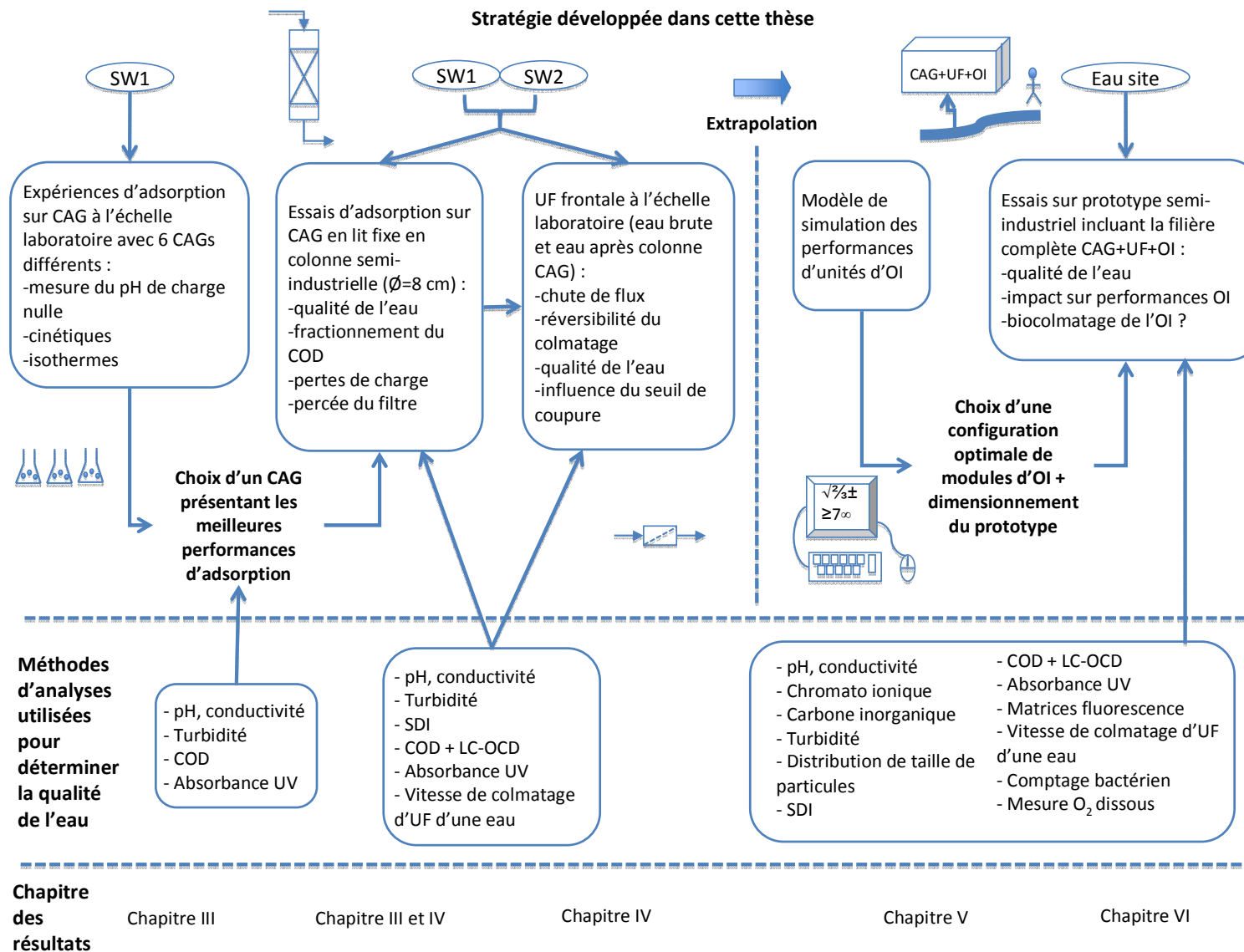


Figure II-16 : Stratégie et méthodes développées dans ces travaux de thèse

II.1. Caractéristiques des eaux de mer

Deux eaux de mer réelles ont été utilisées successivement pour les expériences. Dans le chapitre III, une seule des deux sera étudiée, et toutes deux le seront dans le chapitre IV. Les premiers essais ont porté sur une eau de mer Méditerranée puisée à proximité de la ville de Gruissan (11) à une centaine de mètres de la côte. Cette eau est notée SW1. Elle a été prélevée de juin 2013 à avril 2014. Lorsque le site d'implantation du prototype de dessalement a été connu, il est apparu judicieux de mener aussi les expérimentations en laboratoire sur cette eau, notée SW2 prélevée en avril 2014. Le prototype est implanté à Salses-le-Château (66), à proximité d'un élevage de poissons avec une arrivée d'eau de mer Méditerranée par des canaux depuis l'étang de Leucate. Au laboratoire, les eaux ont été stockées dans un réservoir agité et réfrigéré à 4°C (et ce pendant moins d'un mois) dans le but de ralentir une éventuelle croissance bactérienne. La valeur moyenne, ainsi que les valeurs minimales et maximales pour SW1, des différents paramètres de ces eaux sont présentées dans le Tableau II-19. Le même échantillon d'eau a été utilisé pour toutes les expériences avec SW2.

Tableau II-19 : Valeurs des paramètres moyens des eaux de mer SW1 et SW2

Paramètres	SW1			SW2
	Min	Moyenne	Max	Moyenne
Conductivité (mS.cm ⁻¹) à 25°C	56,2	59,0 ± 0,3	62,3	43,7 ± 0,3
Salinité NaCl (g.kg ⁻¹)	34	36 ± 1	39	25 ± 1
pH	7,85	8,0 ± 0,1	8,2	8,0 ± 0,1
Turbidité (NTU)	0,7	2,8 ± 0,1	6,6	4,1 ± 0,1
Absorbance UV _{254nm}	0,027	0,036 ± 0,002	0,0478	0,053 ± 0,002
COD (mg.L ⁻¹)	1,6	1,9 ± 0,1	2,34	3,5 ± 0,1

La concentration en COD dans l'eau de mer étant souvent variable d'un mois sur l'autre, il a été jugé préférable d'utiliser la même eau pour une même série d'expériences. D'après le Tableau I-1, SW2 est moins salée qu'une eau de mer standard mais particulièrement chargée en COD. La situation géographique du site de prélèvement de SW2 (eau provenant d'un étang salée via des canaux) peut expliquer ces valeurs. Elle est présentée sur la Figure II-17.



Figure II-17 : Photo satellite du site et des canaux d'arrivée d'eau SW2

L'eau de mer alimentant le prototype de dessalement dont les performances seront présentées au chapitre VI, a présenté des caractéristiques variables en fonction des saisons et des climats. Ces caractéristiques sont présentées dans le Tableau II-20.

Tableau II-20 : Valeurs des paramètres moyens de l'eau de mer alimentant le prototype de dessalement

Paramètres	Min	Moyenne	Max
Conductivité (mS.cm ⁻¹) à 25°C	21,2	40,1 ± 0,3	51,2
Salinité NaCl (g.kg ⁻¹)	11,8	23,5 ± 1	30,8
pH	7,3	8,1 ± 0,1	8,8
Turbidité (NTU)	1,6	22,4 ± 0,1	168
Absorbance UV _{254nm}	0,051	0,084 ± 0,002	0,202
COD (mg.L ⁻¹)	1,9	3,3 ± 0,1	5,9
IC (mg.L ⁻¹)	36	43 ± 1	50

II.2. Essais d'adsorption sur charbon actif en grain

II.2.1. Charbons actifs en grain (CAG)

Les différents charbons actifs en grain (CAG) ont été choisis en fonction de leurs différentes caractéristiques telles que le matériau, le mode d'activation, la surface spécifique, le volume poreux. Le diamètre de grain est approximativement le même, autour de 1 mm, pour tous les charbons. Par conséquent, ce paramètre ne devrait pas modifier les conditions de transfert de matière externe pour de mêmes conditions hydrodynamiques. Les principales caractéristiques des CAG ont été fournies par les fabricants et sont synthétisées dans le Tableau II-21:

Tableau II-21 : Caractéristiques des charbons actifs en grain

Caractéristiques	Carbsorb 40	PICA F22	Norit 830 W	PICA S23	PICA S35	PICA L27
Matériau	Houille	Houille	Houille	Noix de coco	Noix de coco	Bois
Mode d'activation	Physique	Physique	Physique	Physique	Physique	Chimique
Surface spécifique BET (m ² .g ⁻¹)	950	1000	1100	1250	1700	1800
Volume microporeux (cm ³ .g ⁻¹)	0,42	0,38	0,17	0,50	0,64	0,70
Volume mésoporeux (cm ³ .g ⁻¹)	0,15	0,10	0,21	0,05	0,11	0,35
Diamètre de grain (mm)	0,43-1,7	0,43-1,7	0,6-2,3	1,46*	0,5-0,8	0,85-2,0

*diamètre moyen donné par constructeur

Ces différents charbons actifs en grain ont été mis en œuvre dans l'étude du chapitre III. Les charbons actifs ont été rincés abondamment à l'eau ultrapure pour enlever les fractions colloïdales et fines. Puis ils ont été séchés à l'étuve à 105°C pendant au moins 24h pour être enfin conservés sous dessiccateur jusqu'à leur usage.

II.2.2. Mesure du zéro-pH

Le zéro-pH, ou pH du point de charge nulle, correspond au pH pour lequel la surface totale d'une particule a une charge nulle. Au-dessus de ce pH, la surface totale de la particule de charbon est chargée négativement. La mesure est effectuée selon la méthode proposée par Lopez-Ramon et al. (1999). Pour ce faire, un volume de 100 mL d'une solution de NaCl à 0,01 M a été versé dans des flacons à

température ambiante constante (21°C). Le pH de cette solution a été stabilisé en injectant de l'azote gazeux qui empêche la dissolution de CO₂. Le pH initial a été ajusté entre 3 et 11 en ajoutant respectivement de l'acide chlorhydrique ou de la soude. Pour finir le charbon actif (0,5 g) a été ajouté à la solution. Le pH final, après au moins 24h d'agitation, a été mesuré, puis tracé en fonction du pH initial. Le pH pour lequel la courbe coupe la ligne pH_{final} = pH_{initial} est le zéro-pH du charbon actif considéré. Le principe de cette résolution graphique est présenté sur la Figure II-18. Les valeurs des zéro-pH de tous les CAGs font partie des résultats présentés dans le chapitre III.

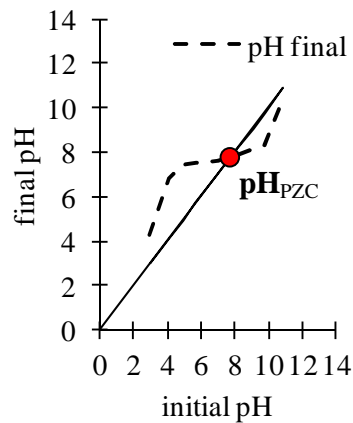


Figure II-18 : Résolution graphique pour déterminer le zéro-pH

II.2.3. Cinétique d'adsorption du COD d'une eau de mer

Pour déterminer les cinétiques d'adsorption, une masse de 14,0 g de charbon actif a été introduite dans une bouteille contenant 2L d'eau de mer SW1. La suspension a été mélangée avec un agitateur rotatif à la vitesse maximale de 15 trs.min⁻¹ pendant au moins 8 heures. Le choix de la vitesse maximale a été effectué dans le but de réduire les limitations de transfert de matière externe. Pendant l'expérience, des échantillons de 20 mL de solution ont été prélevés à différents intervalles de temps. Les performances de l'adsorption par CAG ont été évaluées en termes d'efficacité d'élimination du COD (%) définie par l'équation suivante :

$$TR_{COD} = \frac{(C_i - C_t)}{C_i} \quad \text{Équation II-17}$$

Avec :

- C_i Concentration en COD initiale (mg.L⁻¹)
- C_t Concentration en COD au temps t (mg.L⁻¹)

Les expériences ont été réalisées trois fois pour chaque CAG et la moyenne des résultats sera présentée. La corrélation avec les principaux modèles cinétiques décrits dans le chapitre I a été étudiée.

La corrélation entre les points expérimentaux et les modèles a été évaluée grâce au facteur de corrélation linéaire R^2 .

II.2.4. Isothermes d'adsorption du COD d'une eau de mer

Toutes les expériences ont été menées à température constante, entre 17 et 22°C. Différentes quantités connues d'adsorbant ont été placées dans des flacons en verre avec 250,0 mL d'eau de mer SW1. Un des flacons a été rempli d'eau de mer seule en tant que témoin. Les flacons ont été placés sur un agitateur rotatif dans l'obscurité à 15 trs.min⁻¹ pendant au moins 48 heures pour atteindre l'équilibre. Cet équilibre est observé lorsque la concentration en COD dans les flacons ne diminue plus. La concentration en COD est ensuite mesurée dans l'eau prélevée dans chaque flacon pour calculer les capacités d'adsorption, q , comme suit :

$$q(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{V(C_i - C_e)}{M} \quad \text{Équation II-18}$$

Avec :

- V Volume de solution (L)
- C_i Concentration en COD initiale (mg.L⁻¹)
- C_e Concentration en COD à l'équilibre (mg.L⁻¹)
- M Masse d'adsorbant (g)

Les isothermes d'adsorption sont ensuite obtenues en traçant q en fonction de C_e . Il a été choisi d'étudier la corrélation entre les points expérimentaux et les isothermes linéarisées de Langmuir et Freundlich dont les équations sont présentées dans le chapitre I.

La corrélation entre les données expérimentales et les modèles a été évaluée grâce au facteur de corrélation linéaire R^2 mais aussi grâce à l'écart-type normalisé Δq (%), défini comme suit :

$$\Delta q(\%) = 100 \sqrt{\sum [(q_{\text{exp}} - q_{\text{cal}}) / q_{\text{exp}}]^2 / (N - 1)} \quad \text{Équation II-19}$$

Avec :

- N Nombre de données
- q_{exp} Capacité d'adsorption expérimentale (mg.g⁻¹)
- q_{cal} Capacité d'adsorption calculée par le modèle considéré

II.2.5. Essais d'adsorption en lit fixe en colonne semi-industrielle

Il a été choisi de réaliser des expériences d'adsorption en colonne avec les deux eaux de mer et avec le charbon actif présentant les meilleures performances pour l'application visée. Les expériences ont été réalisées dans une colonne en polychlorure de vinyle (PVC) à lit fixe de 8 cm de diamètre intérieur. Elle fonctionne en mode gravitaire selon le schéma de la Figure II-19. Les photos du pilote sont présentées en Figure II-20. Les caractéristiques de la colonne sont présentées dans le Tableau II-22.

Dans les réacteurs de petite taille (échelle laboratoire à semi-industrielle), un rapport diamètre de la colonne/diamètre des particules supérieur à 20 est souhaitable (Trambouze et Euzen, 2002) pour réduire l'effet des phénomènes de paroi, ce qui a été respecté dans le cas présent.

Un réservoir de 200 L est rempli d'eau de mer. Cette eau est amenée en haut de la colonne par une pompe centrifuge. L'eau est d'abord filtrée à travers un préfiltre à disques de 55 µm pour éliminer les plus grosses particules présentes dans l'eau de mer, et limiter les risques de colmatage en profondeur du lit d'adsorption. L'écoulement dans la colonne est donc descendant. Le débit est mesuré en sortie de colonne. L'eau filtrée peut être recueillie dans une cuve ou jetée à l'égout. La colonne, remplie avec le CAG sélectionné, a été rincée et rétrolavée à l'eau déminéralisée avant utilisation. Les eaux de rétrolavage sont récupérées par la surverse de la colonne.

L'évolution des pertes de charge longitudinales, au cours du temps, a été suivie grâce à des tubes piézométriques situés le long de la colonne. Les concentrations en COD, le pH, la conductivité, la turbidité et l'absorbance UV à 254 nm ont été mesurés pendant la filtration.

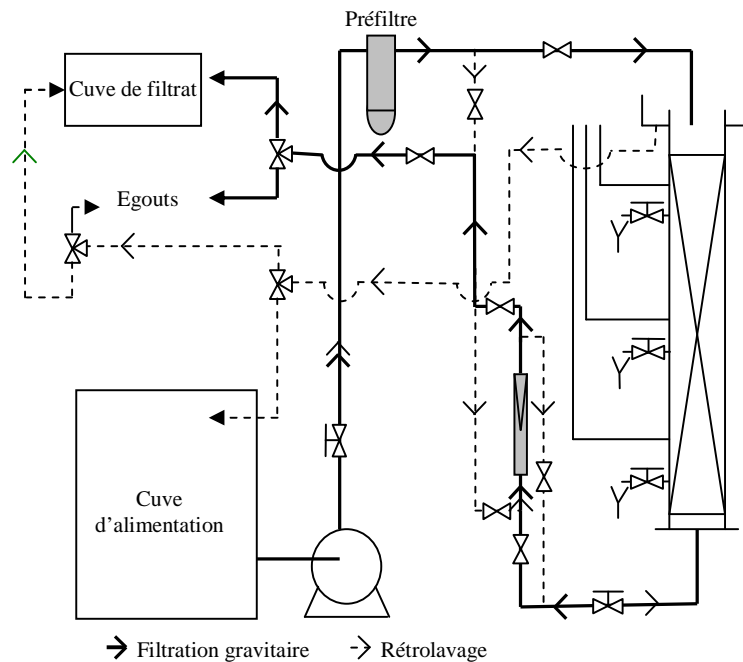


Figure II-19 : Schéma de principe du pilote d'adsorption

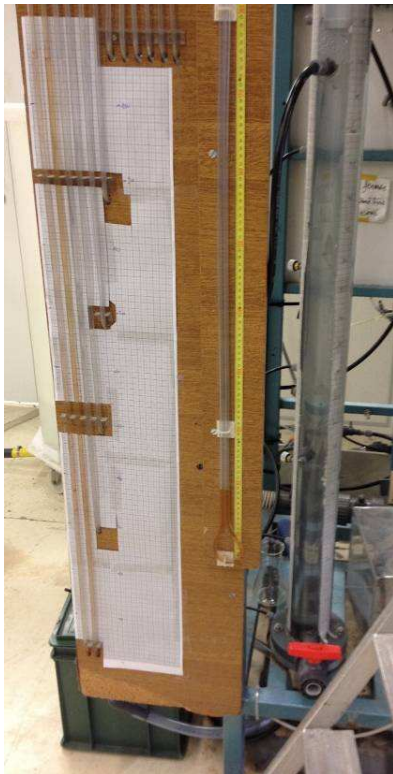


Figure II-20 : Photos de la colonne d'adsorption (vide) et des vannes de réglage

Tableau II-22 : Caractéristiques de la colonne et paramètres de fonctionnement

Propriétés	SW1	SW2
Matériau de la colonne		PVC
Diamètre interne de la colonne (cm)		8
Hauteur de CAG (cm)		95
Vitesse linéaire moyenne (m.h ⁻¹)	3	4,5
Temps de contact en fût vide moyen (min)	20	13
Porosité du lit (calculée par l'équation d'Ergun)		0,4
Durée de fonctionnement (h)	29	28

II.3. Ultrafiltration frontale à l'échelle laboratoire

II.3.1. Membranes et dispositif de laboratoire

Pour les essais d'ultrafiltration (UF) en mode frontal en laboratoire de l'eau brute et de l'eau après filtration sur CAG, deux membranes planes en polyethersulfone (PES) ont été utilisées. La première a été réalisée artisanalement, en nombre limité, par Aquasource et présente un seuil de coupure de 200 kDa (Membrane 1), similaire à celui des fibres creuses du module d'ultrafiltration installé sur le prototype de dessalement d'eau de mer. Il s'agit de la membrane principalement utilisée dans les expériences. Afin de pouvoir comparer les performances avec celles d'une membrane ayant un autre seuil de coupure, il a été

choisi de réaliser des expériences avec une autre membrane du même matériau mais avec un seuil de coupure de 50 kDa (Membrane 2). Pour les mesures de vitesse de colmatage d'une eau utilisées en tant qu'analyses pour caractériser le potentiel de colmatage d'une eau, deux membranes planes en PES ont aussi été utilisées. La première est celle de 50 kDa (Membrane 2) et la deuxième, du même fabricant, a un seuil de coupure de 300 kDa (Membrane 3). Les caractéristiques de la membrane de 300 kDa ont aussi été considérées proches de celles de la membrane installée sur l'installation de dessalement (200 kDa). Les caractéristiques de ces trois membranes sont résumées dans le Tableau II-23.

Tableau II-23 : Caractéristiques des membranes d'ultrafiltration

Propriétés	Membrane 1	Membrane 2	Membrane 3
Fournisseur	Aquasource	Merck Millipore	Merck Millipore
Référence	-	PBQK	PBMK
Matériau	PES	PES	PES
Seuil de coupure en kDa (au Dextran)	≈200	50	300
PTM maximale admissible (bar)	0,7	3,9	0,7
Perméabilité à l'eau ultrapure à 20°C (L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹)	800-1200	420-460	1700

Toutes les expériences d'ultrafiltration faisant intervenir ces membranes d'UF ont été réalisées grâce à un dispositif expérimental contenant une cellule de filtration (Amicon 8400, Merck Millipore), présenté sur le schéma (Figure II-21) et la photo (Figure II-22) ci-après. La surface membranaire active est de 41,8 cm², et la capacité maximale de la cellule est de 400 mL. Un réservoir pressurisé de 5 L (Sartorius, France) est connecté au circuit d'air comprimé permettant d'appliquer des pressions transmembranaires constantes (PTM) entre 0,1 et 2,5 bars. La mesure de la masse de perméat au cours du temps est suivie par une balance électronique (Sartorius 1500S), connectée à un ordinateur qui permet l'acquisition automatique des données toutes les minutes.

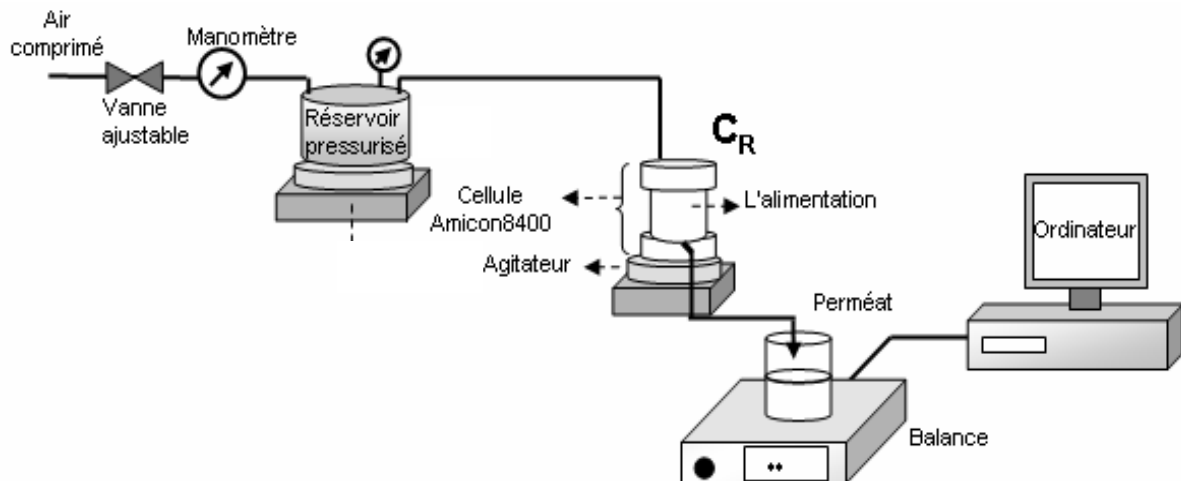


Figure II-21 : Schéma du montage de l'installation d'ultrafiltration (Tansakul, 2009)



Figure II-22 : Photo du montage de l'installation d'ultrafiltration

II.3.2. Mesure de la perméabilité à l'eau pure

Avant chaque filtration, une membrane neuve est déconditionnée par immersion dans l'eau ultrapure à température ambiante pendant une nuit. Cela permet d'éliminer toute trace de produits chimiques dans lesquels elle était conditionnée ainsi que d'humidifier les pores. Elle est installée dans la cellule Amicon, et le réservoir est rempli d'eau ultrapure. La membrane est compactée, et les pores bien humidifiés grâce à une filtration à forte pression (0,7 bar pour la membrane de 200 kDa et 2,5 bar pour la membrane de 50 kDa), proche de la PTM maximale admissible, pendant 10 minutes environ.

Chaque expérience d'ultrafiltration est précédée et suivie d'une mesure de la perméabilité de la membrane utilisée à l'eau ultrapure ramenée à 20°C. Elle est aussi mesurée après rinçage et après rétrolavage si ces étapes sont appliquées. La perméabilité (Lp_0) reliant le flux de perméat à la PTM est définie selon la loi de Darcy comme suit :

$$J_{20^{\circ}\text{C}} = Lp_0 \cdot PTM = \frac{PTM}{\mu_{20^{\circ}\text{C}} \cdot R_m} \quad \text{Équation II-20}$$

Avec :

Lp_0	Perméabilité de la membrane à 20°C ($\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$)
$J_{20^{\circ}\text{C}}$	Flux de perméat à 20°C ($\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$)
PTM	Pression transmembranaire (bar)
$\mu_{20^{\circ}\text{C}}$	Viscosité de l'eau à 20°C (Pa.s^{-1})
R_m	Résistance de la membrane (m^{-1})

Le flux instantané à l'eau a été déterminé en mesurant la masse de perméat recueilli au cours du temps selon la formule suivante :

$$J_{T^{\circ}C} = \frac{1}{\rho_{T^{\circ}C} \cdot S} \frac{\Delta m}{\Delta t} \quad \text{Équation II-21}$$

Avec :

$J_{T^{\circ}C}$	Flux de perméat à T°C (L.h ⁻¹ .m ⁻²)
$\rho_{T^{\circ}C}$	Masse volumique de l'eau à T°C (kg.m ⁻³)
S	Surface active de filtration de la membrane (m ²)
Δm	Masse de perméat recueilli (g) pendant un intervalle de temps Δt (min)

Toutes les valeurs de flux ont été ramenées à un flux d'eau ultrapure à une température de 20°C grâce à la relation suivante :

$$J_{20^{\circ}C} = J_{T^{\circ}C} \frac{\mu_{T^{\circ}C}}{\mu_{20^{\circ}C}} \quad \text{Équation II-22}$$

La viscosité de l'eau ultrapure à T°C est calculée par la relation suivante :

$$\mu_{T^{\circ}C} = \mu_{20^{\circ}C} \cdot \exp\left(3,056 \left(\frac{20 - T^{\circ}C}{T^{\circ}C + 105}\right)\right) \quad \text{Équation II-23}$$

Avec :

$\mu_{T^{\circ}C}$	Viscosité de l'eau ultrapure à T°C (Pa.s ⁻¹)
$\mu_{20^{\circ}C}$	Viscosité de l'eau ultrapure à 20°C (=1002 Pa.s ⁻¹)

Pour la mesure de perméabilité, on effectue une filtration d'environ 5 minutes pour différentes PTM croissante ; les PTM sont généralement de 0,2 – 0,3 – 0,5 – 0,6 – 0,7 bar pour la membrane de 200 kDa et de 0,5 – 1,0 – 1,5 – 2,0 – 2,5 pour la membrane de 50 kDa. Une régression linéaire du flux en fonction de la PTM en passant par l'origine est effectuée pour obtenir la valeur de la perméabilité de la membrane.

II.3.3. Détermination de la perméabilité pour des eaux de mer et filtrations à PTM constante

Pour les filtrations à PTM constante, un volume d'environ 4 L d'eau de mer à filtrer est placé dans le réservoir d'alimentation. Une fois le montage réalisé, la PTM appliquée est réglée à 0,5 bar ou 0,7 bar ; elle est maintenue constante tout au long de la filtration. La filtration est arrêtée lorsqu'il ne reste plus qu'environ 400 mL de solution dans la cellule. Par conséquent, un même volume est filtré pour chaque expérience. Le perméat recueilli est ensuite analysé en termes de COD et d'absorbance UV à 254 nm. Par ailleurs, la mesure du Silt Density Index (SDI), qui sera expliquée au paragraphe II.4.1.3, est effectuée lorsque la somme des volumes de plusieurs mêmes perméats est suffisante.

Lors de la filtration d'une solution, le flux de perméat varie au cours de la filtration en raison de la résistance due au colmatage (R_f en anglais). La loi de Darcy devient donc :

$$J_{20^{\circ}C} = \frac{PTM}{\mu_{20^{\circ}C} \cdot (R_m + R_f)} \quad \text{Équation II-24}$$

Avec :

R_m Résistance de la membrane (m^{-1})
 R_f Résistance due au colmatage au cours de la filtration (m^{-1})

Comme cela avait été dit au Chapitre 1, la loi des résistances en série peut être appliquée sur R_f pour les différents types de colmatage d'une membrane d'UF.

Afin d'évaluer la réversibilité du colmatage, la membrane est rincée à la pissette et nettoyée doucement à la main pour enlever le dépôt formé sur la surface de la membrane après filtration. La perméabilité à l'eau ultrapure de la membrane ainsi nettoyée est alors déterminée.

Afin d'évaluer la part de colmatage irréversible, un rétrolavage est effectué en retournant la membrane. Un volume d'environ 4 L d'eau ultrapure est filtré en rétrolavage à une PTM deux fois supérieure à celle de la filtration. La perméabilité à l'eau ultrapure est ensuite également déterminée. La partie du colmatage réversible correspond au colmatage enlevé par rinçage et rétrolavage. La partie restante correspond au colmatage irréversible.

Dans le cas de ces expériences menées avec de l'eau de mer, les masses volumiques et les viscosités utilisées dans les équations précédentes sont calculées à l'aide des équations suivantes (El-Dessouky et Ettouny, 2002) :

- **Masse volumique**

$$\rho = (A_1 F_1 + A_2 F_2 + A_3 F_3 + A_4 F_4) \cdot 10^3 \quad \text{Équation II-25}$$

Avec :

$$F_1 = 0.5 \quad A_1 = 4,032219 G_1 + 0,115313 G_2 + 3,26 \cdot 10^{-4} G_3$$

$$F_2 = A \quad A_2 = -0,108199 G_1 + 1,571 \cdot 10^{-3} G_2 - 4,23 \cdot 10^{-4} G_3$$

$$F_3 = 2A^2 - 1 \quad A_3 = 0,012247 G_1 + 1,74 \cdot 10^{-3} G_2 - 9,0 \cdot 10^{-6} G_3$$

$$F_4 = 4A^3 - 3A \quad A_4 = 6,92 \cdot 10^{-4} G_1 - 8,7 \cdot 10^{-5} G_2 - 5,3 \cdot 10^{-5} G_3$$

$$A = \frac{2T - 200}{160} \quad G_1 = 0,5$$

$$G_2 = B$$

$$G_3 = 2B^2 - 1$$

$$B = \frac{2Sal - 150}{150}$$

- **Viscosité dynamique**

$$\mu = \frac{\mu_R \mu_W}{1000} \quad \text{Équation II-26}$$

$$\mu_R = 1 + A * \text{Sal} + B * \text{Sal}^2$$

$$\text{Ln}(\mu_W) = -3,79418 + \frac{604,129}{(139,18 + T)}$$

$$A = 1,474 \cdot 10^{-3} + 1,5 \cdot 10^{-5} T - 3,927 \cdot 10^{-8} T^2$$

$$B = 1,0734 \cdot 10^{-5} - 8,5 \cdot 10^{-8} T + 2,23 \cdot 10^{-10} T^2$$

Dans ces équations, T représente la température en °C (entre 10 et 180°C), et Sal la salinité en g.kg⁻¹ (entre 0 et 130 g.kg⁻¹).

II.3.4. Détermination de la vitesse de colmatage par paliers de pression

La mesure de la vitesse de colmatage (dR_f/dt) par la méthode des paliers de pression d'une membrane plane d'UF donnée, est une méthode permettant de caractériser le pouvoir colmatant d'une eau, et ainsi de comparer entre elles la qualité de différentes eaux. Elle est basée sur une mesure de l'évolution de la résistance due au colmatage au cours de la filtration. Selon la loi de Darcy, à chaque palier de PTM correspond une réduction de flux causée par une augmentation de la résistance due au colmatage. L'augmentation de la PTM conduit à une décroissance plus forte du flux de perméat et donc à une augmentation plus grande de la résistance de colmatage. Plus la PTM augmente, plus l'accroissement de la résistance de colmatage est important. La vitesse de colmatage (dR_f/dt) définie selon l'Équation II-27, à chaque pression, est alors obtenue par la pente du graphe représentant la variation de la résistance de colmatage au cours du temps.

$$\frac{dR_f}{dt} = \frac{R_{f2} - R_{f1}}{t_2 - t_1} \quad \text{Équation II-27}$$

Avec :

dR_f/dt	Vitesse de colmatage (m ⁻¹ .min ⁻¹)
R_{f2}	Résistance due au colmatage à la fin de chaque palier de PTM (m ⁻¹)
R_{f1}	Résistance due au colmatage au début de chaque palier de PTM (m ⁻¹)
t_2	Temps à la fin de chaque palier de PTM (min)
t_1	Temps au début de chaque palier de PTM (min)

Un exemple de courbe de chute de flux en fonction du temps, pour différents paliers de pressions (PTM), est présenté sur la Figure II-23-a. Les résistances de colmatage qui permettent de calculer la vitesse de colmatage de l'eau étudiée pour chaque PTM sont présentées sur la Figure II-23-b. Pour les deux membranes de 50 kDa et 300 kDa, la vitesse de colmatage des eaux avant et après filtre CAG du prototype a été déterminée et comparée.

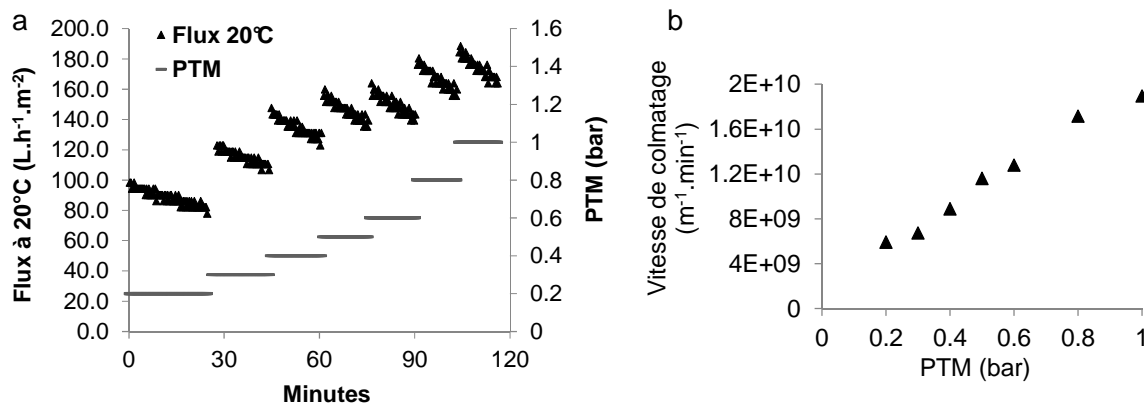


Figure II-23 : Explication de la mesure de la vitesse de colmatage d'une membrane PES de 50 kDa: (a) Flux en fonction de la PTM et du temps puis (b) Vitesse de colmatage correspondante

Pour cette méthode des paliers de pression, un volume d'environ 2 L de solution à filtrer est placé dans le réservoir d'alimentation. Les paliers de PTM sont généralement les mêmes que ceux utilisés pour la mesure de perméabilité. La PTM est changée lorsqu'un volume de 170 mL de perméat est recueilli, ce qui correspond à un temps d'environ 5 minutes pour le premier palier, et 1 minute pour le palier final. Les échantillons sont ensuite analysés si besoin.

II.4. Méthodes analytiques

Afin d'analyser les différents échantillons prélevés en laboratoire ou sur site dans les travaux de cette thèse, diverses méthodes analytiques ont été mises en œuvre. Ces échantillons proviennent des expériences d'ultrafiltration frontale à l'échelle laboratoire et des essais sur le prototype semi-industriel d'OI. La Figure II-16 a présenté les différentes analyses appliquées aux différentes méthodes développées dans cette thèse.

II.4.1. Analyse des particules et colloïdes

II.4.1.1. Turbidité

La turbidité est mesurée avec un turbidimètre Hach 2100N IS, dont l'incertitude relative de mesure est de 2%. L'unité est le NTU (Nephelometric Turbidity Unit).

II.4.1.2. Distribution de taille de particules

La distribution de taille de particules dans les eaux de mer a été caractérisée par un granulomètre de diffraction laser Mastersizer 2000 (Malvern). Les particules de la suspension à analyser sont soumises à un faisceau laser. Ces particules diffractent la lumière selon un certain angle qui est inversement proportionnel à leur taille. L'intensité angulaire de la lumière diffractée est ensuite mesurée par une série de détecteurs photosensibles qui vont permettre de réaliser la distribution granulométrique en volume par taille.

La gamme de taille analysée est de 20 nm à 2 mm. L'analyse est effectuée après avoir mesuré le bruit seul du solvant : l'eau. Les eaux de mer sont relativement peu chargées en particules ce qui a rendu le signal obtenu relativement faible. Les résultats seront donc analysés qualitativement plutôt que quantitativement.

II.4.1.3. Indice de colmatage Silt Density Index (SDI)

La capacité d'une eau à colmater des membranes d'OI est souvent évaluée par les traiteurs d'eau en utilisant le *Silt Density Index* (SDI). Le mode opératoire est décrit par la méthode normalisée D4189 de l'ASTM (American Society for Testing and Materials). Le principe consiste à mesurer le temps nécessaire pour filtrer un volume de 500 mL d'eau à caractériser à travers une membrane de microfiltration en ester de cellulose (HAWP Merck Millipore) de diamètre 47 mm et de taille moyenne de pores de 0,45 µm sous une PTM constante de 2,07 bar en filtration frontale. Le calcul du SDI s'effectue comme suit :

$$SDI_{t_f} = \frac{100\%}{t_f} \times \left(1 - \frac{t_1}{t_2} \right) \quad \text{Équation II-28}$$

Avec :

- t_1 Temps initial pour collecter 500 mL (s)
- t_2 Temps nécessaire pour filtrer 500 mL de solution après t_f minutes (s)
- t_f Temps de filtration total après la première mesure t_1 (3, 5 ou 15 minutes)

Avant utilisation, les membranes sont plongées dans l'eau ultrapure pendant au moins 15 minutes afin de mouiller les pores. Un réservoir d'alimentation de 10 L connecté aux cellules Amicon permet de s'assurer que le volume sera suffisant pendant la durée totale de la filtration. La valeur normalisée de t_f est de 15 minutes. Il est souvent difficile de mesurer le SDI_{15} pour une eau de mer brute à cause du colmatage important et de l'éventualité de perçage de la membrane sous la pression. Par conséquent, le SDI_5 sera aussi parfois étudié dans ces travaux.

Généralement en OI, les traiteurs d'eau considèrent que valeur du SDI_{15} donne les indications suivantes pour la conception des installations ou leur fonctionnement:

- >5 : inacceptable et nécessite des prétraitements supplémentaires,
- 3-5 : colmatage particulaire et requière des lavages fréquents,
- 1-3 : plusieurs mois entre chaque lavage,
- <1 : plusieurs années sans colmatage colloïdal.

Un SDI_{15} inférieur à 3 est donc préféré avant une installation d'OI. Cependant de nombreuses installations tolèrent des valeurs de SDI_{15} entre 4 et 5 correspondant souvent à la gamme atteignable avec les prétraitements conventionnels (Greenlee et al., 2009).

Cependant, le recours au SDI pour des membranes d'OI pose question. En effet, utilisant une membrane de microfiltration il permet plus de caractériser la fraction particulaire d'une eau que de déterminer le colmatage d'une membrane d'OI. Par ailleurs, le mode opératoire du test est très éloigné de celui de l'OI. Par conséquent, le SDI constitue donc seulement une valeur indicative, d'usage en raison de son manque de base théorique en matière de mécanisme de colmatage et puisque qu'il ne tient pas compte de l'évolution de la température de l'eau (Schippers and Verdouw, 1980 ; Alhadidi et al., 2011 ; Wei et al., 2012) . Dans cette étude, nous le déterminerons tout de même pour donner un point de comparaison rapide entre les résultats de nos travaux et les résultats donnés par les chercheurs et les traiteurs d'eau.

II.4.2. Analyse des matières organiques dissoutes (MODs)

II.4.2.1. Mesure du carbone organique et inorganique

Les analyses du carbone organique total (COT) et du carbone inorganique (CI) sont réalisées avec un COT-mètre (Shimadzu, France) modèle TOC-Vcsh.

Pour la mesure du COT, la méthode du NPOC (Carbone organique non volatil) composé du carbone organique particulaire et dissous est employée. Cette analyse est basée sur le principe de l'oxydation catalytique à haute température. Seule cette méthode est fiable en présence de sels (Kim et al., 2009). Les échantillons sont acidifiés avec une solution d'acide chlorhydrique pour éliminer le carbone inorganique, puis dégazés pour éliminer le CO_2 dissous. Ils sont ensuite chauffés à $680^\circ C$ afin de procéder à la combustion totale de toutes les molécules organiques présentes. La quantité de CO_2 dégagée par la combustion est directement reliée à la quantité de carbone présent dans l'échantillon. Le CO_2 dégagé est analysé par un détecteur NDIR (Non dispersive infrarouge), et quantifié par comparaison avec une courbe d'étalonnage réalisée entre 0 et 10 mgC.L^{-1} avec de l'hydrogénophtalate de potassium. Un volume d'injection de $50 \mu L$ est utilisé pour réduire la quantité de sels précipités sur le tube à combustion.

Les échantillons sont préfiltrés par des filtres en téflon (PTFE) de diamètre de pores $0,45 \mu m$ (Sartorius, France) afin d'enlever le carbone organique particulaire (COP). Les valeurs de carbone organique dissous (COD) sont ainsi obtenues. Chaque échantillon est analysé trois à cinq fois afin de

produire une valeur moyenne, avec un coefficient de variation inférieur à 2 %. La précision de la mesure est d'environ 5% et la limite de détection du COT est de 0,1 mgC.L⁻¹.

Pour la mesure du CI, les échantillons sont acidifiés avec de l'acide phosphorique pour convertir les ions carbonates en CO₂ dissous. Le CO₂ dissous alors créé est dégazé avec de l'air puis analysé par un détecteur NDIR. Il est alors quantifié par comparaison avec une courbe d'étalonnage réalisée entre 0 et 10 mgC.L⁻¹ contenant un mélange d'hydrogénocarbonate de sodium et de carbonate de sodium. Un volume d'injection de 150 µL est utilisé. Les échantillons d'eau de mer brute sont dilués 5 fois. Chaque échantillon est analysé trois à cinq fois afin de produire une valeur moyenne, avec un coefficient de variation inférieur à 2 %. La précision de la mesure est de 5% et la limite de détection du CI est de 0,1 mgC.L⁻¹. La mesure du CI permet alors de quantifier la somme des ions HCO₃⁻ et CO₃²⁻ présent dans les échantillons. En fonction du pH et du diagramme de prédominance, il est possible de connaître la proportion de chaque ion dans l'échantillon.

II.4.2.2. Chromatographie d'exclusion stérique avec détection de carbone et azote organique (LC-OCD-UVD-OND)

La chromatographie en phase liquide avec détecteur de carbone organique, d'UV à 254 nm et d'azote organique (LC-OCD-UVD-OND pour liquid chromatography - organic carbon detector - organic nitrogen detector) a été utilisée afin d'identifier et de quantifier les différentes fractions de carbone organique dissous hydrophiles présentes dans les eaux (l'analyse de l'azote dissous n'a pas été utilisée). Cette analyse permet aussi de détecter les PTE colloïdales (cPTE). Les analyses ont été sous-traitées au laboratoire du Dr. Stefan Huber en Allemagne (Huber et al., 2011).

Les échantillons sont préfiltrés à 0,45 µm pour éliminer la fraction particulaire. Ensuite, la séparation est réalisée au moyen d'une colonne de type TSK HW 50 S (Toso, Japon) de longueur 250 mm et de diamètre 20 mm garnie d'un gel de polyméthacrylate. En sortie de colonne, les composés séparés sont d'abord détectés par UV à 254 nm puis l'échantillon est séparé en deux parties : l'une est acidifiée par acide phosphorique et analysée par le détecteur de carbone, et l'autre par le détecteur d'azote. La phase mobile utilisée est un tampon phosphate (2,5 g.L⁻¹ KH₂PO₄ + 1,5 g.L⁻¹ Na₂HPO₄⁻, 2H₂O) à pH = 6,85. Le débit est de 1,0 mL.min⁻¹ et le volume d'injection de 4 mL. Le schéma de fonctionnement du LC-OCD est présenté sur la Figure II-24.

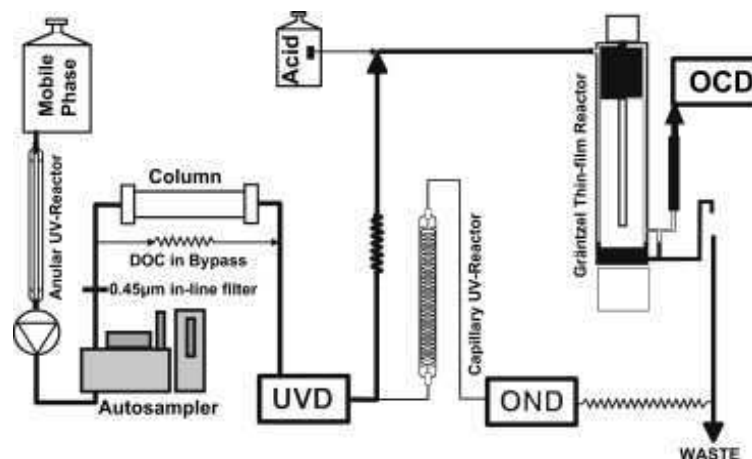


Figure II-24 : Schéma du circuit de chromatographie en phase liquide avec détecteurs de carbone, d'UV et d'azote (Huber et al., 2011)

Les chromatogrammes obtenus pour l'analyse du carbone organique dissous permettent la détection de 5 fractions différentes en fonction de leur taille moléculaire. Ils permettent aussi la quantification de chaque fraction avec un seuil de détection de $10 \mu\text{gC.L}^{-1}$ (ppb-C). L'incertitude sur la fraction des biopolymères et des substances humiques est comprise entre 2 et 5 % et celle sur les plus petites fractions entre 8 et 20 %.

Notons que seul le carbone organique hydrophile peut être détecté par cette technique. Cependant dans l'eau de mer, la majorité du carbone organique dissous est hydrophile (Jeong et al., 2013b). Les différentes fractions obtenues par le chromatogramme ont été décrites dans le chapitre I.

II.4.2.3. Spectrophotométrie UV

L'absorbance UV à 254 nm (sans unité) a été mesurée pour donner une information sur les composés organiques des échantillons. En effet, l'absorbance UV à 254 nm est une propriété des molécules contenant des atomes de carbone insaturés tels que ceux présents dans les cycles aromatiques. Ces cycles aromatiques sont les constituants principaux des acides humiques et fulviques. Les mesures ont été réalisées au moyen d'un spectrophotomètre V630 (Jasco, France) dont l'incertitude de mesure absolue est de 0,002. La cuve de quartz de passage 1 cm est soigneusement essuyée pour être exempte de toute tâche. Les mesures sont réalisées trois fois et une moyenne est calculée.

II.4.2.4. Matrices de fluorescence

Une matrice d'excitation et d'émission de fluorescence (MEEF) est construite à partir des spectres de fluorescence d'émission à différentes longueurs d'onde d'excitation couplés aux spectres d'excitation à différentes longueurs d'onde d'émission. Elle est sous forme d'image en couleurs et s'appelle aussi

spectre de fluorescence totale. Une telle matrice renseigne sur la présence et la quantité relative de matière organique dissoute qui fluoresce (Mounier et al., 2011).

Le spectrofluorimètre utilisé est le modèle HITACHI F-4500 qui corrige automatiquement la variation de l'intensité lumineuse en excitation. Les longueurs d'onde d'excitation sont comprises dans un intervalle allant de 200 à 500 nm, et les longueurs d'onde d'émission sont, elles, comprises dans un intervalle de 200 à 700 nm, et ce par pas de 5 nm dans les deux cas. La vitesse de balayage est fixée à 2400 nm.min⁻¹. La tension du photomultiplicateur est de 700 V. Les échantillons sont placés dans une cuve en quartz suprasil qui n'absorbe pas les UV. Le schéma de principe de l'appareil est présenté sur le schéma de la Figure II-25.

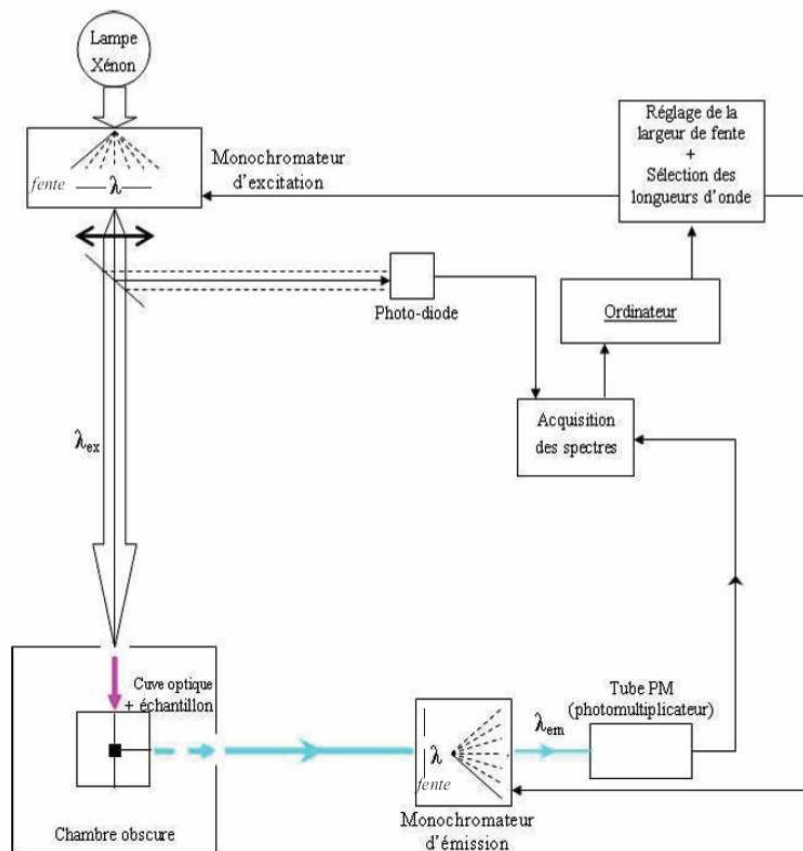


Figure II-25 : Schéma du principe de fonctionnement d'un spectrofluorimètre (Zhao, 2011)

La suppression sur les MEEF des diffusions Rayleigh et Raman (interférences) est effectuée pour n'obtenir que les informations sur la fluorescence sans influence des diffusions. Un filtrage du bruit est aussi appliqué. L'analyse PARAFAC (PARAllèle FACtor Analysis) peut alors être réalisée. Il s'agit d'une méthode numérique permettant la séparation des différentes contributions spectrales.

PARAFAC est une méthode d'analyse de données. Cet algorithme utilise un jeu de données constitué de l'ensemble des MEEF mesurées (Zhao, 2011). Il est indispensable que le nombre de MEEF mesurées soit au moins égal au nombre N de fluorophores déterminés par l'analyse PARAFAC. En pratique, cette

condition est aisément vérifiée puisque le nombre d'échantillons mesurés est généralement très supérieur au nombre N de fluorophores. Cela permet d'améliorer la précision sur les matrices estimées. La principale difficulté liée à l'utilisation du programme PARAFAC concerne le nombre N de fluorophores qui doit être choisi par l'utilisateur. En effet, hormis le cas particulier de mélanges synthétiques parfaitement connus, il est impossible de déterminer a priori le nombre de fluorophores présents dans les échantillons de MON. En pratique, plusieurs simulations PARAFAC sont lancées avec différents nombres N de fluorophores et celle qui convient le mieux est gardée.

Les différents composants, constitués des fluorophores, résultants de l'analyse sont ensuite répertoriés en fonction des pics d'intensité maximaux selon les différentes classifications présentées dans le chapitre précédent. L'analyse des MEEF sera utilisée principalement comme analyse qualitative et non quantitative pour comprendre la nature des matières organiques dissoutes.

Les mesures et l'analyse PARAFAC ont été réalisées au laboratoire PROTEE (PROcessus de Transferts et d'Echanges dans l'Environnement) de l'Université de Toulon.

II.4.3. Analyse des bactéries et de leur activité

II.4.3.1. Comptage bactérien

Dans le but de quantifier le nombre de bactéries hétérotrophes marines présentes dans les différents échantillons et de détecter ainsi un éventuel biocolmatage des membranes, une méthode de comptage des colonies sur boîte de Pétri a été mise en œuvre en collaboration avec l'équipe TIM (Transfert, Interfaces, Mélanges – EAD7) du laboratoire LISBP. Pour ce faire, un milieu de culture est préparé à partir d'un bouillon marin (Carl Roth, CP-73.1) à pH=7,6 spécifique à la culture des bactéries hétérotrophes marines. Une masse de 40,1 g du milieu est mélangée avec 1 L d'eau ultrapure pour obtenir les concentrations affichées dans la composition. La composition est présentée dans le Tableau II-24.

Tableau II-24: Composition du milieu de culture

Composé	Concentration (g.L ⁻¹)
Chlorure de sodium	19,4
Chlorure de magnésium	8,8
Peptone	5
Sulfate de sodium	3,24
Chlorure de calcium	1,8
Extrait de levure	1
Chlorure de potassium	0,55
Bicarbonate de sodium	0,16
Citrate de fer	0,1
Bromure de potassium	0,08
Chlorure de strontium	0,034
Acide borique	0,022
Silicate de sodium	0,004
Fluorure de sodium	0,0024
Nitrate d'ammonium	0,0016
Hydrogénophosphate de sodium	0,008

Afin de gélifier le milieu, de l'Agar-agar Kobe I (Carl Roth, 5210.1) est ajouté à une concentration de 15 g.L⁻¹. Sa température de gélification est comprise entre 35 et 42 °C. Le milieu de culture et tout le matériel nécessaire à la préparation des boîtes de Pétri et des dilutions successives ont été stérilisés à l'aide d'un autoclave pendant 15 min à 121°C.

La préparation, sous conditions stériles, de plusieurs boîtes de Pétri avec 25 mL de milieu gélifié puis étalement de 100 µL d'eau de mer de plusieurs concentrations a été réalisée pour chaque échantillon. Les dilutions successives à 10⁻¹, 10⁻² et 10⁻³ ont été réalisées avec une solution de NaCl (26 g.L⁻¹) de même force ionique que l'eau de mer. Chaque série de boîtes est réalisée trois fois et la moyenne du comptage des colonies exprimées en UFC (Unités Formant Colonies) est présentée dans les résultats. Il a été admis que le comptage était représentatif entre 20 et 200 UFC par boîte. Si l'échantillon n'est pas dilué et que le nombre de colonies est inférieur à 20, le résultat est tout de même considéré. Les boîtes sont incubées à 20°C pendant 7 jours. Les différents phénotypes de colonies ne sont pas différenciés (Hassanshahian et al., 2014 ; Veza et al., 2008).

II.4.3.2. Mesure de la concentration en dioxygène dissous

La mesure de la concentration en dioxygène dissous dans l'eau peut être un témoin de l'activité biologique. En effet, les microorganismes aérobies utilisent de l'oxygène pour leur métabolisme et leur croissance. S'il n'y a pas d'autres phénomènes physicochimiques qui peuvent réduire la consommation d'oxygène (transfert avec l'extérieur, adsorption...), une consommation d'oxygène dissous peut donc

être représentative d'une activité microbiologique dans l'eau. Si cette consommation d'oxygène intervient en même temps qu'une consommation de matières organiques dissoutes, alors il est éventuellement possible de mettre en avant la présence de microorganismes hétérotrophes. En effet, certains microorganismes consomment de l'oxygène comme source d'énergie (accepteur d'électron) et du carbone organique comme source de carbone ; ces microorganismes sont qualifiés de microorganismes aérobies hétérotrophes (Tchobanoglous et al., 2004).

La mesure de dioxygène dissous dans l'eau a été réalisée à l'aide d'un oxymètre WTW Oxi 340 relié à une sonde cell Ox 325. Il s'agit d'une électrode à oxygène formée d'une cathode de platine et d'une anode d'argent entre lesquelles on maintient une différence de potentiel de 0,7 V. L'électrode est entourée d'une solution électrolyte de KCl. Une membrane de Téflon (hydrophobe), perméable à l'oxygène mais imperméable à l'eau et aux ions dissous isole la solution de l'électrode du milieu d'expérience. La mesure se fait donc sous la membrane, dans l'électrolyte. La réaction chimique d'oxydoréduction entre l'électrode et l'oxygène dissous présent dans l'eau dégage des électrons qui génèrent un courant à travers le circuit électrique de la sonde. Ce courant électrique est directement proportionnel à la concentration en oxygène. Le dispositif dispose d'une correction automatique de température et de salinité. La précision est de $\pm 0,5$ % de la valeur mesurée à la température ambiante.

II.4.4. Analyse du pH et des minéraux (ions)

II.4.4.1. *pH*

Le pH est mesuré avec un pH-mètre WTW pH539, dont l'incertitude absolue de mesure est de 0,1. L'étalonnage de l'appareil est réalisé avec des solutions tampons de pH 4,01 et 7,01. La sonde est rincée à l'eau ultrapure et séchée au papier joseph avant utilisation.

II.4.4.2. *Conductivité*

La conductivité est mesurée avec un conductimètre WTW LF 538 et les valeurs sont ramenées à la température de référence de 25°C. L'incertitude de mesure relative est de 0,5%. La conductivité permet de remonter à la salinité (équivalente NaCl) grâce à deux courbes d'étalonnage réalisées avec plusieurs solutions de NaCl de concentration connue. Une régression polynomiale d'ordre 2 est trouvée pour la courbe d'étalonnage utilisée pour les fortes salinités (entre 2 et 50 g.kg⁻¹) et une régression linéaire est trouvée pour la deuxième courbe utilisée pour les faibles salinités (inférieures à 2 g.kg⁻¹).

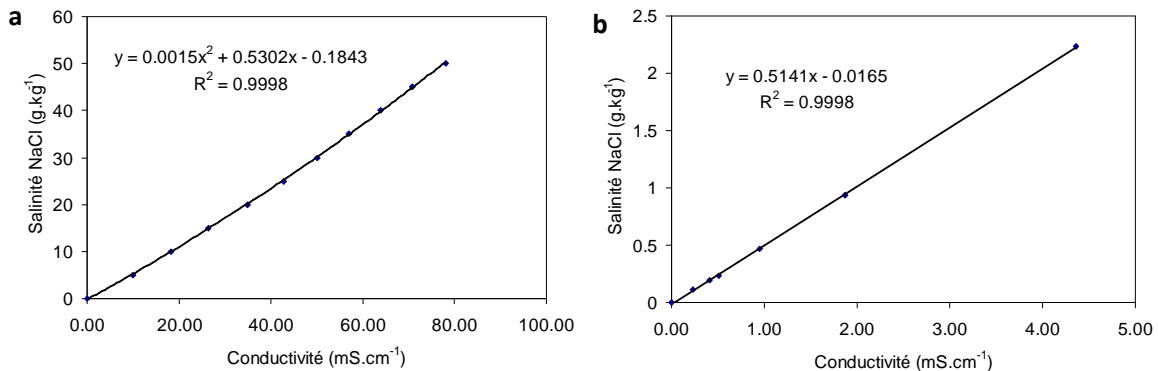


Figure II-26 : Courbes d'étalonnage à 20°C de la salinité NaCl en fonction de la conductivité : (a) pour des conductivités entre 5 et 80 mS.cm⁻¹ et (b) pour des conductivités entre 0 et 5 mS.cm⁻¹.

La salinité peut être définie par la quantité totale de matière dissoute (TDS), déterminée par mesure de la matière sèche, en plaçant à l'étuve à 105°C pendant au moins 24h un volume connue de solution. Cette méthode pourrait être convenable car les eaux de cette étude sont principalement constituées de sels inorganiques. Néanmoins, la méthode conductimétrique est beaucoup plus simple et rapide.

II.4.4.3. Chromatographie ionique

Une mesure plus précise de la concentration de chaque ion présent dans les solutions peut être utile. D'une part, pour confirmer que l'espèce la plus présente dans les eaux de mer est bien NaCl et d'autre part pour déterminer un taux de rejet des membranes d'OI par rapport à chaque ion. L'évolution du taux de rejet de chaque ion au cours du temps peut en effet, être un indicateur de l'intégrité des membranes d'OI. Cette mesure a été réalisée par chromatographie ionique.

La mesure de concentration de chaque ion a été réalisée avec deux appareils de chromatographie ionique couplés en parallèle. Le premier, Dionex DX-320, permet la mesure de concentration des anions, et le second, Dionex ICS 2000, celle des cations. Le débit d'éluant est de 0,25 mL.min⁻¹. L'incertitude des mesures est de 5% pour les faibles concentrations et 0,5 % pour les fortes concentrations. La limite de détection est fixée à 20 µg.L⁻¹.

La chromatographie échangeuse d'ions est basée sur le fait que chaque ion migre au travers de la colonne échangeuse d'ions en fonction de ses interactions avec les sites d'échange. L'échantillon est transporté dans la colonne par un éluant qui aide à séparer les différents ions de l'échantillon. Une cellule de mesure de conductivité est placée en sortie de colonne pour mesurer la conductivité. Cette mesure permet de quantifier la concentration en ion en comparant les valeurs de l'échantillon avec celles obtenues avec des solutions étalons. Pour éviter de saturer le signal, les échantillons d'eau de mer brute sont dilués 100 fois. Pour ces échantillons, les ions les plus concentrés seront analysés avec plus de précision que ceux présents en plus faible quantité. La composition moyenne en ions de l'eau de mer

brute alimentant l'installation de dessalement du chapitre VI est présentée dans le Tableau II-25. Les ions Na^+ et Cl^- sont bien les espèces les plus abondantes.

Tableau II-25 : Composition moyenne en ions de l'eau de mer alimentant le prototype de dessalement

		Concentration en mg.L^{-1}
Concentration totale		28 096
Cations	Sodium Na^+	8 998
	Magnésium Mg^{2+}	1 061
	Calcium Ca^{2+}	421
	Potassium K^+	674
Anions	Chlorures Cl^-	14 815
	Sulfates SO_4^{2-}	2 112
	Nitrites NO_2^-	11
	Phosphates PO_4^{3-}	4

II.5. Développement d'un modèle de simulation des performances d'une unité d'osmose inverse

Afin de concevoir le prototype semi-industriel, il a fallu déterminer, en s'appuyant sur une simulation, une configuration de modules spiralés d'OI adaptée à l'objectif d'intensification de la filière d'OI, notamment à l'augmentation du taux de conversion. En effet, augmenter le taux de conversion pour un débit de perméat fixé se traduit par une diminution du débit d'alimentation d'OI ce qui permet de diminuer les consommations énergétiques et d'augmenter la compacité des équipements des étapes de prétraitement.

Il a donc été nécessaire de développer un modèle de simulation numérique sur Matlab permettant de définir la meilleure configuration et de prédire les performances d'un système d'OI, quelles que soient la taille et la marque des modules spiralés et en respectant les préconisations des fabricants.

Le modèle va considérer :

- Une seule passe d'OI, ce qui est le cas des petites unités de dessalement
- Que le colmatage des membranes d'OI est négligeable, pour fournir une première estimation du comportement dans les conditions les plus favorables. Le fonctionnement sur site nous permettra d'évaluer à posteriori si cette hypothèse était correcte.

Les paramètres d'entrée choisis pour le modèle sont :

- Le module d'OI, et ses propriétés définies,
- Le débit de perméat,
- Le taux de conversion,
- La concentration en sels dans le perméat.

En balayant ensuite plusieurs taux de conversion pour toutes les autres conditions identiques, il est possible d'identifier le taux de conversion maximal et la configuration des modules correspondante. Cette dernière étape sera explicitée dans le Chapitre V.

Les performances d'un module d'OI sont influencés par plusieurs facteurs parmi lesquels : la géométrie du module (nombre de feuillets, longueur et larguer, hauteur des canaux concentrat et perméat), le type d'espaceur, la propension de la membrane à se colmater et les conditions opératoires (Schwinge et al., 2004). Les principales hypothèses et équations utilisées afin de réaliser le modèle sont décrites dans les parties suivantes.

II.5.1. Transfert de matière à travers la membrane d’OI

Les principales hypothèses pour le calcul du transfert de matière à travers la membrane d’OI sont les suivantes :

- La loi de Darcy s’applique pour le transfert du solvant (l’eau) à travers la membrane.
- La pression osmotique est considérée proportionnelle à la concentration en sel de la solution selon la loi de Van’t Hoff et il est considéré que la solution est composée de NaCl
- la polarisation de concentration est prise en compte en appliquant la théorie du film.
- Homogénéité du perméat instantanée.
- Propriétés des fluides constantes au cours de la filtration.

Les équations associées sont présentées dans le Tableau II-26.

Tableau II-26 : Principales équations pour la modélisation des performances en OI

	Expression de l'équation	Variables	Référence
Transfert de solvant – Loi de Darcy	$J = AP_{eff}$	J : Flux de solvant A : Perméabilité au solvant P _{eff} : Pression effective	Équation II-29
Pression effective	$P_{eff} = PTM - \Delta\pi$	PTM : Pression transmembranaire $\Delta\pi$: Différence de pression osmotique	Équation II-30
Loi de Van’t Hoff (différence de pression osmotique)	$\Delta\pi = i(C_m - C_p)RT$	i : Nombre d’ions dissociés (2 : Na ⁺ and Cl ⁻) C _m : concentration en NaCl à la surface de la membrane C _p : concentration en NaCl dans le perméat R : Constante des gaz parfaits T : Température	Équation II-31
Polarisation de concentration	$J = k \ln\left(\frac{C_m - C_p}{C_0 - C_p}\right)$	k : coefficient de transfert de matière C ₀ : Concentration en NaCl dans l’alimentation	Équation II-32
Transfert de soluté	$J C_p = B(C_m - C_p)$	B : Perméabilité au soluté	Équation II-33
Taux de rejet apparent	$TR = 1 - \left(\frac{C_p}{C_0}\right)$	TR : Taux de rejet	Équation II-34
Taux de conversion	$Y = \left(\frac{Q_p}{Q_0}\right)$	Y : Taux de conversion Q _p : Débit de perméat Q ₀ : Débit d’alimentation	Équation II-35

Dans l'Équation II-29, la perméabilité de la membrane au solvant A dépend de la température. Elle est corrigée selon la loi de Poiseuille par :

$$A(T) = A(T_{ref}) \left(\frac{\mu_{Tref}}{\mu_T} \right) \quad \text{Équation II-36}$$

Avec :

- A(T) Perméabilité de la membrane au solvant à la température T
- A(T_{réf}) Perméabilité de la membrane au solvant à la température de référence T_{réf} (données fabricants)
- μ_T Viscosité dynamique calculée à la température T et la salinité du perméat selon l'Équation II-26
- μ_{T_{réf}} Viscosité dynamique calculée à la température T_{réf} selon l'Équation II-26

Dans l'Équation II-33, la perméabilité de la membrane au soluté B dépend aussi de la température selon la loi d'Arrhénius. Elle est corrigée par :

$$B(T) = B_o \exp\left(\frac{-E_B}{RT}\right) \quad \text{Équation II-37}$$

Avec :

- B(T) Perméabilité de la membrane au soluté à la température T
- B_o Constante d'Arrhénius trouvée par le modèle (données fabricants)
- E_B/R Energie d'activation divisée par la constante des gaz parfait calculée grâce au programme CSM Pro® égale à -2290 K⁻¹ pour les membranes testées.
- T Température en K

Dans l'Équation II-32, un coefficient de transfert de matière dans le film k est nécessaire pour la prise en compte de la polarisation de concentration. Ce coefficient est généralement obtenu en utilisant des corrélations empiriques et il est considéré constant pour un fluide donné à une température donnée mais dépendant de la vitesse du fluide. La corrélation tirée du nombre de Sherwood Sh et utilisée dans ce modèle est présentée par l'Équation II-38 (Srivathsan et al., 2014).

$$Sh = \frac{k d_h}{D} = (-41,0G^2 + 22,9G - 2,52) \left(\left(\frac{Re}{0,71} \right)^{0,65} - 1,36 \right) Sc^{\frac{1}{3}} \quad \text{Équation II-38}$$

Avec :

- d_h Diamètre hydraulique
- D Coefficient de diffusion
- G Paramètre géométrique de l'espaceur
- Sh Nombre de Sherwood
- Re Nombre de Reynolds $Re = \frac{\rho \cdot u \cdot d_h}{\mu}$

Sc Nombre de Schmidt $Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D}$

Pour le calcul du coefficient de diffusion du sel dans l'eau D, la relation de Stokes-Einstein a été utilisée (Flurry and Gimmi, 2002).

$$D(T) = \frac{T}{T_0} \frac{\mu(T_0)}{\mu(T)} D(T_0) \quad \text{Équation II-39}$$

Avec :

T Température considérée

T₀ Température de référence : 25°C

D(T) Coefficient de diffusion dépendant de la température

D(T₀) Coefficient de diffusion de référence à T₀; pour une solution de NaCl à 25°C, la valeur vaut 1,484.10⁻⁹ m².s⁻¹

μ(T) Viscosité de la solution à T calculée selon Équation II-26

μ(T₀) Viscosité de la solution à T₀ calculée selon Équation II-26

La description des autres paramètres hydrodynamiques et géométriques, nécessaires au calcul du coefficient de transfert de matière k, est décrite dans la partie suivante.

II.5.2. Hydrodynamique et géométrie considérée

Les hypothèses prises en compte concernant l'hydrodynamique et la géométrie du module d'OI sont les suivantes :

- Forme géométrique d'un module constante. Le module est assimilé à un unique feuillet déroulé (de surface égale à la surface totale de la membrane) avec des canaux plats et des espaceurs.
- la courbure de la membrane et des espaceurs est négligée.
- La perte de charge côté perméat est négligée.
- Par rapport à la membrane, la vitesse axiale du concentrat et la vitesse tangentielle du perméat dans leurs canaux respectifs sont négligées.

Le schéma de la géométrie considérée est proposé sur la Figure II-27. L est la longueur de la membrane, w sa largeur et h_b la hauteur du canal d'alimentation (épaisseur de l'espaceur). Dans ce canal d'alimentation, il faut imaginer un espaceur en forme de croisillons dont la distance entre les brins est notée sbf.

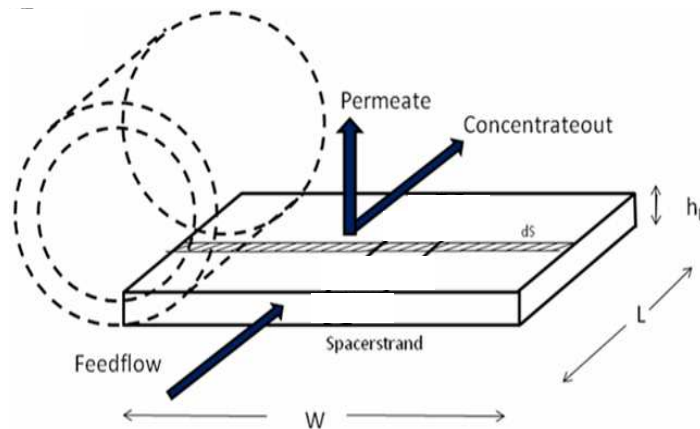


Figure II-27 : Schéma de la géométrie d'un module d'OI considérée

Cette géométrie permet d'introduire les autres paramètres hydrodynamiques et géométriques nécessaires au calcul de k dans l'Équation II-38. Ces paramètres et leur calcul sont présentés dans le Tableau II-27.

Tableau II-27 : Equations permettant de calculer le coefficient de transfert de matière k

	Expression	Variables	Références
Paramètre géométrique de l'espaceur	$G = \frac{h_b}{sbf}$	sbf : distance entre les brins d'espaceur h_b : épaisseur de l'espaceur	Équation II-40
Diamètre hydraulique	$d_h = 4 \frac{w * h_b}{2(w + h_b)}$	w : largeur de la membrane déroulée	Équation II-41
Vitesse tangentielle de l'alimentation	$u = \frac{Q}{w * h_b}$	u : vitesse tangentielle dans le canal Q : débit considéré dans le canal	Équation II-42

La surface hachurée noté dS sur la Figure II-27 est la surface de l'élément de volume considéré ($dS \cdot h_b$) pour résoudre numériquement, par la méthode des éléments finis, l'ensemble des équations présentées ci-dessus. Il a été considéré que la variation de concentration en sel le long du canal d'alimentation (concentrat) était linéaire d'un élément à un autre. Les pertes de charge à l'intérieur du module (ou d'un élément de longueur dL) ont été estimées par l'équation présentée ci-après.

$$\Delta P_{drop} = \left(f \frac{\rho \cdot u^2}{2 \cdot d_h} \right) L \quad \text{Équation II-43 (Srivathsan et al., 2014)}$$

Avec :

f facteur de Darcy pour la perte de charge $f = \left(\frac{1493}{Re} + 6.60 \right) G^{1.19}$

Les valeurs de h_b et sbf sont rarement données par les fabricants. Pour cette raison, les valeurs suivantes proposées par Bucs et al. (2014) ont été prises : $h_b = 0,71 \cdot 10^{-3}$ m et $sbf = 2,79 \cdot 10^{-3}$ m. La longueur de la surface active de la membrane a été prise à $L = 0,96$ m (Avlonitis et al., 2007).

II.5.3. Données pour le calcul des perméabilités initiales et préconisations des fabricants

Le modèle peut être utilisé pour n'importe quel module d'osmose inverse spiralé. Pour calculer les performances pour un module d'OI donné, le modèle nécessite d'injecter les conditions opératoires limites ainsi que la production attendue (nécessaire au calcul des perméabilités initiales A et B). Ces informations sont fournies par tous les fabricants dans leur fiche caractéristique. La majorité des fabricants référence la taille de ses modules suivant deux gammes principales : 2540 et 4040. Les deux premiers chiffres correspondent au diamètre du module en 10^{-1} pouces et les deux derniers chiffres correspondent à la longueur du module en pouces.

Ces travaux se sont concentrés sur l'utilisation de modules du fabricant coréen CSM, vendues par une entreprise toulousaine : Polymem, décrits comme des éléments d'OI à fort taux de rejet (en bore) pour eau de mer. Ces modules sont notés RE2540-SHN et RE4040-SHN. Les performances de production attendues données par le fabricant sont présentées dans le Tableau II-28 et leurs conditions limites dans le Tableau II-29.

Tableau II-28 : Performances attendues des modules CSM (données fabricant)

Paramètres (à 25°C)	2540-SHN	4040-SHN
Pression appliquée (bar)	55	55
C_0 (g.L ⁻¹)	32.0	32.0
TR	99,75%	99,75%
Surface (m ²)	2.23	6.87
Débit de perméat (m ³ .j ⁻¹)	1,9	4,5
Y	8%	8%

Tableau II-29 : Conditions opératoires limites d'utilisation des modules CSM (données fabricant)

Paramètres par module	2540-SHN	4040-SHN
$Q_{0(max)}$ (L.h ⁻¹)	1380	4090
$Q_{c(min)}$ (L.h ⁻¹)	230	910
$J_{p(max)}$ (L.h ⁻¹ .m ⁻²)	32,26	32,26
$Y_{(max)}$	13%	13%
$T_{(max)}$ (°C)	45	45
Pression appliquée _(max) (bar)	82,74	82,74
$\Delta P_{drop(max)}$ (bar)	1	1

II.5.4. Consommation énergétique

Pour calculer la consommation énergétique de la filière d’OI, il a été considéré que la majeure partie de cette consommation provient de la pompe haute pression alimentant les modules d’OI. C’est en général le cas à plus de 80% (Wilf et Bartels, 2005). La puissance nécessaire à la pompe haute pression a été estimée en considérant un rendement de 100 % selon l’équation suivante.

$$\dot{W} = Q_0 \Delta P \quad \text{Équation II-44}$$

II.5.5. Algorithme du modèle et fonctions utilisées

Les seules configurations de modules d’OI considérées dans ce modèle correspondent à celles en série et en parallèle. L’algorithme complet du modèle, sous forme d’organigramme, qui permet de prédire les performances de la configuration optimale d’une petite unité d’OI est présenté sur la Figure II-29. Les variables d’entrée et de sorties du modèle sont listées dans le Tableau II-30.

Tableau II-30 : Variables d’entrée et de sortie du modèle complet

Variables d’entrée	Variables de sortie
Débit fixé de perméat (Q_p)	Nombre de modules en série (N_{ms})
Taux de conversion (Y)	Débits d’alimentation et de concentrat (Q_0 et Q_c)
Concentration en NaCl maximale dans le perméat ($C_{p \max}$)	Concentration en NaCl dans le perméat et le concentrat (C_p et C_c)
Concentration en NaCl et température de l’alimentation (C_0 et T)	Pertes de charge (ΔP_{drop})
Nombre de passes en parallèle (N_{pp})	Pression appliquée (P)
Type de module et données du module	

Afin de mieux appréhender le fonctionnement du modèle, un organigramme simplifié est proposé sur la Figure II-28.

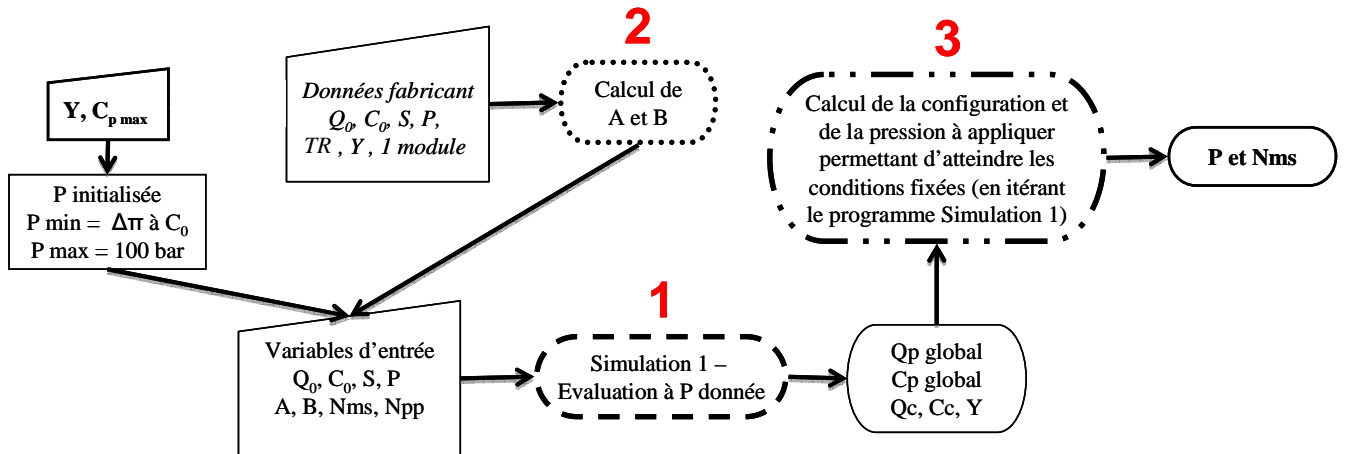


Figure II-28 : Organigramme simplifié du modèle

Trois grands blocs sont utilisés. L'un des blocs correspond au code principal noté « Simulation 1 – Evaluation à P donnée », permet de simuler les performances d'une unité d'OI donnée pour une pression appliquée fixée. Pour ce bloc 1, les perméabilités initiales A et B, calculées à partir des données fabricant sont nécessaires : ceci est réalisé par le bloc 2 noté « Calcul de A et B ». Le code Simulation 1 commence à tourner pour une pression arbitraire initialisée puis le dernier bloc 3 permet de trouver la configuration de modules adaptée pour atteindre le Y et le C_{pmax} donnés en calculant les performances correspondantes. Ceci est réalisé par itérations et utilisations des fonctions erreurs de Matlab. Les détails des étapes sont expliqués dans la suite de cette partie et illustrées sur l'organigramme complet de la Figure II-29.

Bloc 1

Le code principal de l'ensemble de la simulation faite dans ce travail est appelé Simulation 1 – Evaluation à P donnée. Il est utilisé à trois reprises dans le modèle complet (voir Figure II-29). Dans ce bloc 1, le but est de calculer Q_p , C_p et C_c lorsque le nombre de modules de l'unité de dessalement est défini ainsi que toutes les autres variables d'entrée tels que Q_0 , C_0 , T et P. Les perméabilités au solvant et au soluté (A et B) sont les premières informations nécessaires pour faire cette évaluation. La méthode pour les calculer correspond à l'objectif du bloc 2 expliqué plus loin. Le calcul le plus fondamental du bloc 1 consiste à effectuer le bilan matière à travers la membrane sur un élément de surface $dS = S / N$, où S est la surface de toute une membrane et N est un paramètre qui permet de discrétiser le bilan, voir Figure II-29. Le terme "dS" représente aussi w.dL. Le nombre de discrétisation N a été choisi égal à 10, qui s'est avéré être un compromis entre la précision des résultats et le temps d'exécution de la simulation. Les équations utilisées pour ce bloc sont les cinq premières du Tableau II-26 ainsi que l'Équation II-38 et celles du Tableau II-27.

Le calcul commence en divisant Q_0 par Npp; la plupart des résultats globaux pour l'unité de dessalement complète seront les mêmes que pour chaque passe en parallèle tels que ΔP et C_p . Les débits de perméat et de concentrat globaux sont calculés à la fin du calcul en multipliant Q_c et Q_p de chaque passe par Npp. Le bilan matière sur tous les éléments dS est fait en utilisant successivement la fonction

fsolve de Matlab pour résoudre simultanément les équations mentionnées ci-dessus. Les débits de perméat dQ_p en sortie de chaque élément dS sont obtenus en multipliant le flux J obtenu par la valeur de dS .

En sommant tous les dQ_p d'un seul module et en faisant un simple bilan de matière, le débit de perméat Q_p par module et sa concentration peuvent être calculés. Cette procédure est répétée pour tous les modules de filtration en série pour obtenir les paramètres globaux de sortie pour chaque passe en parallèle. Enfin, le taux de conversion du système est calculé en divisant le débit de perméat par la valeur du débit d'alimentation Q_0 (Équation II-35). À la fin de cette simulation, une évaluation de toutes les conditions limites figurant dans le Tableau II-29 est faite. Si certaines conditions ne sont pas vérifiées alors elles sont indiquées.

Bloc 2

A partir du code principal (bloc 1), il a été créé un deuxième bloc permettant de calculer les perméabilités initiales de la membrane A et B. Celui-ci utilise les informations fournies par les fabricants données dans le Tableau II-28. Ces informations sont valables pour un système d'OI à un module, c'est-à-dire $N_{pp} = 1$ et $N_{ms} = 1$. Dans ce bloc, deux nouvelles variables d'entrée TR et Y sont mises en place. Les valeurs de A et B sont initialisées respectivement à $1 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ et $0,1 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$. Comme pour le code du bloc 1, le bloc 2 calcule Q_p et C_p pour le système considéré, en d'autres termes TR et Y. Deux fonctions erreurs F1 et F2 sont définies en comparant ces valeurs d'Y et de TR avec celles données par le fabricant. Si le résultat de l'écart est nul alors les valeurs de A et B sont trouvées ; sinon de nouvelles valeurs de A et B sont alors testées. Ce bloc utilise à nouveau la fonction *fsolve* de Matlab pour les fonctions erreurs notées F1 et F2 et indiquées sur la Figure II-29.

Bloc 3

Le code du bloc 3 intervient juste après une première évaluation réalisée par le bloc 1 et nécessite donc de fournir le taux de conversion souhaité Y. Dans ce bloc, qui utilise à nouveau le bloc 1, la pression P à appliquer est calculée pour pouvoir produire Q_p au taux de conversion Y souhaité. Dans ce bloc, la résolution a été programmée manuellement en définissant deux valeurs limites de pression : $P_{max} = 100$ bar et P_{min} égale à la pression osmotique de l'alimentation. La procédure pour calculer P commence par faire tourner le bloc 1 à P_{max} . Si le Y calculé est plus grand que celui souhaité, la valeur de P est diminuée et prend la valeur moyenne entre P_{min} et P_{max} . Le calcul est poursuivi en boucle fermée en changeant la valeur de P entre les deux nouvelles pressions limites pour arriver à la valeur souhaitée de Y jusqu'à que l'écart relatif soit de moins de 0,2 %. Si la valeur de Y calculée est plus faible que celle souhaitée à P_{max} alors la valeur de Y souhaitée n'est pas compatible avec les performances du module et le calcul prend fin, il est alors recommandé de diminuer Y souhaité.

Le bloc 3 a aussi besoin du nombre de pas en parallèle N_{pp} qu'il doit considérer. L'augmentation du nombre de passes en parallèle doit être réalisée lorsque le débit d'alimentation maximal ou la perte de charge maximale est dépassé dans une seule passe en parallèle. Une fois N_{pp} , Y et C_{pmax} fixées, la procédure d'itération pour calculer le nombre de modules en série N_{ms} peut commencer. Une fonction erreur avec un critère de tolérance à 0,5 % a été définie et permet d'itérer les calculs afin d'arriver aux

valeurs de Y et C_{pmax} souhaitées au moyen du code principal du bloc 1. La procédure est explicitée sur la Figure II-29. Elle joue sur l'augmentation de la pression et/ou du nombre de modules en série N_{ms} tout en respectant les limites fabricant de Y par module ou J_{pmax} par module. Le nombre de modules en série maximum a été arbitrairement fixé à 10.

II.5.6. Première validation du modèle de simulation par comparaison avec les résultats d'un logiciel commercial

Les logiciels commerciaux de prédictions des performances d'OI pour une configuration donnée (ROSA, CSPMPRO, IMSDesign...) sont des calculateurs de type boîte noire dans le sens où les équations et les hypothèses ne sont pas toujours explicitées. Néanmoins, il peut être intéressant de comparer les résultats avec ceux de notre modèle en tant que première étape de validation. Ainsi, les résultats des performances prédites par le logiciel CSPMPRO ont été comparés avec ceux du code cœur du modèle de ce travail : Simulation 1 – Evaluation à P donné. Les conditions fixées ont été : $N_{pp} = 1$, $N_{ms} = 6$, membranes de type CSM RE2540-SHN, $T = 20^\circ\text{C}$, $Q_0 = 430 \text{ L.h}^{-1}$ et $C_{NaClO} = 32 \text{ g.L}^{-1}$. Les résultats de la comparaison sont présentés dans le Tableau II-31. Il peut être clairement remarqué que les écarts relatifs des variables de sortie Y , C_p et TR sont faibles (en dessous de 6%) pour les hautes pressions (au-delà de 45,5 bar), ce qui signifie que le modèle prédirait sensiblement les mêmes performances que celui du logiciel CSPMPRO. Pour des pressions inférieures, les écarts peuvent être plus grands. Ceci pourrait être expliqué par le fait que certaines hypothèses de calculs du modèle ne soient plus valables à faible pression ou faible taux de conversion, notamment le fait que les perméabilités initiales soient considérées indépendantes de la pression appliquée. Néanmoins, pour des taux de conversion à partir de 30%, obtenus à 45,5 bar, le modèle peut être considéré comme fiable pour la suite de l'étude.

Tableau II-31 : Comparaison des paramètres

P(bar)	Y	Y	Ecart	C_p	C_p	Ecart	TR	TR	Ecart
	(CSPMPRO)	(ce travail)	(Y)	(CSPMPRO)	(ce travail)	C_p	(CSPMPRO)	(ce travail)	TR
40,1	22%	20,3%	-7,9%	0,34	0,37	10,7%	0,990	0,989	-0,1%
45,5	30%	28,9%	-3,8%	0,27	0,28	6,0%	0,992	0,992	-0%
51,3	38%	37,4%	-1,6%	0,23	0,24	3,4%	0,993	0,993	-0%
54,6	42%	41,6%	-1,0%	0,22	0,23	2,7%	0,994	0,993	-0%
59,8	48%	47,7%	-0,7%	0,21	0,21	2,3%	0,994	0,994	-0%

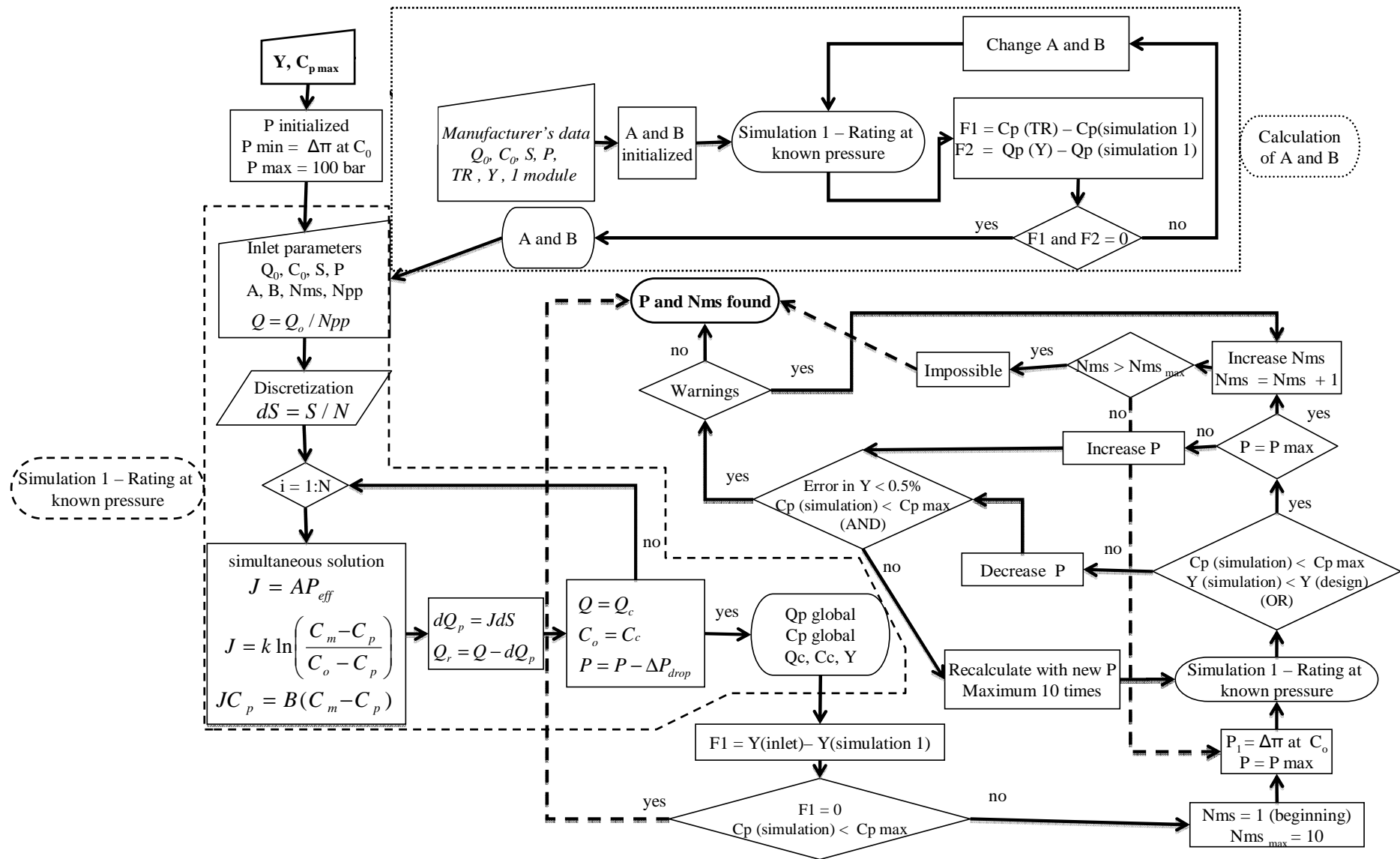


Figure II-29 : Organigramme du modèle (en anglais)

Chapitre III :

Choix d'un CAG pour l'adsorption de COD de l'eau de mer et analyse des différentes fractions du COD éliminées par un filtre CAG en lit fixe à l'échelle pilote

III.Choix d'un CAG pour l'adsorption de COD de l'eau de mer et analyse des différentes fractions du COD éliminées par un filtre CAG en lit fixe à l'échelle pilote

III.1. Introduction (en français)

L'UF seule en tant que prétraitement avant OI ne permet pas de lutter efficacement contre le biocolmatage des membranes d'OI car elle laisse passer la plupart des nutriments contenues dans l'eau de mer telles que les MODs dont le composant principal est le carbone : le COD. Les fractions du COD qui sont impliqués plus particulièrement dans la formation du biocolmatage sont les particules transparentes d'exopolymères (PTE) et les molécules neutres à faibles poids moléculaires (FPM).

La revue bibliographique du chapitre I a montré que, parmi les étapes de prétraitements utilisées avant UF pour mieux retenir les MONs, l'adsorption des MODs en eau de mer sur charbon actif (en poudre ou en grain (CAG)) pouvait être particulièrement intéressante.

L'adsorption des MONs en eau douce ou eau usée est bien documentée mais elle est souvent considérée comme en compétition avec l'adsorption de micropolluants tels que les pesticides. Les petites fractions des MODs sont particulièrement en compétition avec ces micropolluants car elles s'adsorbent facilement dans des charbons actifs microporeux.

En milieu marin, l'objectif de l'adsorption peut être différent dans le sens où il est concentré sur l'adsorption de fractions spécifiques des MONs telles que le COD, la fraction colloïdale des PTE (cPTE) et les composés à FPM. Une attention particulière a été portée sur les filtres CAG qui se sont révélés être efficaces pour réduire les concentrations en COD à l'échelle laboratoire. Néanmoins, il paraît crucial de choisir le meilleur CAG pour ces filtres, surtout pour les premières semaines de fonctionnement où l'étape d'adsorption est prépondérante. Très peu d'articles sont disponibles sur la caractérisation de l'adsorption du COD de l'eau de mer afin de choisir ce CAG en matière d'isothermes et de cinétiques d'adsorption. Il en est de même concernant la caractérisation des différentes fractions de COD éliminées par adsorption dans un filtre CAG (particulièrement les cPTE et les composés à FPM).

Par conséquent, le premier objectif de ce chapitre sera d'étudier l'adsorption du COD par différents CAG dans une eau de mer réelle (SW1) et de sélectionner le meilleur CAG pour l'application souhaitée. Le deuxième objectif sera de proposer une première évaluation de l'impact sur la qualité de l'eau d'un lit fixe de CAG, notamment en matière d'adsorption des différentes fractions du COD analysées par LC-OCD-UVD. Ce travail a fait l'objet d'une publication parue dans *Desalination and Water Treatment* (Monnot et al. , 2016a) et nous avons choisi de présenter ce chapitre sous la forme de cette publication. Les différents matériels et protocoles utilisés dans ce chapitre ont été décrits dans le Chapitre II.

Les comportements de six CAGs différents provenant de plusieurs fabricants, constitués de différents matériaux, comportant différentes charges de surface, volumes poreux et surfaces spécifiques, seront comparés. Les résultats des cinétiques d'adsorption et des isothermes seront les principaux supports de comparaison. Ces différents CAG et leurs caractéristiques présentés dans le chapitre II ont été renommés dans ce chapitre pour une meilleure lisibilité selon la correspondance présentée dans le Tableau III-32.

Tableau III-32 : Références des CAG

Nom commercial (chapitre II)	Carbsorb 40	PICA F22	Norit 830 W	PICA S23	PICA S35	PICA L27
Référence dans ce chapitre	A	B	C	D	E	F

Le meilleur CAG favorisant une plus grande et rapide adsorption du COD de l'eau de mer sera sélectionné pour réaliser une expérience en colonne, en lit fixe, alimentée en continu avec de l'eau de mer réelle. La caractérisation de l'élimination du COD par la filtration sur CAG sera effectuée en s'intéressant tout particulièrement à la capacité du CAG à retenir certains composés organiques comme les PTE et les composés FPM.

Ainsi, les parties suivantes seront traitées dans ce chapitre :

- Caractérisation du comportement de différents CAGs :
 - o pH du point de charge nulle des CAGs ;
 - o Cinétiques et isothermes d'adsorption du COD sur CAG en milieu marin ;
 - o Effet du volume poreux et de la surface spécifique sur l'adsorption du COD ;
- Sélection du meilleur CAG (en matière de rapidité d'adsorption et de quantité maximale adsorbée) compatible pour la filtration en lit fixe en tant qu'étape de prétraitement d'OI ;
- Impact de la filtration CAG en lit fixe sur la qualité de l'eau et sur les différentes fractions du COD éliminées.

III.2. Extrait de l'article: Activated carbon selection for the adsorption of marine DOC and analysis of DOC fractionation

As previously stated, some studies have demonstrated that GAC filters could be a good pretreatment before RO desalination, reducing DOC concentrations in seawater at lab-scale. However, very few papers are available on the characterization of marine DOC adsorption behaviour or on the characterization of DOC fractions (particularly TEP and neutral LMW molecules) removed from natural seawater by a GAC adsorption filter. This information is crucial for selecting the best GAC in such filters.

This work aims to:

- study the adsorption interactions between marine DOC and GAC in real saline waters in terms of adsorption kinetics and isotherms. Six commercially available GACs having different properties in terms of material, surface charge, porous volume and specific surface area were chosen for these experiments. Adsorption kinetics and isotherms will be compared and discussed in order to select the GAC that has the highest DOC adsorption capacity and uptake rate.
- provide a first evaluation of the capacity of a fixed bed containing the selected GAC to remove DOC, TEP and neutral LMW marine organic molecules. Testing will be at semi-industrial scale, with a continuous feed of seawater and characterization of the feed and filtrated waters.

III.2.1. Comparison of the different GACs

III.2.1.1. pH of the point of zero charge

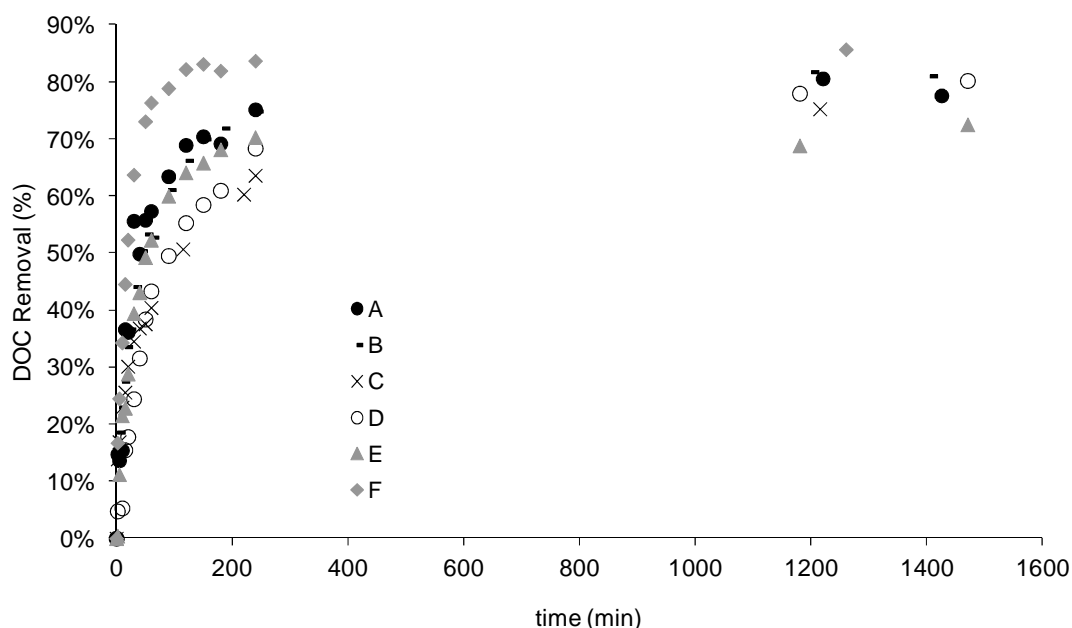
Values of pH_{PZC} obtained for the six GACs are presented in Table III-33. As expected, pH_{PZC} of the physically activated GACs was basic, between 7.8 and 10.1, whereas it was acid, at 6.0, for the chemically activated GAC F. In contact with seawater at pH 8, A, C, D and E became positively charged as the water pH was below their pH_{PZC} , B was neutral and F became negatively charged. Electrostatic interactions can have an impact on DOC adsorption. Nevertheless, it has been reported that electrostatic interactions can be reduced in synthetic seawater solution (36 g.L^{-1}) as the electrical double layer of the activated carbon surface and the organic matter surface may be strongly compressed (Newcombe and Drikas, 1997; Bjelopavlic et al., 1999; Duan et al., 2003). Van der Waals attractive forces could then have a greater beneficial effect on adsorption. The influence of the surface charge will be discussed later to explain DOC adsorption behaviour.

Table III-33 : Value of pH_{pzc} for the different GACs

GAC	Value	GAC surface charge at pH = 8
A	9.7 ± 0.1	> 0
B	7.8 ± 0.1	≈ 0
C	10.1 ± 0.1	> 0
D	9.4 ± 0.1	> 0
E	9.5 ± 0.1	> 0
F	6.0 ± 0.1	< 0

III.2.1.2. Kinetic experiments in batch mode

Figure III-30 shows the DOC removal efficiency vs. time for each GAC until its adsorption kinetics reached equilibrium. This equilibrium was reached after 2 to 4 hours except for GAC D, which took 10 hours. As reported in Table III-34, the maximum DOC removal efficiency at equilibrium increased in the order: $E < C < D < B < A < F$. The minimum DOC removal was 73% for GAC E and the maximum DOC removal was 86% for GAC F.


 Figure III-30 : DOC removal efficiency in seawater versus time for different GACs at 7 g.L^{-1} , 20°C , 15 rpm

The parameters obtained with kinetic models using experimental data are listed in Table III-34. Adsorption kinetics showed little or almost no (for GAC D) correlation with the Lagergren model (pseudo first order). In contrast, their correlation with the kinetic model of Ho and McKay, also called pseudo-second order, was excellent (R^2 above 0.99), meaning that their kinetic adsorption behaviour was very close to a chemical reaction kinetics of second order. The model of Weber and Morris describing an intraparticle adsorption process also fitted all GACs quite well (R^2 around 0.9). The C parameter of the Weber and Morris equation was very close to 0 for all kinetics, meaning that the intraparticle diffusion was almost the only limiting step of transport. A study of the effect of

shaking speed and particle size should confirm this assumption. Finally, the Elovich and Zhabrova model fitted experiments quite well (R^2 around 0.9) which meant that the kinetics could involve multilayer adsorption.

Table III-34 : Parameters of the different kinetic models for all GACs

		A	B	C	D	E	F
Maximum DOC removal efficiency at equilibrium ($\pm 3\%$)		81%	81%	75%	80%	73%	86%
Lagergren	R^2	0.837	0.977	0.970	0.248	0.880	0.936
Ho and McKay	q_e (mg.g^{-1})	0.20	0.19	0.20	0.17	0.20	0.26
	k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	0.24	0.22	0.28	0.36	0.08	0.44
	R^2	0.999	0.981	1.000	0.999	1.000	0.998
Weber and Morris	k_i ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.04
	C (mg.g^{-1})	0.02	0.05	0.040	-0.01	0.00	0.00
	R^2	0.842	0.972	0.968	0.968	0.934	0.996
Elovich and Zhabrova	R^2	0.832	0.961	0.934	0.857	0.934	0.825

Therefore, it was decided to present kinetic behaviours with DOC adsorption capacities as a function of time in Figure III-31, according to Ho and McKay parameters from Table III-34. For each GAC, the adsorption capacity at the end of the kinetic experiment corresponds to the equilibrium capacity q_e defined by the Ho and McKay model. However, it should be mentioned that Ho and McKay q_e may not represent a real q_e obtained from the adsorption isotherm.

With a DOC adsorption capacity of 0.26 mg.g^{-1} , GAC F was clearly the most efficient at adsorbing DOC in seawater. This may have been due to its high specific surface area and high porous volume in comparison with the other GACs of this study. This will be discussed in section III.2.1.4. It was also the only one that was chemically activated, with the lowest pH_{PZC} , and this may have had an influence on the mechanisms of adsorption as its surface chemistry may be markedly different from that of the other GACs. Duan et al. (2003) demonstrated that commercial humic acid adsorption by weakly negatively charged PAC was clearly enhanced in synthetic seawater (salinity of 36 g.L^{-1}) in comparison with tap water. This was explained by some positively charged metal-humic complexes being formed with the divalent cations of seawater. Therefore, although electrostatic interactions should have a limited effect in high ionic strength solutions, experiments showed that they may have an impact for highly negatively charged GACs, such as GAC F, and the attractive electrostatic interactions did indeed seem to play an enhanced role in the DOC adsorption increase. For the other GACs, it could be assumed that the positive complexes formed by DOC and divalent cations entered into contact with a rather positive GAC surface thanks to Van der Waals attractive forces.

GACs A, B and C showed similar behaviours, which can be explained by their similar properties. They had a rather fast adsorption rate until 100 min. and, by 200 min., equilibrium had practically been reached at around 0.18 mg.g^{-1} . The order of maximum DOC removal efficiency for these 3 GACs was of the order of their total porous volume: $C < B < A$.

GACs E and D were coconut-based activated carbons. GAC E showed a higher adsorption rate than GAC D at the beginning but a lower maximal DOC adsorption capacity at equilibrium. Here,

although the difference in diameters was small, it still could have played a role as GAC D had a larger particle diameter than GAC E. This could explain the longer time needed to reach equilibrium, as external transport might have been more limiting.

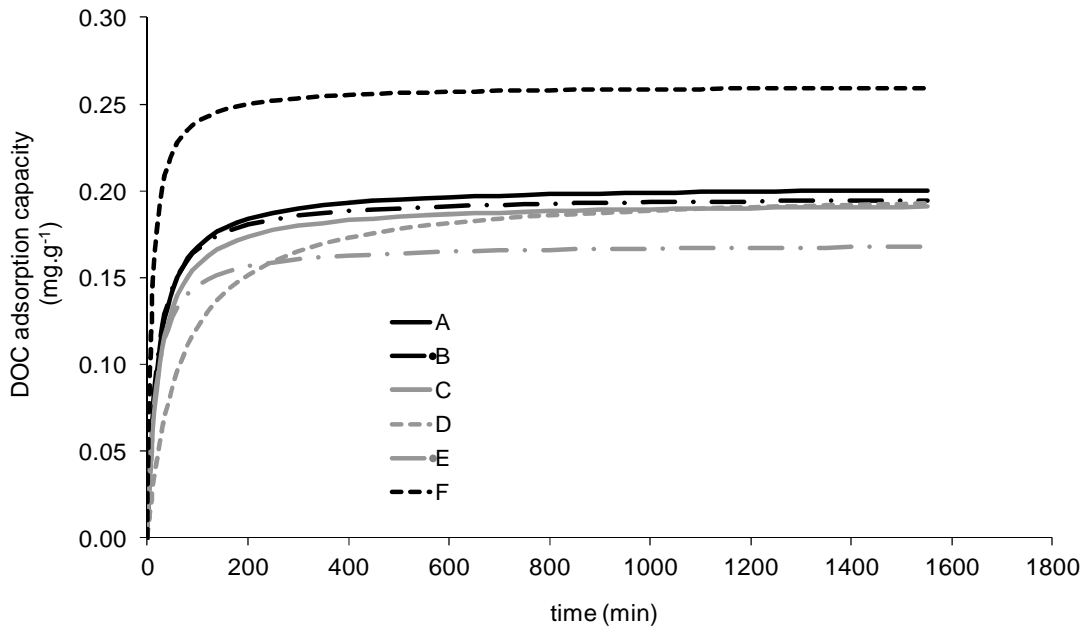


Figure III-31 : DOC adsorption capacities in SW as a function of time for different GACs obtained by Ho and McKay model from experimental data

III.2.1.3. Adsorption isotherms

Figure III-32 shows the shape of the isotherms obtained for the 6 GACs. Experiments showed that, for the lowest value of C_e , obtained for the highest concentration in GAC, the quantity of non-adsorbable DOC could be read. The corresponding values for each GAC are listed in Table III-35. Considering the uncertainty of about 3% on DOC removal, it can be considered that all GACs could adsorb about 80% of the DOC present in seawater.

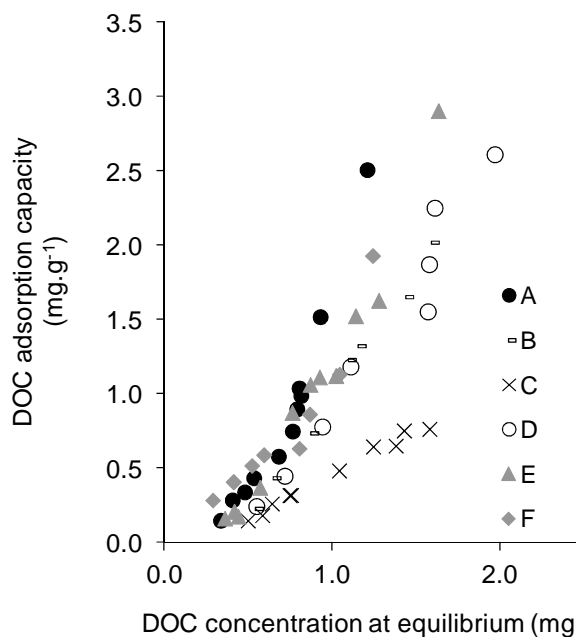


Figure III-32 : Adsorption isotherms of the different GACs after at least 48h, around 20°C, 15 rpm

Table III-35 : Non adsorbable DOC for the different GACs

	A	B	C	D	E	F
Non adsorbable DOC ($\pm 3\%$)	18%	23%	23%	22%	19%	17%

The correlation with the Langmuir isotherm model was studied and gave negative maximum adsorption capacities, which had no physical meaning, and the shape of isotherms was not favourable. Consequently, they could not be considered as Langmuir isotherms. This was in contradiction with other published data where the GAC isotherm of DOC in seawater was found to fit the Langmuir isotherm (Naidu et al., 2013). However, in the literature, the same non-Langmuir behaviour was observed in the case of commercial humic acid adsorption by PAC in synthetic seawater (Duan et al., 2003) and it was specified that the adsorption of organic substances by activated carbon often followed the Freundlich model.

As shown in Table III-36, all isotherms fitted the Freundlich model well (R^2 between 0.97 and 0.99). The parameter m was higher than 1 in all cases, confirming that isotherms were unfavourable. The Freundlich constant K_F was between $0.5 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$, for GAC C, and $1.6 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$, for GAC A. GAC C had the lowest adsorption capacity (lowest K_F) but the least unfavourable isotherm (m closest to 1). Finally, normalized standard deviation between experimental data and data calculated with the Freundlich model was between 9% and 15%, which is acceptable.

Table III-36 : Freundlich parameters obtained for the different GACs

Freundlich	A	B	C	D	E	F
Coefficient R^2	0.98	0.97	0.98	0.98	0.98	0.99
m	2.1	1.9	1.4	1.8	2.0	2.2
$K_F (\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	1.6	0.9	0.5	0.8	1.2	1.1
Δq	12%	13%	9%	12%	15%	9%

Figure III-33 represents theoretical isotherms obtained by Freundlich model from experimental data according to parameters of Table III-36. All GACs showed a quite similar behaviour excepted for C for which DOC adsorption capacity was very low probably due its very low microporous volume in comparison to the other GACs.

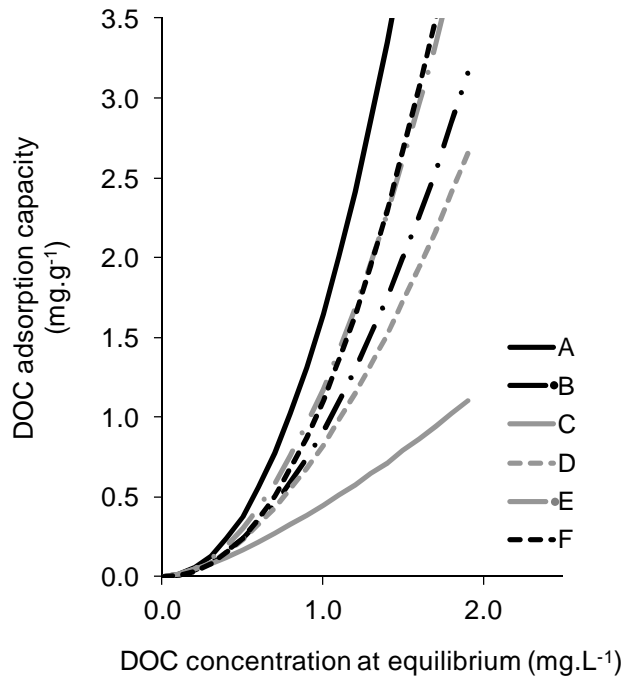


Figure III-33 : Adsorption isotherms obtained by Freundlich model from experimental data

III.2.1.4. Effect of pore volume and specific surface area on DOC adsorption

Adsorption of DOC may be influenced by a range of factors including available pore volume and surface area. Figure III-34 illustrates this effect. Here the adsorption isotherms obtained in Figure III-33 were replotted in terms of the mass of DOC adsorbed (a) per cm² of available surface area, calculated by dividing the adsorption capacity by the specific surface area and (b) per cm³ of available pore volume, calculated by dividing the adsorption capacity by the sum of the micropore and mesopore volumes.

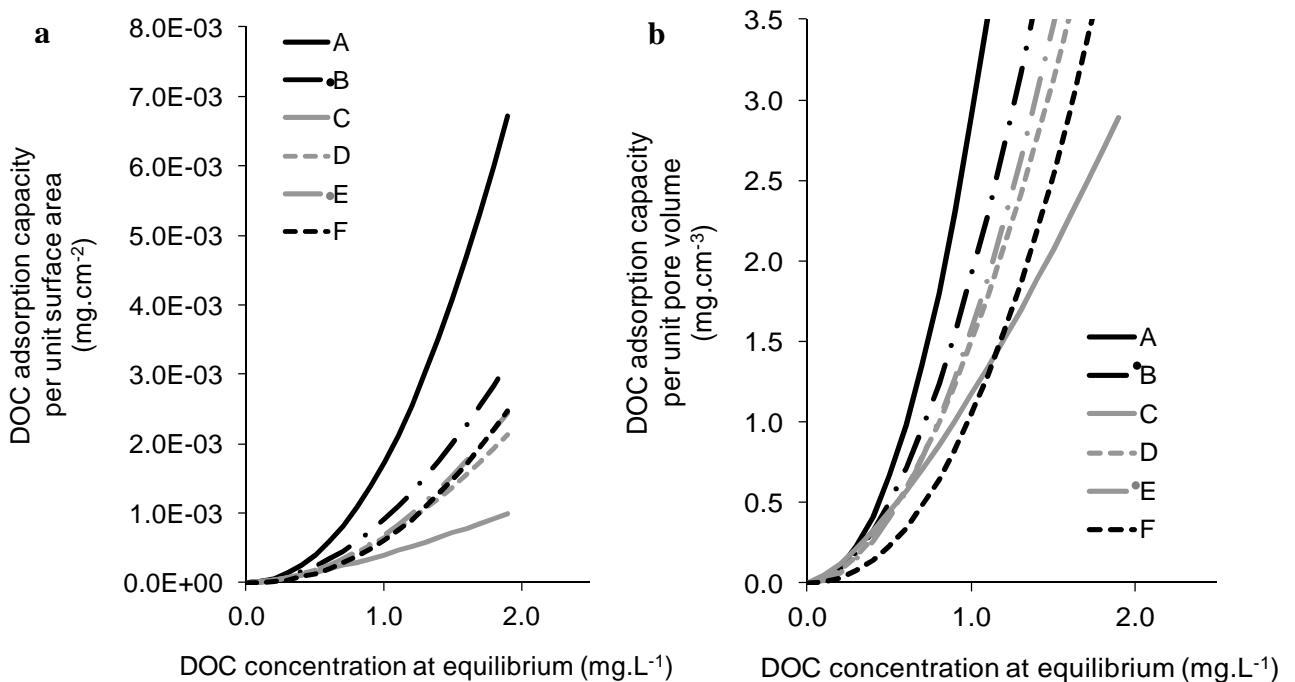


Figure III-34 : DOC adsorption capacity per (a) unit surface area or (b) unit pore volume versus equilibrium concentration for the different GACs

According to Figure III-34-a, the DOC adsorption capacity per unit surface area increased in the order $C < D < F < E < B < A$. This means that a larger fraction of available surface of GAC A was occupied and/or conditions (surface chemistry, pore size...) were more favourable to DOC adsorption.

According to Figure III-34-b, the DOC adsorption capacity per unit volume increased in the order $C < F < D < E < B < A$. It seemed that, although GAC F had a better global adsorption capacity in mg.g^{-1} than other GACs, its adsorption capacity per unit pore volume was lower than that of most of the other GACs, showing that a larger part of the available volume was not filled in this case. GAC A had the best DOC adsorption capacity per unit pore volume, which meant that a larger fraction of the available volume was occupied and/or conditions (surface chemistry, pore size...) were more favourable to DOC adsorption.

These results showed that the high DOC adsorption performance observed previously for GAC A could be mainly explained by the pore volume and the specific surface area (most of the available volume and surface were occupied). However, the high performance of GAC F could not be explained solely by its high available volume and surface area but rather by its surface chemistry, which may have enabled electrostatic interactions favourable to the adsorption of DOC in seawater, as previously discussed in section III.2.1.1.

III.2.1.5. Selection of the best GAC for filtration application

According to the previous results, GAC F proved to have the best adsorption kinetics and best adsorption capacities, with a maximum DOC adsorption capacity of 0.26 mg.g^{-1} reached after only 100 min during the kinetic experiment and a non-adsorbable DOC of only 17%.

Nevertheless, with the use of this chemically activated GAC, the pH of the water after each experiment mentioned above was often below 3, which is too acid. GAC is intended to be used as a pretreatment step before UF and RO. Even though acid injection is often performed before RO to prevent calcium carbonate scaling, there is a trend towards replacing this technique by the use of antiscalants (Ning et al., 2002) as acidic surface groups corrode materials and reduce the pH of the final RO permeate. Moreover, the effect of the release of acidic surface groups on UF membranes is not known. They might affect membrane lifetime, fouling and selectivity. Thus, for the rest of the study, a physically activated GAC was preferred in order to avoid the release of acidic surface groups into the water.

The GAC presenting the next best adsorption behaviour was GAC A, with a maximum adsorption capacity of 0.20 mg.g^{-1} during the kinetic experiment and a non-adsorbable DOC of only 18%. In addition, GAC A had the best adsorption capacities both per unit pore volume and per unit surface area. Therefore, GAC A was chosen for the rest of the study.

III.2.2. Evaluation of the performance of a semi-industrial scale fixed bed with the selected GAC: impact on water quality

GAC filtration was performed at pilot scale to confirm the interest of GAC adsorption to reduce DOC concentration in seawater. This section characterizes the impact of GAC A bed filtration on the quality of the treated water.

III.2.2.1. Organics removal rate

Figure III-35-a represents the DOC concentration in the GAC bed feed, filtrate and at 2 different heights of the bed. A 2-hour stabilization step was observed for the GAC bed behaviour. Table III-37 presents the main quality parameters of seawater before and after GAC filtration. The feed seawater parameters are those of the sample used for this experiment only. The filtrate values are an average calculated on the last 120 min of the experiment only. About 700 L of seawater was filtrated through the GAC bed without reaching saturation of the GAC. In the filtrate, the DOC concentration reached a value of around 0.55 mg.L^{-1} which represented a DOC removal of about 70%. Other studies have reported similar rates with PAC (Tansakul et al., 2010, 2011; Jeong et al., 2013) or GAC after biological growth within the bed (Naidu et al., 2013). The same behaviour was observed for the absorbance at 254 nm as presented in Figure III-35-b, meaning that, among DOC, humic acid-like substances are particularly removed. A very important result is that the measurement of cTEP, the fraction of biopolymers known to be strongly involved in membrane biofouling, showed that 92% was removed by GAC filtration.

Table III-37 : Main quality parameters before and after GAC filtration (filtrate taken in the last 120 min)

Type of water	DOC (mg.L^{-1})	UV _{254nm} abs	cTEP (mg.L^{-1})	Turbidity (NTU)	pH	Conductivity (mS.cm^{-1})
Feed SW	2.0 ± 0.03	0.033 ± 0.002	0.072	1.2 ± 0.1	8.2 ± 0.1	56.5 ± 0.3
Filtrate	0.55 ± 0.01	0.008 ± 0.002	0.006	0.3 ± 0.1	8.4 ± 0.1	57.6 ± 0.3
Removal rate	73 %	76 %	92 %	75 %		

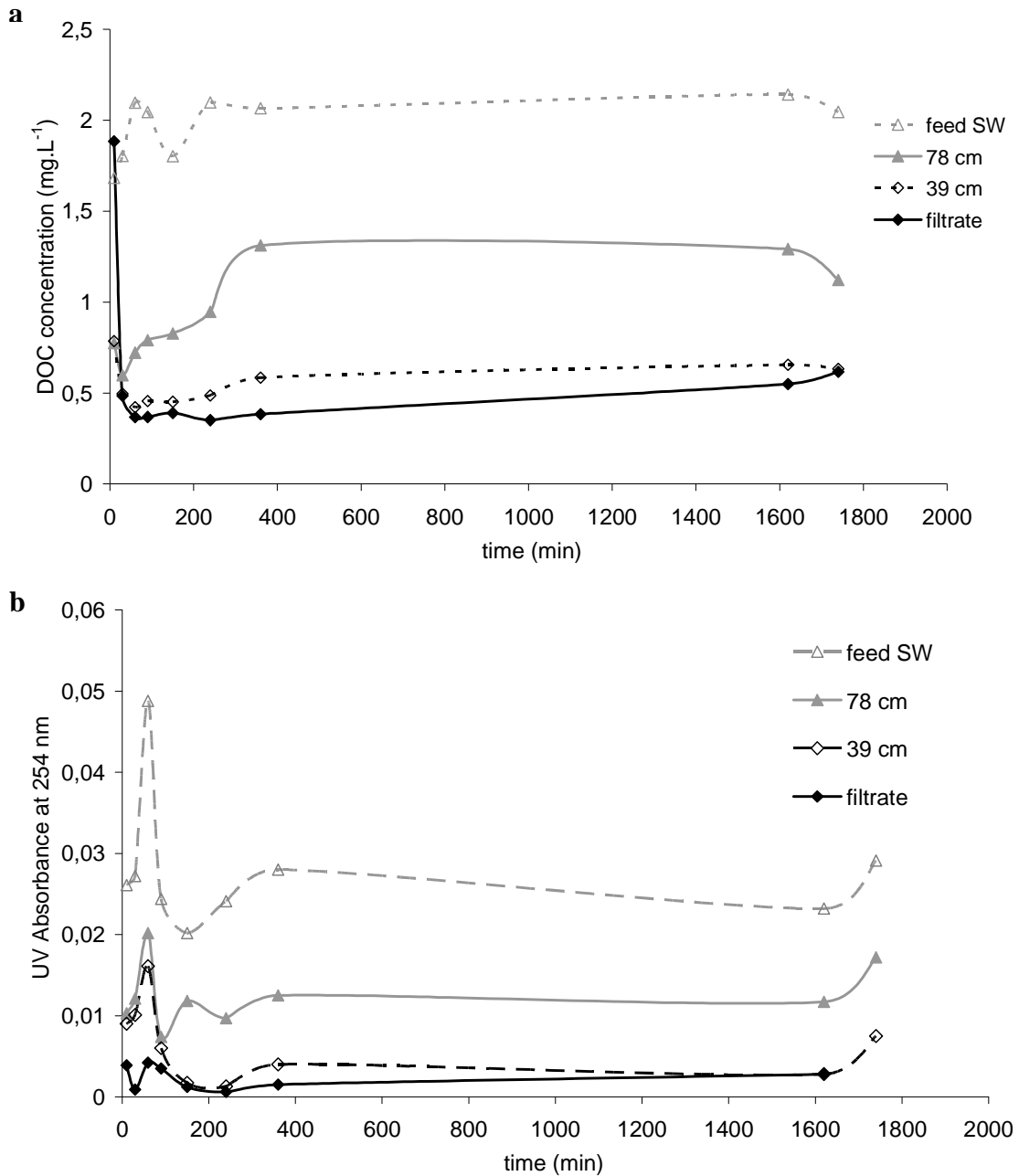


Figure III-35 : (a) DOC concentration and (b) UV absorbance at 254 nm as a function of time in the GAC bed at different heights

III.2.2.2. Impact on pH and conductivity

As shown in Table III-37, the conductivity in the filtrate was almost the same as that at the input: the filter did not alter the ionic composition of seawater. In the filtrate, the pH was slightly higher due to the basicity of the GAC.

III.2.2.3. Retention of particles and its impact on GAC fouling

As also shown in Table III-37, the turbidity in the filtrate was stable at around 0.3 NTU, representing a removal rate of at least 75%, which can be attributed to both the GAC and the prefilter. The GAC bed was not fouled after 28 h of filtration as shown by the constant head loss represented in Figure III-36. So, it can be supposed that the prefilter was preferentially responsible for the removal of turbidity and that the retention of particles by the GAC did not affect its permeability.

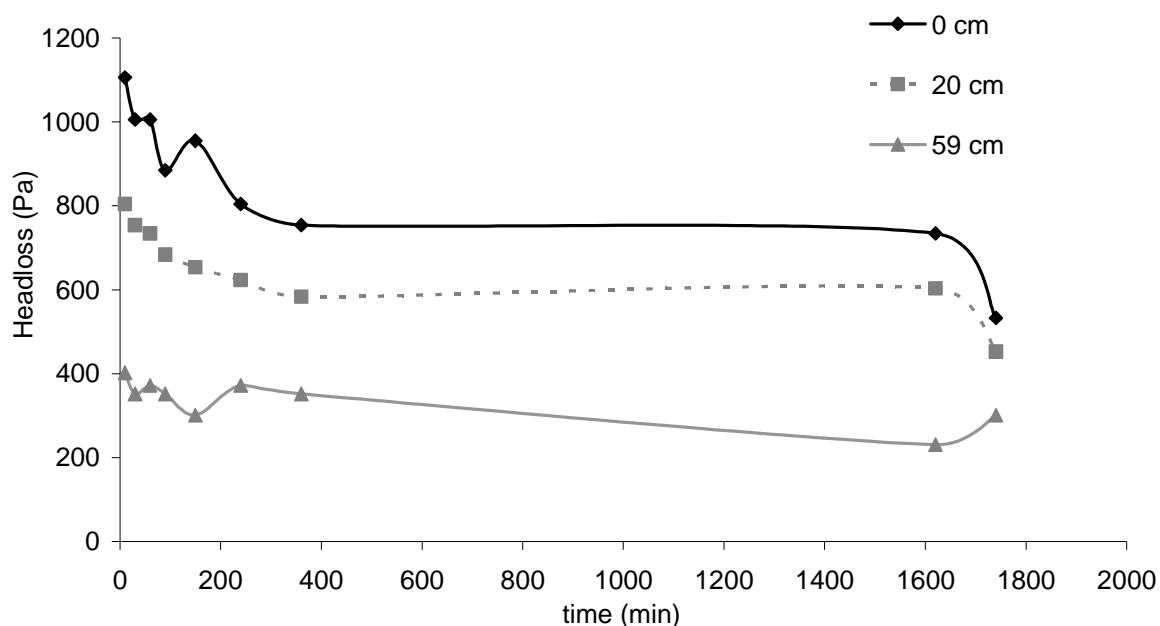


Figure III-36 : Headloss in the GAC bed

The GAC bed filtration with GAC A proved to be efficient to remove DOC from seawater, and particularly humic acid-like substances and cTEP, during the period of filtration.

III.2.2.4. Impact on DOC fractionation

Finally, the LC-OCD chromatograms of feed seawater and filtrate are presented in Figure III-37-a and the proportion of different organic fractions in feed seawater and filtrate in Figure III-37-b. This analysis allows an understanding of which kind of DOC molecules were better removed by the GAC bed. Figure III-37-b shows that 13% of DOC in feed seawater was in the form of biopolymers, 37% was humic substances, 18% was building blocks, 8% was LMW acids and 24% was LMW neutrals. This distribution is similar to the one obtained for another Mediterranean seawater (Simon et al., 2013) where the distributions were respectively 6%, 33%, 18%, 5% and 38%. However, the total DOC concentration in that seawater was lower (1.1 mg L^{-1}) than in the seawater used in this work.

Figure III-37 also reveals that, in the present study, the seawater was highly concentrated in biopolymers and humic substances and this was quite uncommon (compared to a standard seawater). This high concentration may be brought by terrestrial water as the seawater was sampled in coastal channels. It was noted that there was also a high concentration of LMW compounds (more

than 30% of DOC) and particularly LMW neutrals, which, precisely, had to be removed by the pretreatments in order to prevent biofouling of RO membranes.

LC-OCD demonstrated that GAC bed filtration clearly reduced all fractions of DOC in seawater: biopolymers by 89% (peak at 25 mL elution volume), humic substances by 69% (peak at 40 mL elution volume), building blocks by 86% (peak at 43 mL elution volume), LMW acids by 97% (peak at 47 mL elution volume) and LMW neutrals, which were particularly targeted in this process, by 75% (peaks after 50 mL elution volume). Note that the peak at 47 mL may also contain some humic substances but they were subtracted on the basis of aromaticity ratios.

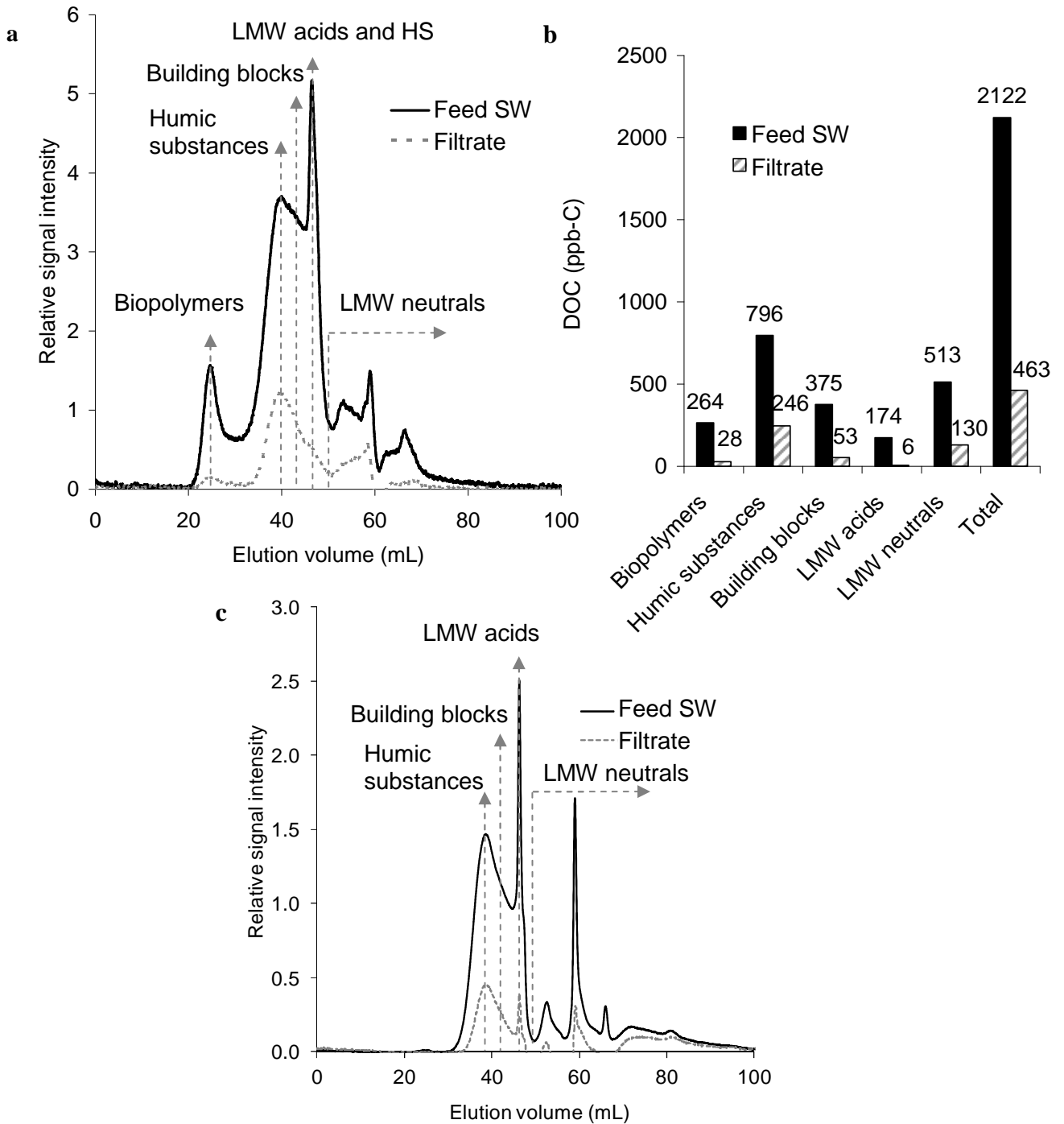


Figure III-37 : (a) LC-OCD analysis chromatogram, (b) DOC fraction proportions and (c) LC-UVD analysis chromatogram comparison between feed seawater and GAC filtrate taken in the last 120 min

Figure III-37-c presents the LC-UVD chromatograms of feed seawater and GAC filtrate where the same peaks as those of Figure III-37-a could be observed except for the biopolymers, where no peak appeared with the UV detector. This was expected as seawater biopolymers are mainly composed of polysaccharides and proteins, which do not absorb UV at 254 nm. Humic substances and building blocks contain numerous aromatic rings as well as LMW molecules.

To conclude on this section, the GAC bed filtration with GAC A was efficient during the period of filtration and greatly removed all fractions of DOC in seawater (global reduction of 78%) and, more particularly, the targeted marine DOC fractions: cTEP and LMW neutrals, which possibly meant that the pores of GAC were accessible for all sizes of DOC. Most of the remaining molecules (53% of the remaining DOC after GAC) were classified as humic substances; that is to say, mainly humic and fulvic acids of around 1 kDa.

III.2.3. Conclusions

This work aimed to better understand the mechanisms and feasibility of marine DOC adsorption and fractionation by GAC in order to prevent biofouling in RO desalination lines pretreated by UF. Six GACs with different porous structure, surface charge and specific area were characterized in presence of natural seawater: their adsorption isotherm and kinetics showed no significant difference in terms of DOC adsorption (Freundlich isotherms and adsorption rates around 80%). Several factors have been shown to influence DOC adsorption in seawater, such as surface chemistry of the GAC, micro and mesoporous volume, surface area and particle size. It was demonstrated that GAC F and GAC A presented the best adsorption capacities in kinetics experiments with respectively $0.26 \text{ mg DOC.g}^{-1}$ and $0.20 \text{ mg DOC.g}^{-1}$. These behaviours were explained by the attractive electrostatic interactions between GAC F surface chemistry and DOC and by the highest volume of pores and surface area occupied by DOC for GAC A. However, GAC F released too many acidic groups into the seawater and the possible effect of this acidification needs to be avoided in desalination lines. Therefore, for part of the present study, GAC A was selected for operation in semi-industrial GAC bed filtration of prefiltered seawater.

GAC filtration on a 95 cm high bed fed at 3 m.h^{-1} enabled more than 70% of the DOC in seawater to be removed. Moreover, LC-OCD analysis showed that GAC fixed bed filtration drastically reduced DOC fractions, including cTEP (by 92%) and LMW neutrals (by 75%), which are known to be chiefly responsible for RO biofouling. The analysis confirmed the potential of GAC A as a pretreatment before SWRO desalination. The time duration (30 h) of the experiment did not allow biofiltration to occur and the pressure losses were constant, which means that deep bed particulate fouling was negligible. In longer-term experiments, biofiltration could take place and contribute to enhanced DOC removal (Jeong et al., 2013a; Naidu et al., 2013; Nguyen et al., 2014). Combining GAC filtration with UF in a lab-scale process is foreseen to complete this work by studying the influence of GAC on UF performance, as is a study of this process in long-term experiments on site with a continuous seawater feed.

Chapitre IV :

Filtration sur CAG suivie par UF en tant que prétraitement couplé avant OI : impact sur la qualité de l'eau et le colmatage de l'UF à l'échelle laboratoire

IV. Filtration sur CAG suivie par UF en tant que prétraitement couplé avant OI : impact sur la qualité de l'eau et le colmatage de l'UF à l'échelle laboratoire

IV.1. Introduction (en français)

Le chapitre III a permis de mieux comprendre les mécanismes et la faisabilité de l'adsorption par CAG du COD de l'eau de mer dans le but de réduire le biocolmatage des membranes d'OI. Un CAG, noté A, a été sélectionné car il possédait d'excellentes capacités d'adsorption grâce à son grand volume de pores et sa grande surface spécifique occupés. Par conséquent, dans la suite de ces travaux (ce chapitre IV et le chapitre VI sur les performances du prototype sur site), le CAG noté A a été mis en œuvre. La fin du chapitre III a démontré l'intérêt d'une première étude d'adsorption du COD de l'eau de mer par le CAG A par un lit fixe à l'échelle pilote d'une hauteur de 0,95 m. Néanmoins, dans le but de coupler ce procédé avant UF en tant que prétraitement avant dessalement d'eau de mer par OI, plusieurs questions restent en suspens et peuvent être résumées sur la Figure IV-38.

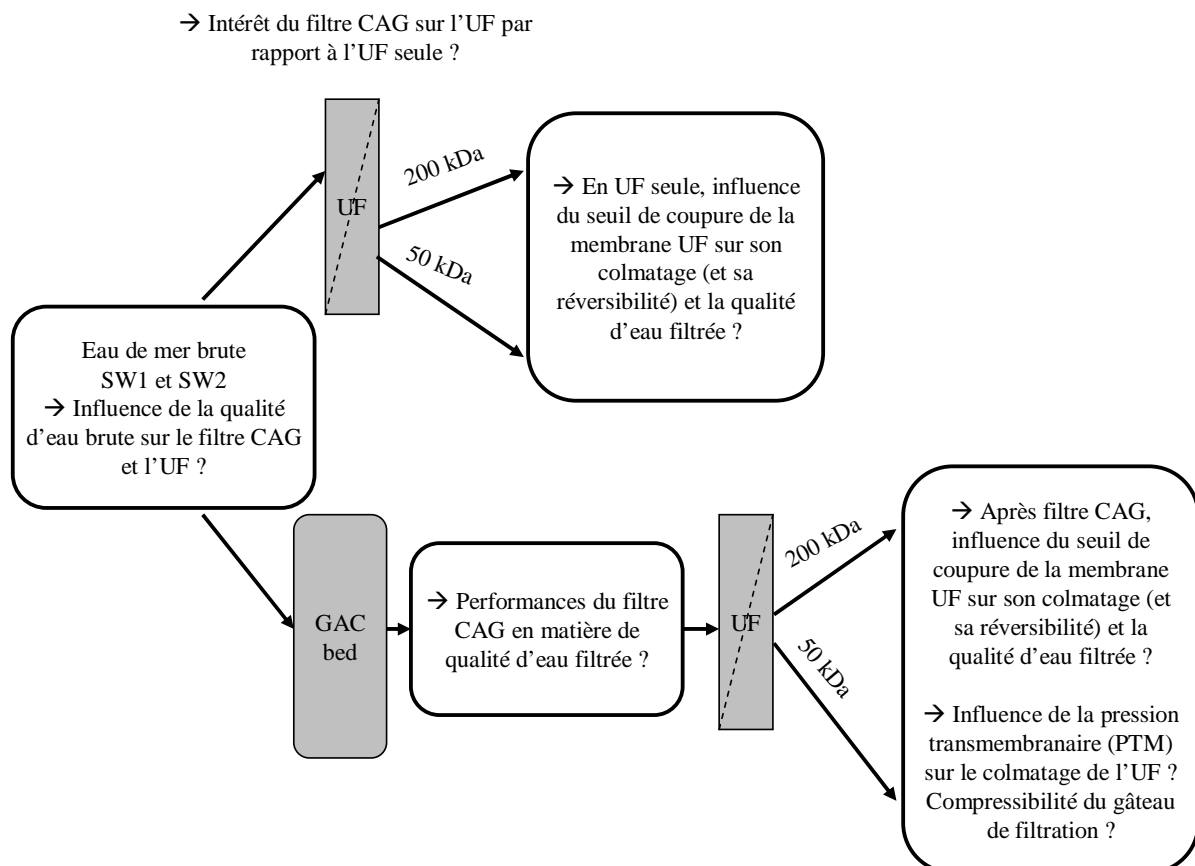


Figure IV-38 : Synthèse des problématiques auxquelles répondra le chapitre IV

Ce chapitre IV se concentrera donc sur l'étude du couplage de l'adsorption par filtre CAG en lit fixe à l'échelle pilote avant UF avec un intérêt particulier porté sur le comportement des membranes d'UF. Le chapitre souhaitera démontrer les intérêts de cette filière de prétraitements couplés en matières de qualité d'eau et de réduction du colmatage de l'UF et ce, avec des eaux de mer réelles à l'échelle laboratoire et sur le court terme.

Ce chapitre a fait l'objet d'une publication parue dans *Desalination* (Monnot et al., 2016b) et nous avons choisi de présenter ce chapitre sous la forme de cette publication. Les expériences seront réalisées avec deux eaux différentes (SW1 et SW2) provenant de la Mer Méditerranée et présentées au chapitre II. L'influence de l'adsorption par lit fixe de CAG et du couplage avec l'UF sur la qualité de l'eau (SDI, COD et cPTE) et sur les performances de l'UF (colmatage et son irréversibilité) sera étudiée pour deux membranes d'UF. Ces membranes sont constituées du même matériau, mais deux seuils de coupure seront étudiés: 50 kDa et 200 kDa (voir chapitre II). L'impact de la pression transmembranaire (PTM) et du seuil de coupure sur le comportement de l'UF sera aussi analysé. Des analyses LC-OCD viendront aider à l'interprétation des différents comportements observés.

Ainsi, ce chapitre présentera les parties suivantes :

- effet du filtre CAG sur la qualité de l'eau ;
- comportement de l'UF : colmatage membranaire et impact sur la qualité de l'eau ;
 - impact de la qualité de l'eau de mer et de la filtration sur CAG ;
 - impact de la pression transmembranaire ;
 - impact du seuil de coupure.

Les performances de membranes d'OI prétraitées par la combinaison du filtre CAG suivi par l'UF pour prévenir leur biocolmatage en eau de mer réelle et ce, à l'échelle semi-industrielle sur plusieurs semaines, seront étudiés dans la suite de ce manuscrit (chapitre VI).

IV.2. Extrait de l'article: Granular activated carbon filtration plus ultrafiltration as a pretreatment to seawater desalination lines: impact on water quality and UF fouling

The main results from the literature about granular activated carbon (GAC) or anthracite as a pretreatment in seawater (SW) desalination lines were obtained on lab-scale pilot plants with at most 10 L of media. They mainly show that GAC filtration can reduce dissolved organic carbon (DOC) concentration in SW, with variable retention. However, to the best of our knowledge, the use of an adsorption bed followed by ultrafiltration (UF) with real SW has not been studied.

Therefore, this study focused on coupling adsorption on a GAC bed with UF. The aim was to work at lab-scale with real SW to study the potential efficiency of GAC filtration followed by UF as a pretreatment route to desalination. For two different SWs, the influence of fixed bed GAC adsorption and of GAC+UF on water quality (Silt Density Index (SDI), DOC and Transparent Exopolymer Particles (TEP)) and on UF performance (fouling and its reversibility) was studied for two UF membranes made of the same material but with different molecular weight cut-offs (MWCOs). The impact of transmembrane pressure (TMP) and MWCO on UF behaviour was also analysed.

IV.2.1. GAC adsorption effect on water quality

The aim of the GAC filtration experiment was to study the effect of GAC adsorption on the physicochemical characteristics of SW. Figure IV-39-a represents the DOC concentration versus time for SW1 and SW2 at the inlet and outlet of the GAC fixed bed. Time-variations of DOC concentration at the inlet could be observed for both SWs; they were probably due to the variability of raw SW and to the fact that the feed tank was not stirred. Concerning outlet concentrations, a 2-hour stabilization step was observed for the GAC bed behaviour. After this time, outlet DOC concentration was fairly stable and markedly lower than in the inlet DOC. About 700 L of SW was filtrated through the GAC bed during the whole experiment without reaching saturation of the GAC. We recall that biofilm formation and growth on RO membranes are influenced by the bacterial consortia in SW and especially the contribution of planktonic bacteria and through the concentration in nutrients such as DOC. Bacteria require nutrients for energy generation and cellular biosynthesis and this is why the reduction of DOC in SW is essential here.

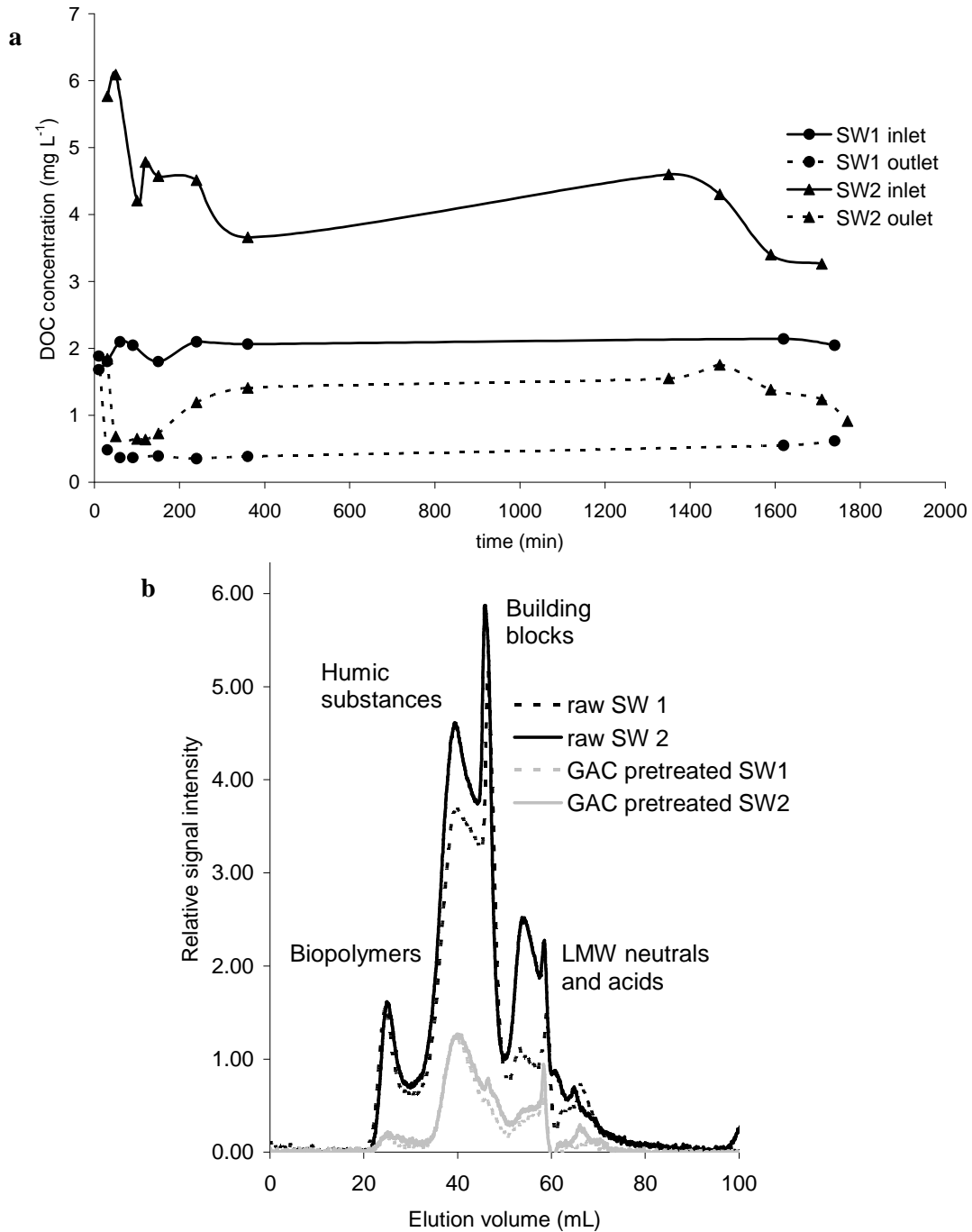


Figure IV-39 : (a) DOC concentrations versus time at the inlet and outlet of the GAC fixed bed for SW1 and SW2 and (b) LC-OCD chromatogram analysis for raw and GAC-pretreated SW- samples taken in the last 120 minutes

Table IV-38 presents the main average quality parameters of both SWs at the inlet and outlet of the GAC bed. The average was calculated on the last 120 minutes of the experiment only. Indeed, we can observe that the retention of DOC in the first 200 minutes is much higher mainly for SW1 and is difficult to discuss because of the variability of DOC in the inlet SW. For that reason it was chosen to perform a detailed analysis of the different waters at the end of the experiments after a stabilization period.

Table IV-38 : Water analysis average parameters before and after GAC and 200 kDa UF for SW1 and SW2 (samples taken in the last 120 minutes)

Type of water	SDI _{15min}	Turbidity (NTU)	DOC (mg.L ⁻¹)	cTEP (mg.L ⁻¹)	UV _{254nm} abs
Raw SW1	> 6	2.8 ± 0.1	1.9 ± 0.1	0.072	0.022 ± 0.002
GAC-pretreated SW1	4.0 ± 0.2	0.3 ± 0.1	0.55 ± 0.03	0.006	0.008 ± 0.002
GAC removal rate		89%	72%	92%	64%
SW1 after GAC+UF 200 kDa	2.6 ± 0.1	< 0.1	0.48 ± 0.03	0.006	0.008 ± 0.002
SW1 after UF alone 200 kDa	-	< 0.1	1.9 ± 0.1	0.092	0.022 ± 0.002
Raw SW2	> 6	4.1 ± 0.1	2.9 ± 0.1	0.072	0.053 ± 0.002
GAC-pretreated SW2	5.0 ± 0.2	0.5 ± 0.1	0.70 ± 0.04	0.008	0.011 ± 0.002
GAC removal rate		88%	76%	89%	79%
SW2 after GAC+UF 200 kDa	3.2 ± 0.1	< 0.1	0.72 ± 0.04	0.014	0.010 ± 0.002
SW2 after UF alone 200 kDa	3.6 ± 0.2	< 0.1	2.9 ± 0.1	0.086	0.052 ± 0.002

At the outlet, the DOC concentration for SW1 reached a value of around 0.55 mg.L⁻¹, which represented a DOC removal of about 70%, and around 0.70 mg.L⁻¹, which is about 76% removal for SW2. Similar removal rates have been reported in the case of powdered activated carbon (PAC) (Tansakul et al., 2010; Jeong et al., 2013-a) or GAC after biomass development in the fixed bed (Jeong et al., 2013-b; Naidu et al., 2013). The same behaviour was observed for the UV absorbance at 254 nm and even higher removal rates were obtained for colloidal TEP (cTEP). TEP are sticky polysaccharides that are part of the natural organic matter in oceans, coming from the exudates and detritus of plankton. In the last few years, it has been demonstrated that TEP can initiate, increase and possibly accelerate RO membrane biofouling (Berman et al., 2011; Villacorte et al., 2015).

The turbidity at the outlet in the last 120 minutes for both SW1 and SW2 was stable between 0.3 and 0.5 NTU, which corresponded to a removal rate of at least 80 % at the end of the adsorption time. Moreover, during the first 1600 minutes of the experiment, turbidity at the outlet was fairly constant for SW1 and SW2. This indicated that the combination of the 55 µm prefilter and the GAC bed also removed some particles responsible for the turbidity. Incidentally, GAC pretreatment enabled SDI_{15 min} to be reduced from more than 6.0 to 4.0 for both SWs, demonstrating that GAC pretreatment removed part of the particulate fouling potential.

LC-OCD was used in order to better understand the effect of GAC on the retention of DOC. Figure IV-39-b shows the LC-OCD chromatograms of raw SW and GAC-pretreated SW. It can be seen, for both SW, that 10% of DOC in raw SW was biopolymers, 37% was humic substances, 13% was building blocks and 40% was LMW neutrals and acids. This distribution is similar to the one obtained for another Mediterranean SW, where the distributions were respectively 6%, 33%, 18% and 43%. However, the total DOC concentration was much lower than ours: 1.1 mg.L⁻¹ (Simon et al., 2013). The higher concentration in humic substances for SW2 (compared to a standard SW or SW1) was understandable as SW2 was from a salt lake with an input of terrestrial water. The main result was

that, for both SWs, GAC adsorption clearly reduced all fractions: biopolymers (which include cTEP), humic substances (UV absorbance at 254 nm also showed this) and LMW DOC.

Concerning process engineering consideration, the GAC bed was not fouled after 29 h of filtration as the flow rate and pressure loss (not presented here) were constant with time. It should be recalled that the 55 μm prefilter was intended to prevent large particles from fouling the bed. However, with long-term operation, it is possible that the GAC bed could become fouled (with particles and biofilm). This will have to be confirmed by long-term experiments.

IV.2.2. UF characterization: membrane fouling and effect on water quality

IV.2.2.1. Impact of SW quality and of GAC filtration

The UF of raw SW was compared with the ultrafiltration of GAC-pretreated SW. These experiments were carried out with both SW1 and SW2 at 0.7 bar with the 200 kDa membrane and for a filtrated volume of up to 900 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}$. GAC-pretreated SWs were water samples collected from only the last 120 min of the GAC filtration experiment.

Figure IV-40-a allows the normalised permeability at 20°C as a function of the filtrated volume to be compared for raw SW1 and GAC-pretreated SW1. After a volume of about 900 $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}$ has been filtered, Figure IV-40-a reveals a normalised permeability decline of 65% for raw SW1 but only 35% with GAC-pretreated SW1. The GAC filtration could enhance the UF performance in terms of permeability.

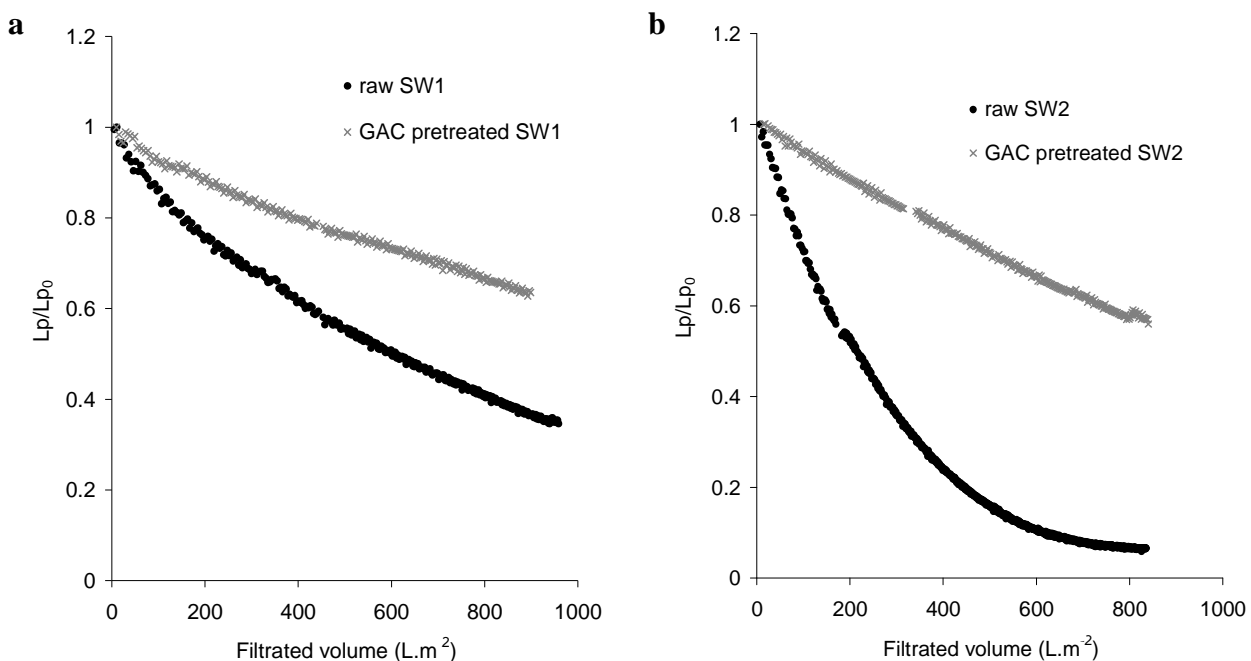


Figure IV-40 : Impact of GAC filtration on the variation of normalised permeability during UF as a function of filtrated volume for (a) SW1 and (b) SW2 (200 kDa - 0.7 bar)

The same trend was observed for SW2 (Figure IV-40-b): for raw SW2 filtration, the normalised permeability decline was about 90% whereas for GAC-pretreated SW2, normalised permeability decline was only 40%.

A comparison between Figure IV-40-a and -b shows that raw SW2 was much more able to foul the 200 kDa membrane than raw SW1, probably due to its higher turbidity i.e. its concentration in particles and colloids (see Table IV-38). Normalised permeability has decreased to 0.7 (30%) and 0.55 (45%) at exactly 800 L.m⁻² for GAC-pretreated SW1 and SW2, respectively, which makes a considerable difference between the two GAC-pretreated SWs in terms of UF fouling potential, even if this difference in turbidity of GAC-pretreated waters is not significant. Indeed, the values of turbidity or DOC achieved (see Table IV-38) are similar for the 2 GAC-pretreated SWs. What could, as a first approach, be considered as a contradiction between the analytical and UF results, mainly means that the analysis of UF behaviour through permeability decline can be considered as a clearer (more sensitive) indicator of the water modification by GAC adsorption than water analysis themselves. To better understand the influence of the 200 kDa UF membrane on water quality, the water quality parameters obtained after UF alone and after UF of GAC-pretreated SW were analysed for both SWs, and are presented in Table IV-38.

Concerning SDI, it was observed that:

- The SDI_{15min} measurement could not be performed on SW1 after UF 200 kDa alone because a larger amount of water than was available would be needed for this test.
- For SW2, 200 kDa UF filtration alone could reduce the SDI_{15 min} from more than 6 to 3.6.
- A combination of GAC and UF enabled the SDI_{15 min} to be decreased from 4 for SW1 and 5 for SW2 to respectively below 3.0 and around 3.0. GAC+UF thus made the final SDI_{15min} of the water compatible with recommendations for RO. Incidentally, the major criterion used by water treatment companies to qualify water feeding a RO membrane is its SDI, even though this parameter is only an empirical value with no theoretical basis in terms of fouling mechanism and although some more suitable criteria have been proposed (Schipper and Verdouw, 1980; Wei et al, 2012).

These results are consistent with those of other studies demonstrating that UF alone, with an average pore diameter of 0.01 µm and a MWCO below 120 kDa, could reduce SDI_{15 min} to below 2.0 or 3.0 depending on the raw SW quality (Teng et al., 2003; Wolf et al., 2005; Zhang et al., 2006).

Concerning turbidity, after UF and with or without GAC filtration, it was always reduced to below 0.1 NTU (detection limit) as expected. The turbidity was already low after the GAC step and UF removed all the remaining particles.

Concerning the removal of organics:

- 200 kDa UF alone did not remove DOC, and in particular TEP, from SW. The concentration of cTEP of the SW was slightly higher after UF, maybe due to a local precipitation of TEP.
- After GAC filtration, 200 kDa UF showed no additional effect on the organic removal for SW2, whereas, for SW1, a slight improvement of DOC removal was observed.
- The same behaviour was also observed for the removal of compounds absorbing at 254 nm.

Current guidelines reported by Voutchkov (2010) and Freeman (2009), for obtaining “good water quality” before RO are: turbidity <0.1 NTU, which was achieved here; and $SDI_{15min} < 2$ ($SDI_{15min} > 5$ is unacceptable), which was almost reached here. Moreover Voutchkov (2010) reported that DOC should also be considered as a criterion. He showed that RO biofouling was unlikely for $DOC \leq 0.5 \text{ mg.L}^{-1}$ and DOC concentrations obtained here after the combination of GAC bed and 200 kDa UF were close to this value for both SWs .

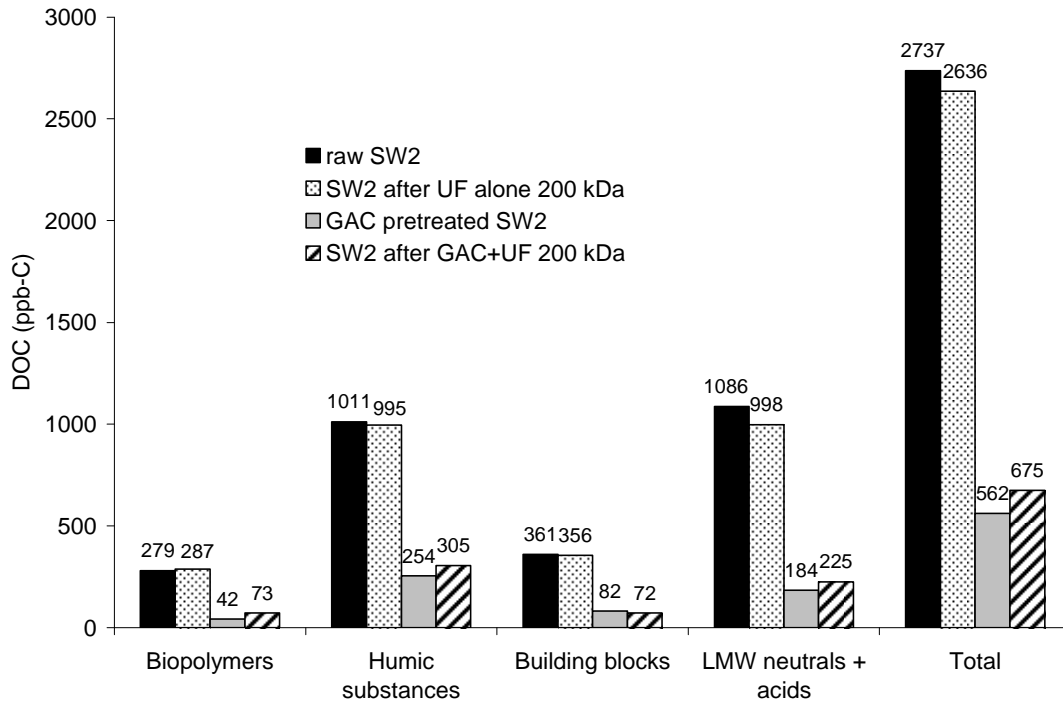


Figure IV-41 : Fraction results of LC-OCD analysis of SW2

Figure IV-41 represents the DOC fraction concentrations obtained from the LC-OCD analysis of SW2 before and after the 200 kDa UF, as well as for GAC-pretreated and for GAC+UF waters. The results for SW2 were chosen for presentation as this water contained high concentrations of DOC. The chromatograms between raw SW2 and SW2 after UF 200 kDa were similar, as were those between GAC-pretreated SW2 and SW2 after GAC+UF 200 kDa. There was almost no change in any DOC fractions after UF. This confirmed that UF 200 kDa neither removed nor modified any fraction of DOC. Moreover, after the combination of GAC and UF, no change in DOC fractions was observed compared to GAC alone.

Therefore, it had already been concluded that 200 kDa UF (of raw or GAC pretreated SW2) did not significantly change the concentration of DOC but the LC-OCD revealed that it did not modify the fraction distribution either. The same conclusions could be drawn for SW1.

The membrane and fouling resistances were then calculated to better analyse the fouling behaviour for all experiments of Figure IV-40. The 200 kDa membrane resistance values (R_m on Figure IV-42) were between 3.0×10^{11} and $4.0 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$ at the beginning of the various filtrations, depending on the membrane sample.

As already concluded from Figure IV-40 and also observed in Figure IV-42, SW2 showed a much higher total fouling resistance ($5.4 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$) than SW1 ($3.8 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$).

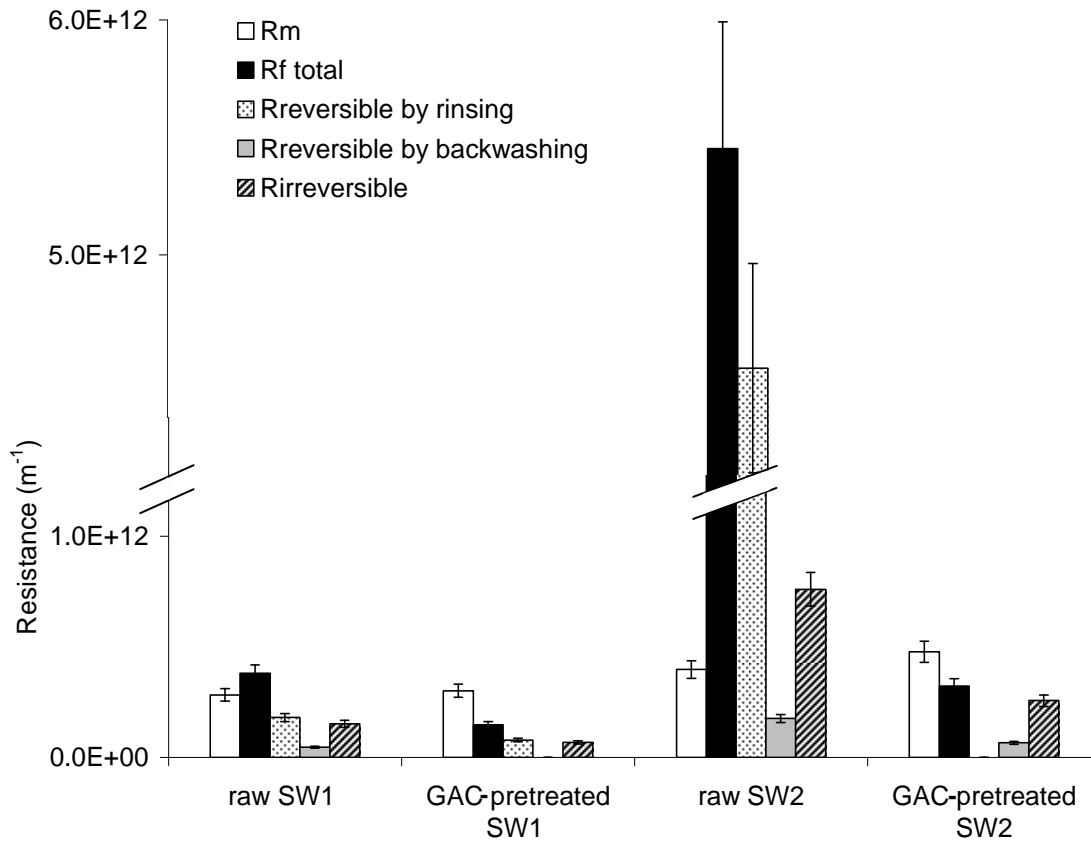


Figure IV-42 : Membrane and fouling resistances for SW1 and SW2 (200 kDa – 0.7 bar)

Figure IV-42 compares the different fouling resistances obtained after 200 kDa UF of raw and GAC-pretreated SW, for both SWs at 0.7 bar. It confirms that, for both SWs, GAC pretreatment strongly reduced the total fouling resistance, above all for SW2 (the water for which the higher fouling resistance was obtained), where it decreased by more than 80% after GAC filtration.

Concerning fouling reversibility, for raw SW1, 60% of the total fouling resistance was reversible by rinsing or backwashing and, for raw SW2, this rate was 85%. For both waters, the reversibility was obtained mainly by simple rinsing, which means that the cake deposit on the membrane surface was very easily removable. As shown by SDI and turbidity in Table IV-38, the cake may be mainly due to the large amounts of colloids and particles in both raw SWs. The non-reversible part of fouling was attributed to the adsorption of organics (and particularly of cTEP) on the membrane (mainly for SW1).

For experiments with both GAC-pretreated SWs, the total fouling resistance decreased and became low, as well as the irreversible fouling which also decreased in comparison with experiments performed with raw SWs. However, an important result was that the contribution of irreversible fouling was much higher than for raw SW and irreversible fouling became the main mechanism. For raw SW1, 40% of the total fouling resistance was irreversible and, for GAC-pretreated SW1, this irreversibility rate was 46%. So for SW1, the contribution of irreversible phenomena (that is to say

adsorption) in fouling is almost the same before and after GAC. For raw SW2, about 15% of the total fouling resistance was irreversible and this irreversibility rate increased to 80% for GAC-pretreated SW2. So even if GAC has shown its ability to decrease the global fouling propensity for both SW1 and SW2, it appears that GAC adsorption might modify the contribution of the different fouling mechanisms for some waters, and enhance the irreversible fouling, such as for SW2. In the latter case, the main fouling mechanism for a GAC-pretreated water seemed to be linked to physicochemical interactions between the remaining compounds (probably including organic colloids, cell debris and organic molecules) close to the UF membrane surface. As shown by Table IV-38, some organics were still not removed by GAC filtration and seemed to contribute to irreversible fouling, even though no retention of DOC by the 200 kDa UF could be observed.

In conclusion, these experiments showed that GAC filtration removed the majority of particles and colloids that were responsible for reversible UF fouling in raw SW. It also removed DOC, colloids and sticky particles that could reduce the irreversible UF fouling by more than 60 % in raw SW. DOC and part of sticky particles or colloids that were still not removed by GAC filtration contributed to the remaining irreversible fouling.

Using GAC filtration as a pretreatment step before RO would thus, in addition to the removal of organics and the expected effect on the RO biofouling, allow the duration and/or frequency of backwashes and water cleaning to be reduced at full-scale. On the other hand, it seemed that GAC filtration would have a variable impact on UF chemical washings (frequency or concentration of washing solutions) as its effect on irreversible fouling depended on the SW quality.

IV.2.2.2. Impact of TMP

The choice of a TMP during UF can have an impact on the whole full-scale process in terms of energy consumption and UF flux decline. Figure IV-43 shows the impact of two constant TMPs (0.5 bar and 0.7 bar) on UF permeate flux for both raw and GAC-pretreated SW1 (Figure IV-43-a) and SW2 (Figure IV-43 -b).

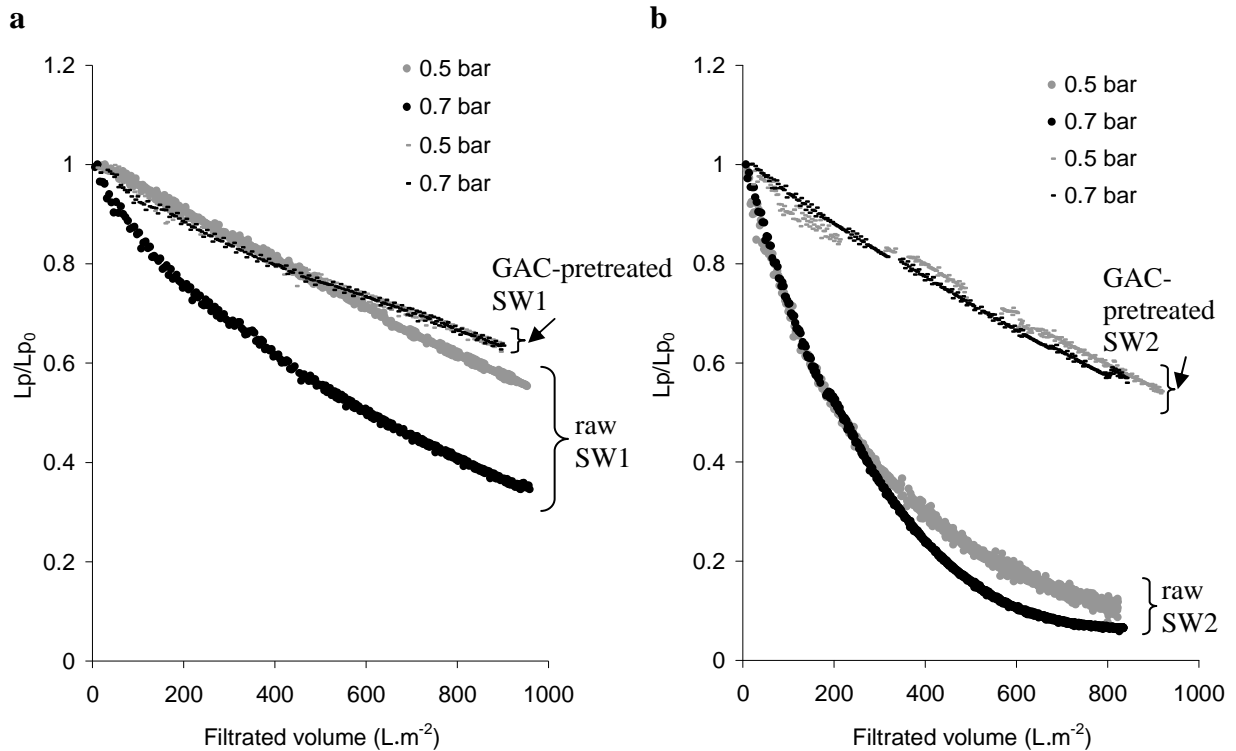


Figure IV-43 - Impact of TMP on the variation of normalised permeability as a function of filtrated volume for (a) SW1 filtrations and (b) SW2 filtrations (200 kDa)

For GAC-pretreated waters, the same filtration behaviour was observed for SW1 and SW2 when filtrated at 0.5 and 0.7 bar: the normalised permeability was reduced by 35% for SW1 and 40% for SW2 at the end of the experiment. Here, TMP in our conditions did not seem to influence the filtration of GAC-pretreated SW, which can be explained by the fact that these TMP might be below the limit pressure that would induce a cake compressibility. The role of this limit value of TMP was pointed out by Loulergue et al. (2014).

For the raw SW, TMP showed a significant impact on permeability decline, particularly for SW1. With the same amount of substances brought onto the membrane (same filtered volume), a higher TMP induced a higher flux decline. Figure IV-43-a shows a steeper permeability decline for raw SW1 at 0.7 bar than at 0.5 bar. Therefore, it could be concluded that the fouling cake layer, which made the major contribution to fouling for raw SW1, was still compressible between 0.5 and 0.7 bar.

However for raw SW2 (Figure IV-43-b) the compressibility effects were only slight between 0.5 and 0.7 bar. As for SW1, SW2 fouling was mainly due to cake deposit but, for SW2, fouling was much more obvious than for SW1 since more substances were brought to the membrane surface for the same filtrated volume because of their higher concentration in the feed water.

IV.2.2.3. Impact of the UF membrane Molecular Weight Cut Off (MWCO)

The 200 kDa membrane retained organics poorly and its contribution to the pretreatment was mainly to remove the particles and colloids. A 50 kDa membrane made of the same material was also tested in order to compare its effects on water quality and its fouling ability. The experiments were performed with SW2 at a constant TMP of 0.7 bar, conditions that were the least favourable in terms of UF fouling. The results are shown in Table IV-39.

Concerning the retention of particles and colloids, it could be observed that the SDI_{15min} was reduced to below 4 for raw SW2 filtration and around 3 for GAC-pretreated SW2. Turbidity was below 0.1 NTU after 50 kDa UF for raw and GAC-pretreated SW. As for the 200 kDa membrane, the 50 kDa membrane removed all particles and colloids of raw or GAC pretreated SW.

Concerning dissolved organic matter, the 50 kDa UF membrane performed better than the 200 kDa membrane and could reduce 20% of DOC (and 86% of cTEP) for raw SW or 13% of DOC (and 25% of cTEP) for GAC-pretreated SW. This is consistent with other studies where UF could remove a small proportion of the biopolymers if the pore size was 0.01 μm (Teng et al., 2003) or the MWCO was between 80 and 120 kDa (Zhang et al., 2006). UV absorbance at 254 nm revealed that very few humic substances were retained by the UF membrane. When used after GAC, the 50 kDa membrane also helped to reduce the DOC and cTEP as specific reductions of about 13% and 25% were observed. The behaviour with respect to cTEP was completely different from that observed with the 200 kDa membrane and the water quality after the 50 kDa membrane filtration was clearly improved in comparison with the 200 kDa membrane in terms of RO biofouling ability.

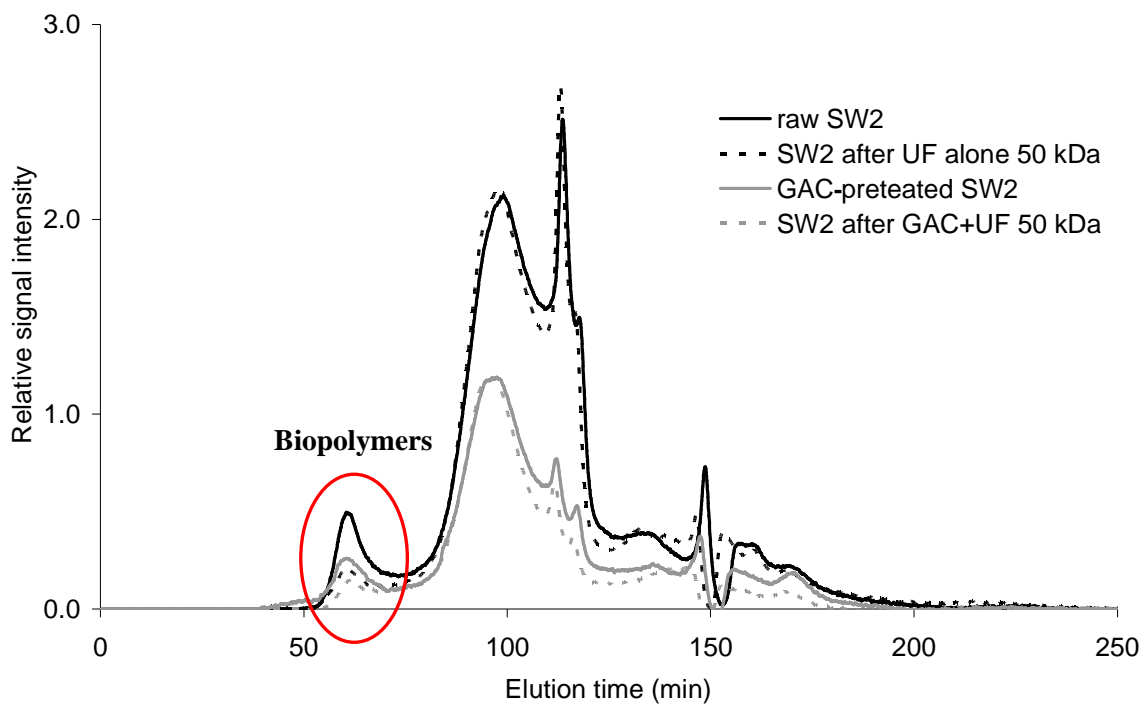


Figure IV-44 : LC-OCD chromatogram of raw and GAC-pretreated SW2 before and after 50 kDa UF

The LC-OCD chromatogram of Figure IV-44 confirmed these results. It is important to note that the LC-OCD signal intensity of this sample after GAC filtration was slightly lower than the one

presented in Figure IV-41 as the concentration in DOC of this sample was slightly lower than the average concentration presented in this paper. However, the fraction distribution was exactly the same. On the basis of Figure IV-44, it can be stated that only the biopolymer fraction was reduced by the 50 kDa UF, which is consistent with other studies.

This confirmed that a membrane with a lower MWCO (of about 50 kDa) could help to remove some of the biopolymers and especially cTEP, partly responsible for RO biofouling. However, it also confirmed the need to use a GAC filtration pretreatment before the UF membranes in order to better remove dissolved organic matter (and thus nutrients for potential microorganisms or biofouling precursors) and particularly cTEP in SW before UF, whatever the MWCO.

Table IV-39 : Water analysis parameters before and after the 50 kDa UF

Type of water	SDI _{15min}	Turbidity (NTU)	DOC (mg .L ⁻¹)	cTEP (mg .L ⁻¹)	UV _{254nm} abs
Raw SW2	> 6	4.1 ± 0.1	2.9 ± 0.1	0.072	0.053 ± 0.002
SW2 after 50 kDa UF alone	3.9 ± 0.2	< 0.1	2.3 ± 0.1	0.010	0.047 ± 0.002
GAC pretreated SW2	5.0 ± 0.2	0.5 ± 0.1	0.70 ± 0.04	0.008	0.011 ± 0.002
SW2 after GAC +50 kDa UF	3.1 ± 0.2	< 0.1	0.61 ± 0.04	0.006	0.010 ± 0.002

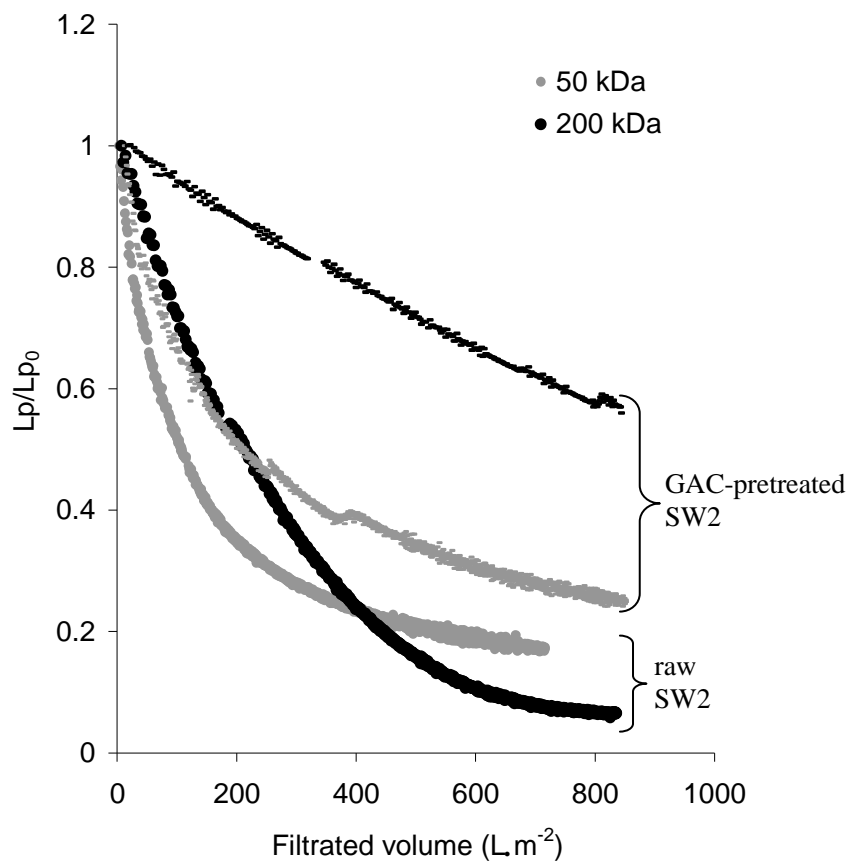


Figure IV-45 : Impact of MWCO on the variation of normalised permeability during SW2 UF as a function of filtrated volume (0.7 bar)

Figure IV-45 describes the impact of the MWCO on UF normalised permeability for the two membranes with SW2 at 0.7 bar. Experiments on about 900 L.m⁻² of GAC-pretreated SW2 clearly showed a greater permeability decline in the case of a 50 kDa membrane (about 70%) than for a 200 kDa membrane (about 40%). The difference in the case of raw SW2 was less significant at the end of the filtration, where the permeability drops reached respectively 80% and 90%. The greatest difference could be observed at the beginning of the filtration, where the drop was faster for the 50 kDa membrane.

The corresponding membrane and fouling resistances were then calculated and are shown in Figure IV-46. The membrane resistance of the clean 50 kDa membrane was around $8.0 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$.

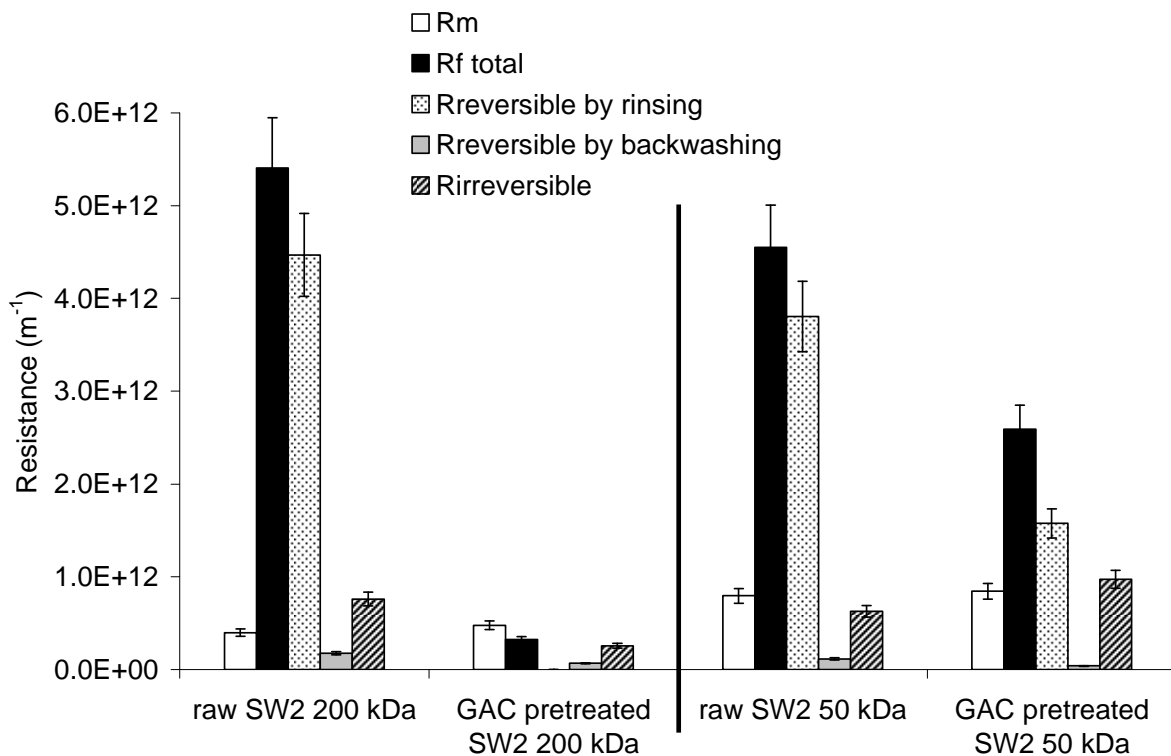


Figure IV-46 : Membrane and fouling resistances for SW2 with a 50 kDa or 200 kDa membrane

The major conclusions were:

- GAC filtration had a positive impact in reducing the total UF fouling resistance for both MWCOs. However the distribution of reversible resistances was different depending on the MWCO, i.e. the size of the colloids or molecules retained.

- For raw SW2 filtrations, the global fouling resistance was of the same order of magnitude for the 50 kDa and 200 kDa UF, and was about 10 times higher than the value of Rm. However, this fouling was mainly reversible by rinsing. The irreversible fouling resistances were also of the same order of magnitude for both membranes and they constituted a small part of the fouling.

- For GAC pretreated SW2 filtrations, the behaviour of the two membranes was very different. For the highest MWCO, Rf was low in comparison with Rm and mainly corresponded to irreversible fouling (attributed to the adsorption of dissolved organics and sticky colloids that were not removed by the GAC filtration, see section IV.2.2.1). In contrast, for the 50 kDa membrane, Rf

was about 5 times higher than R_m but included a reversible part as well as an irreversible part. The reversible part was due to the deposit of particles and colloids, and maybe to the concentration polarisation phenomenon (the concentration in colloids and dissolved organic matter near the membrane surface may be higher in the case of the 50 kDa membrane). The irreversible part (which made up 40% of the total fouling resistance) was probably due to the adsorption of the retained DOC and cTEP (probably in combination with colloids and particles due to interactions close to the membrane wall). The high sensitivity to fouling of the 50 kDa membrane was due to its capacity to retain these compounds.

In conclusion, GAC filtration was useful to enhance UF performance whatever the UF membrane MWCO.

The UF membrane MWCO did not seem to have a huge impact on particle removal because both membranes had a small pore diameter and the ability to retain all particles. However, after GAC filtration, the 50 kDa membrane could remove an additional 15% of DOC and especially cTEP. It could thus be more effective to prevent RO biofouling.

Nevertheless, the use of a 50 kDa membrane (compared to a 200 kDa membrane) implied a combination of reversible and irreversible fouling, which would enhance the need for chemical cleaning, and a lower permeate flux because of the difference of initial permeability (see Chapitre II).

IV.2.3. Conclusions

The goal of this study was to demonstrate the efficiency of using GAC filtration and UF without any chemicals as a pretreatment before desalination. The work was performed at lab-scale, in the short term, for two different SWs and for membranes with different MWCOs. The size and the type of compounds retained by the pretreatments were analysed and the fouling mechanisms of UF have been discussed. Figure IV-47 shows a summary of water quality through the different pretreatment configurations for SW2.

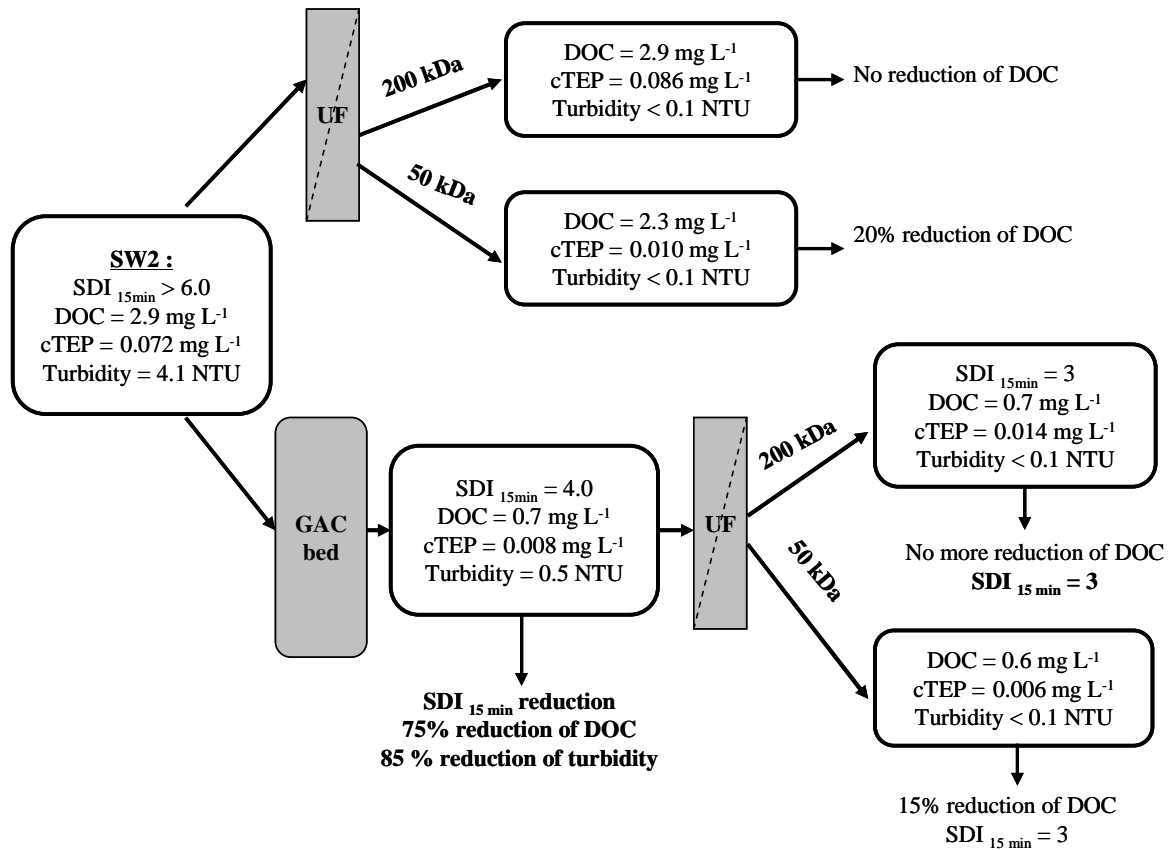


Figure IV-47 : Summary of water quality through the different pretreatments configurations for SW2

This work enabled the following main conclusions to be drawn:

1. Short-term GAC filtration (without any biofiltration effect) drastically reduced the DOC concentration (and specifically cTEP) and turbidity of both SWs. It also decreased the SDI.
2. 200 kDa UF alone or after GAC filtration did not remove DOC and 50 kDa UF only removed about 15-20% of DOC (and specifically biopolymers or cTEP) in SW.
3. Nevertheless, UF ensured a constant quality of the pretreated SW as it could retain the remaining particles or microorganisms and it lowered turbidity to below 0.1 NTU and SDI to 3.
4. GAC filtration also significantly enhanced UF performance by reducing the fouling resistance, differently depending on the MWCO (50 kDa or 200 kDa). The proportion of biopolymers (and cTEP) retained by the 50 kDa membrane contributed to more irreversible fouling than in the case of the 200 kDa membrane (that did not remove any).

In our conditions, the preferred pretreatment for better water quality before RO would be the combination of a GAC bed and 50 kDa UF. GAC filtration reduced the majority of DOC (nutrients) and the UF membrane with the smaller MWCO would additionally decrease the concentration of biopolymers by 15%. However, the productivity would be lower and the fouling higher with a 50 kDa membrane than with a 200 kDa one. To conclude on this choice, the impact of this pretreatment on RO biofouling needs to be studied in long-term experiments on site.

Chapitre V :
**Dimensionnement d'une petite
installation intensifiée et autonome de
dessalement d'eau de mer par OI
(échelle semi-industrielle)**

V. Dimensionnement d'une petite installation intensifiée et autonome de dessalement d'eau de mer par OI (échelle semi-industrielle)

Les petites installations de dessalement par osmose inverse (OI) containerisées ou semi-industrielles sont de plus en plus étudiées en raison de leur facilité d'installation et de la possibilité de les alimenter par des énergies renouvelables, notamment par énergie photovoltaïque. L'intermittence de l'énergie solaire impose de travailler soit en discontinu sans batterie, soit en continu avec l'installation de batterie pour stocker l'énergie pendant la journée afin de l'utiliser la nuit. L'utilisation de batteries présente de nombreux avantages mais leur coût est non négligeable.

Afin de réduire les consommations énergétiques et donc les surfaces de panneaux photovoltaïques (PV), l'utilisation de récupérateurs d'énergie des concentrats d'OI peut être intéressante (voir Chapitre I). Néanmoins, à la date où a été menée cette étude, et pour de petites unités, ces appareils ne pouvaient fonctionner qu'à taux de conversion fixe de 30% maximum.

Par conséquent, dans la première phase du projet de conception d'une installation de dessalement par OI alimentée par énergie PV, un comparatif des coûts d'investissement a été mené. Ce travail est présenté dans la première partie de ce chapitre. Il consiste en une étude comparative de plusieurs modes de fonctionnement (avec et sans batterie, avec et sans récupérateur d'énergie) permettant de trouver le meilleur compromis entre la réduction des consommations énergétiques et les coûts d'investissements.

Dans une seconde phase du projet, l'étude a porté sur le dimensionnement précis de l'étape d'OI. Les fabricants de modules d'OI ont mis en place des logiciels commerciaux qui permettent de prédire les performances des installations utilisant leurs modules, sans toutefois permettre de définir la configuration optimale. Par conséquent, la deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'optimisation des configurations de modules d'OI en une unique passe, sans récupérateur d'énergie. Cette optimisation a été effectuée dans le but de réduire la consommation énergétique, par augmentation du taux de conversion de l'installation. Ceci a été réalisé grâce à l'utilisation d'un modèle de simulation fiable, développé pour ce travail et décrit dans le Chapitre II. Ce modèle, développé sous Matlab, est utilisable pour n'importe quel type de membrane et module d'OI.

La troisième et dernière partie du chapitre porte sur le dimensionnement et le choix des équipements de toute l'installation containerisée pour un débit d'eau dessalée de $5 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$. Le dimensionnement a commencé dans la deuxième partie par la configuration des modules d'OI déterminée par le modèle de simulation. Le reste du dimensionnement de l'OI, notamment le choix des pompes d'alimentation et du circuit de reminéralisation succinct a été réalisé par la suite. Puis, la filière des prétraitements avant OI a été dimensionnée en sélectionnant un module d'UF, en déterminant les conditions standards de filtration, de rétrolavage (RL) et enfin en calculant le débit nécessaire d'alimentation de l'UF. Enfin, le choix du filtre CAG a été réalisé, ainsi que celui des

pompes et des préfiltres associés. Le chapitre se termine sur des indications quant au choix des autres équipements annexes, de l'alimentation électrique et de la réalisation de l'automate.

V.1. Réflexions préliminaires pour le dimensionnement de l'unité de dessalement à partir de l'estimation des coûts d'investissement

Le point de départ du dimensionnement de l'installation d'OI alimentée par énergie PV, en partenariat avec l'industriel, a été le choix d'un débit d'eau dessalée de $5 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$. Il a ensuite fallu déterminer si l'installation fonctionnerait 24h/24 avec batteries pour le stockage de l'énergie PV ou seulement environ 8h sans batterie. La question de la mise en place d'un récupérateur d'énergie des concentrats s'est également posée.

Les objectifs ont été à la fois :

- de minimiser l'espace nécessaire : c'est-à-dire de réduire la surface de panneaux PV nécessaire. La surface de panneaux PV est directement liée à la puissance énergétique nécessaire de l'installation ;
- de réduire les coûts d'investissement.

Pour le débit fixé de $5 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$, si l'installation fonctionne 24h/24 avec l'utilisation de batteries alors le débit de dimensionnement est de $5 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ (environ $220 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$). Pour une utilisation sans batterie 8h/24, alors le débit de dimensionnement devient $15 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ (environ $650 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$). Par conséquent, les batteries permettent de réduire les débits, donc de remplir le premier critère, mais elles entraînent l'augmentation des coûts.

Le récupérateur d'énergie permet de réduire les consommations énergétiques (et donc de diminuer la surface de panneaux PV) mais à la date des études, les technologies disponibles pour de petites installations n'autorisaient qu'un taux de conversion en OI de 30%. Or, pour un débit de perméat fixé, plus le taux de conversion en OI est faible, plus le débit d'eau de mer à pomper est élevé, ce qui augmente ainsi la consommation énergétique. Il est intéressant de se demander si l'augmentation du taux de conversion, à 45% par exemple, sans récupérateur d'énergie, permettrait, en diminuant le débit à pomper, de compenser l'effet sur la consommation énergétique d'un récupérateur d'énergie fonctionnant à un taux de conversion de 30%.

Par conséquent, une estimation des coûts d'investissement de la filière de dessalement et de la filière de fourniture d'électricité a été réalisée pour cinq cas différents résumés dans les quatre premières lignes du Tableau V-40.

Pour l'estimation des coûts de la filière de dessalement, les surfaces membranaires nécessaires ont été estimées sur la base d'un flux de perméation d'OI de $10 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ et celui d'UF de $80 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ (flux moyens rencontrés en industrie). La pression à appliquer a été fixée à environ deux fois la pression osmotique d'une eau de mer standard soit 60 bar selon l'équation de Van't Hoff présentée dans le chapitre I. Pour l'estimation des coûts des équipements (pompes, filtre sur CAG, UF, OI, cuves et récupérateur d'énergie le cas échéant), elle a été basée sur des devis réalisés par divers fournisseurs. Le détail des calculs des résultats présentés dans le Tableau V-40 est présenté en

Annexe 1. Pour l'estimation de la surface de panneaux PV en m² et des coûts de la filière de fourniture d'électricité, notre partenaire industriel a fourni les montants sans les expliciter, à partir des puissances consommées estimées.

Tableau V-40 : Estimatif des coûts d'investissement pour les 5 cas considérés

	1	2	3	4	5
Batteries	Oui	Oui	Oui	Non	Non
Récupérateur d'énergie	Non	Oui	Non	Non	Oui
Taux de conversion	30%	30%	45%	30%	30%
Temps de fonctionnement	24h			8h	
Débit d'eau dessalée en L.h ⁻¹	220			650	
Débit d'eau de mer à pomper L.h ⁻¹	720		480	2140	
Surface membranaire OI nécessaire en m ²	21			64	
Surface membranaire UF nécessaire en m ²	9		6	27	
Puissance nécessaire estimée en kW	2	1,5	1,3	6	3
Puissance nécessaire pour panneaux PV	6	4,5	3,9	6	3
Energie électrique spécifique consommée estimée en kWh.m ⁻³	9,2	5,6	6,2	9,2	4
Estimation coût filière eau <u>hors connectique, régulation, automatisation, fonctionnement</u>	14 700 €	15 900 €	14 300 €	22 000 €	23 500 €
Surface panneaux PV en m ²	40	30	26	40	20
Estimation Coût filière énergie: panneaux + onduleur + installation	7 000 €	5 500 €	4 500 €	7 000 €	4 000 €
Estimation coût filière énergie : batteries	16 000 €	12 000 €	10 000 €	0 €	0 €
Estimation Coût total <u>hors connectique, régulation, automatisation, fonctionnement</u>	37 700 €	33 400 €	28 800 €	29 000 €	27 500 €

Dans un premier temps, les 4 configurations (cas n°1, n°2, n°4 et n°5) pour un taux de conversion de 30% ont été comparées.

- Les deux configurations sans récupérateur d'énergie à taux de conversion de 30% (cas n°1 et n°4) ont besoin d'environ 40 m² de panneaux PV, ce qui est une surface très imposante pour le projet. Ces deux options ont donc *a priori* été écartées.

- Pour passer d'une configuration sans batterie à une configuration avec batteries, l'augmentation du coût d'investissement (hors connectique, régulation et automatisation) est d'environ 20% avec récupérateur d'énergie (du cas n°5 au cas n°2) et de 30% sans récupérateur d'énergie (du cas n°4 au cas n°1). A même taux de conversion, la configuration avec batteries sera donc toujours plus onéreuse.

Dans un deuxième temps, il a été considéré une configuration avec un taux de conversion de 45% avec batteries sans récupérateur d'énergie (cas n°3). En faisant l'hypothèse que l'on puisse monter le taux de conversion jusqu'à 45% avec batteries sans récupérateur d'énergie, la surface de panneaux PV nécessaires est de 26 m² et le coût total d'investissement (hors connectique, régulation

et automatisé) est du même ordre de grandeur que les coûts des configurations sans batterie à taux de conversion de 30% (cas n°4). De plus, les batteries présentent un autre avantage lié au fonctionnement en continu : il permet d'augmenter la durée de vie des membranes, en évitant des arrêts quotidiens, et également de diminuer les volumes de stockage d'eau. C'est donc cette dernière option (cas n°3) qui a été choisie pour le projet : installation avec batteries sans récupérateur d'énergie en augmentant au maximum le taux de conversion.

Le choix a été basé sur une comparaison relative entre les configurations proposées. Tous les calculs et chiffres sont des premières approximations. Ils ont pu différer légèrement de la réalité.

V.2. Choix de la configuration des modules d'OI de la petite unité de dessalement par osmose inverse à l'aide du modèle de simulation

Le débit d'eau dessalée à produire et le mode de fonctionnement ayant été définis dans la partie précédente, il a alors fallu déterminer quelle était la meilleure configuration pour l'étape d'OI. Le critère d'optimisation pour définir la configuration de modules d'OI optimale a été la minimisation de la consommation énergétique en augmentant le taux de conversion global de l'installation. En effet, il a été considéré que la majeure partie de l'énergie consommée provenait de la pompe haute pression comme cela a été défini au Chapitre II. Par conséquent, en augmentant le taux de conversion pour un débit de perméat fixé, le débit d'alimentation de la pompe haute pression diminue et la consommation énergétique également. Ceci permet de minimiser les coûts de fonctionnement et rend plus pertinente l'alimentation électrique par énergies renouvelables. Il est rappelé qu'aucun récupérateur d'énergie n'a été considéré et qu'une unique passe a été étudiée.

Les calculs ont été menés grâce au modèle de simulation présenté dans le chapitre II. Un point primordial est le respect des conditions limites préconisées par les fabricants de membranes, et présentées dans le Tableau II-11 du Chapitre II. Les simulations ont été menées pour une eau de mer contenant 35 g.L^{-1} de NaCl (concentration moyenne d'une eau de mer standard - voir Chapitre I) à 20°C . La concentration maximale en NaCl dans le perméat d'OI a été fixée à 0.5 g.L^{-1} , ce qui correspond, dans la norme de potabilité de la plupart des pays développés, à la somme maximale acceptable des concentrations en ions sodium et chlorures. Les simulations vont permettre de déterminer le type de module adéquat ainsi que la meilleure configuration pour un débit de perméat de $5 \text{ m}^3.\text{j}^{-1}$.

Les simulations avec les modules 4040 ont montré que le taux de conversion maximal dans nos conditions et pour respecter les préconisations des fabricants, était d'environ 20%, ce qui est une valeur beaucoup trop faible. Ces modules n'ont donc pas été retenus.

La simulation a ensuite été menée avec des modules 2540 pour un ou deux pas en parallèle (Npp) pour plusieurs taux de conversion compris entre 0 et 50%. La Figure V-48 présente le nombre minimum de modules qui doivent être mis en place en série pour atteindre le taux de conversion donné sur l'axe des abscisses.

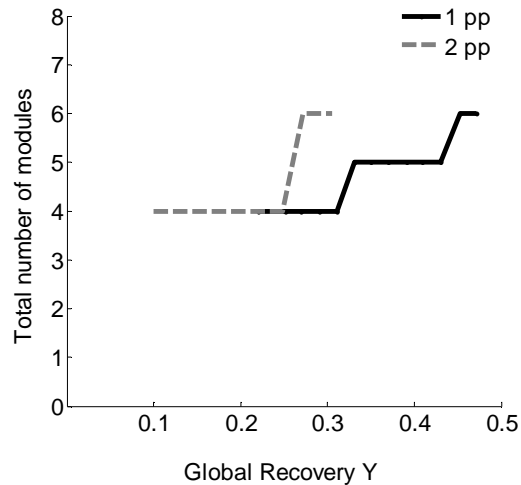


Figure V-48 : Nombre de modules en série nécessaire minimal en fonction du taux de conversion (modules 2540 $Q_p=5 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$) pour une ou deux passes en parallèle.

Sous ces conditions, il est clair qu'il n'est pas possible d'atteindre un taux de conversion plus grand que 30% avec deux pas en parallèle. En effet, le taux de conversion maximum admissible par module n'est pas respecté au delà de ce taux de conversion global. Par conséquent, pour ces conditions, et dans l'objectif annoncé d'augmenter le taux de conversion, un pas en parallèle est la meilleure configuration. D'après la Figure V-48 et en considérant les conditions opératoires limites pour un pas en parallèle, le nombre de modules 2540 minimum qui peuvent être mis en place en série pour un taux de conversion de 47% est six.

La Figure V-49 présente la concentration en NaCl dans le perméat en fonction du taux de conversion (le nombre de modules est différent pour chaque taux de conversion selon la Figure V-48). La limite fixée à 0.5 g.L⁻¹ est toujours respectée et il est démontré que la concentration dans le perméat augmente avec le taux de conversion et donc avec le nombre de modules en série. Plus le taux de conversion (et donc plus le nombre de modules en série) augmente, plus la qualité du perméat diminue.

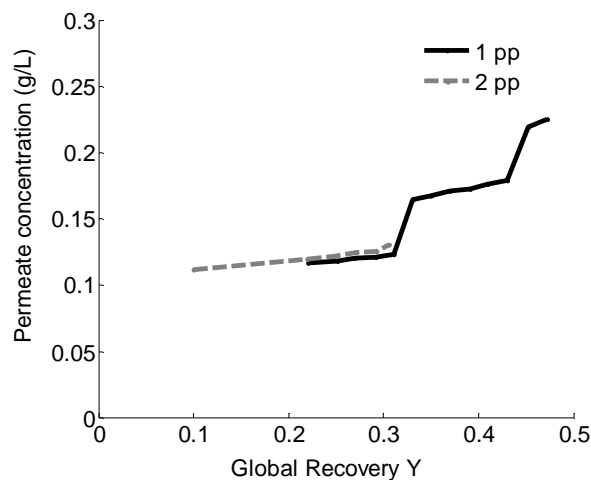


Figure V-49 : Concentration en NaCl dans le perméat en fonction du taux de conversion (modules 2540 $Q_p=5 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$) pour une ou deux passes en parallèle.

La Figure V-50-a présente la pression à appliquer nécessaire pour atteindre le taux de conversion en abscisse. Les pressions appliquées sont comprises entre 40 et 65 bars (inférieures à la pression maximale limite), ce qui est compatible avec les conditions opératoires en OI. La Figure V-50-b présente le débit d'alimentation correspondant. Ce débit d'alimentation décroît logiquement avec le taux de conversion puisque le débit de perméat est constant. Il n'atteint pas la limite maximale de 1380 L.h^{-1} .

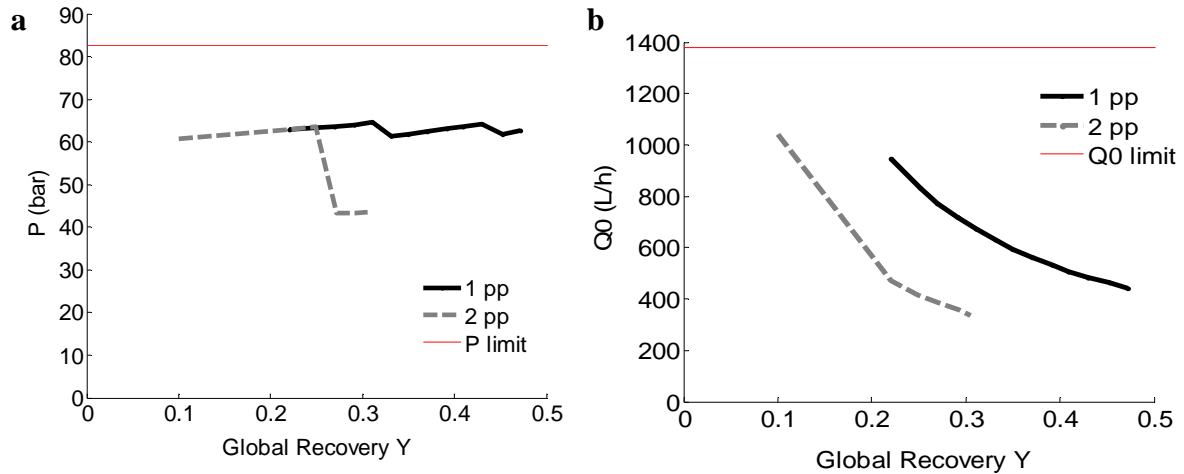


Figure V-50 : (a) Pression appliquée et (b) débit d'alimentation en fonction du taux de conversion (modules $2540 \text{ Q}_p=5 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$) pour une ou deux passes en parallèle.

La Figure V-51 présente la diminution de la puissance consommée par la pompe haute pression lorsque le taux de conversion augmente. Comme cela était prévu, augmenter le taux de conversion, en augmentant le nombre de modules en série (voir Figure V-48), permet de diminuer la consommation énergétique.

Les étapes présentées précédemment permettent de conclure que la meilleure configuration afin d'augmenter le taux de conversion est une configuration à une seule passe en parallèle (Figure V-48). Il est possible dans ce cas d'atteindre des taux de conversion supérieurs à 40% tout en respectant les critères de qualité du perméat (Figure V-49), ainsi qu'en travaillant largement en-dessous des valeurs maximales de pression appliquée et de débit d'alimentation (Figure V-50).

Il convient maintenant de déterminer le nombre exact de modules à placer en série, dans cette configuration à un seul pas en parallèle. Lorsqu'on passe de 5 à 6 modules en série (ce qui correspond, d'après la Figure V-48, à un taux de conversion augmentant de 43% à 45%), la puissance consommée, présentée sur la Figure V-51, décroît de 0,87 kW à 0,79 kW soit une diminution de 8,3%. La pression, quant à elle, varie peu : elle diminue même de 4 % (Figure V-50-a). Dans ce travail, il a été arbitrairement considéré que l'augmentation de coût lié à la mise en place d'un module supplémentaire devait être compensée par une diminution de la puissance consommée d'au moins 5%, ce qui est le cas ici. C'est pourquoi, dans ces conditions, avec un débit de perméat fixe de $5 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$, six modules 2540 en série semblent constituer la meilleure configuration pour minimiser la consommation énergétique en travaillant à un taux de conversion de 47%. Dans ce cas, la consommation énergétique spécifique de la pompe haute pression est donc estimée à environ $3,8 \text{ kWh} \cdot \text{m}^{-3}$.

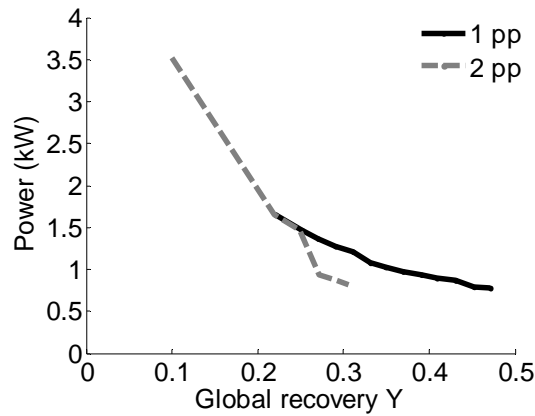


Figure V-51 : Puissance consommée de la pompe haute pression en fonction du taux de conversion (modules 2540 $Q_p=5 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$) pour une ou deux passes en parallèle.

V.3. Choix et dimensionnement des équipements

Un schéma global préliminaire de l'installation de dessalement est proposé sur la Figure V-52.

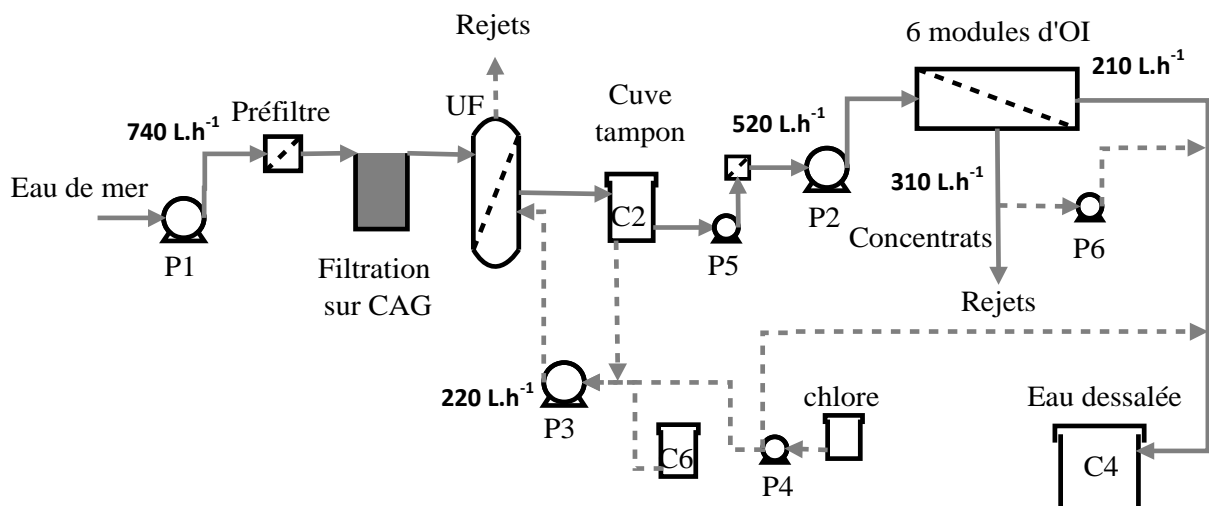


Figure V-52 : Schéma global de l'installation

Les débits principaux qui sont déterminés dans la suite du chapitre y sont précisés. L'eau est puisée directement dans la mer pour l'alimentation de la pompe P1. Une préfiltration sur filtre à disques $55 \mu\text{m}$ (ou 130 ou $200 \mu\text{m}$) permet de protéger le lit de CAG et l'UF. Il est possible de by-passer le filtre CAG. Le module d'UF, à fibres creuses peau interne, fonctionne en mode frontal. Le perméat est ensuite collecté dans une cuve tampon C2. Une partie de ce perméat est utilisée pour les RL de l'UF en passant par la pompe P3. Les eaux de RL de l'UF sont rejetées à la mer. En sortie de la cuve C2, vient l'étape d'OI précédée d'une filtration sur cartouche à $5 \mu\text{m}$ (sécurité). L'eau prétraitée, sortant de la cuve C2, est d'abord montée en pression par la pompe centrifuge P5, avant d'arriver dans la pompe à haute pression volumétrique P2. Six modules d'OI séparent les sels de l'eau en mode tangentiel. Le taux de conversion et la pression sont réglés manuellement avec une vanne en sortie concentrats et le débit de la pompe haute pression. Un limiteur de pression protège le circuit d'une surpression.

Les concentrats sont ensuite directement rejetés dans la mer. Une partie des concentrats peut être réinjectée dans le circuit perméat pour reminéralisation à l'aide d'une pompe doseuse P6 pilotée par la mesure de la conductivité en sortie perméat. Le perméat d'OI de chaque module est récupéré et envoyé vers une cuve de stockage de l'eau dessalée C4. Cette eau peut être chlorée à l'aide de la pompe doseuse de chlore P4 automatisée, également utilisée pour les RL de l'UF chlorés.

Les éventuels lavages chimiques sont gérés par un jeu de vannes manuelles, à partir de la cuve de lavage C6 où sont introduits les réactifs souhaités. La pompe des rétrolavages UF, P3, sera utilisée également à cet effet. Une recirculation à travers la cuve de lavage est prévue (non visible sur le schéma).

Un flowsheet complet sera proposé en fin de chapitre sur la Figure V-66. L'ensemble des références des équipements dimensionnés dans la suite de ce chapitre est répertorié en Annexe 2.

V.3.1. Circuit haute pression d'osmose inverse

V.3.1.1. Modules d'osmose inverse

Le dimensionnement de la partie OI a été réalisé à l'aide du modèle développé dans les paragraphes précédents. Il est rappelé que le débit d'eau dessalée en sortie de l'installation est fixé par le partenaire industriel à $5 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$. Comme il a été démontré dans la partie précédente, la configuration optimale pour travailler à taux de conversion maximal est de 6 modules 2540 en série.

Les modules d'OI choisis sont des modules CSM RE2540-SHN dont les caractéristiques sont rappelées dans le Tableau V-41 (données fabricant):

Tableau V-41 : Caractéristiques de la membrane CSM RE2540-SHN

Caractéristiques fabricant	
Débit de perméat*	$1,9 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$
Taux de rejet en sel*	99,75%
Surface membranaire	$2,2 \text{ m}^2$
Pression maximale de fonctionnement	82,7 bar
Débit maximal d'alimentation	$1,36 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
Débit minimal de concentrat	$0,23 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
Température maximale	45°C
Résistance au pH	$2 < \text{pH} < 11$
Turbidité maximale	1,0 NTU
SDI ₁₅ maximum	5,0
Concentration maximale en chlore	$< 0,1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$
Matériau	polyamide

Les performances notées d'un astérisque (*) ont été obtenues sous 30 minutes de filtration d'une solution à $32,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl à 55 bar avec un taux de conversion de 8% à 25°C et pH 6,5-7,0.

Six modules sont utilisés et insérés dans deux tubes de pression comprenant 3 membranes chacun. Chaque module dispose de 2 sorties perméat. Cette configuration est schématisée sur la Figure V-53. Les tubes de pression sont des Plasticon Tri-osmotex 7025 d'une pression de service de 70 bar, d'une longueur de 1,1 m et des connexions de ¼ " NPT. Afin d'avoir une marge de manœuvre dans le fonctionnement de l'installation, le taux de conversion de l'osmose inverse pour le dimensionnement du reste de l'installation est fixé à 40% (au lieu de 47% du modèle) soit environ $12,5 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ d'eau de mer en entrée ($520 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$).

Un préfiltre à cartouche à $5 \mu\text{m}$ a été installé avant l'OI pour protéger les membranes d'exceptionnels débris particulaires.

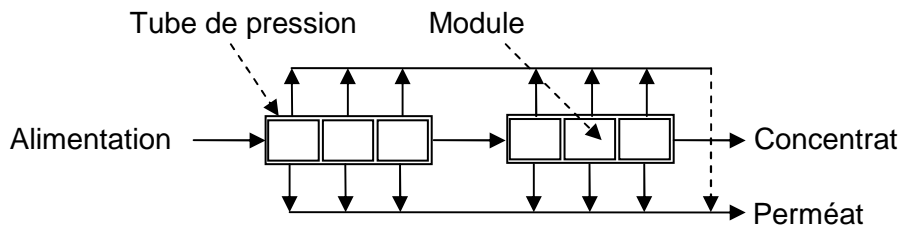


Figure V-53 : Schéma de la configuration adoptée

V.3.1.2. Pompes

Pour obtenir un débit constant, le choix de la pompe haute pression alimentant les modules d'OI s'est porté sur une pompe volumétrique. La pression est réglée manuellement à l'aide d'une vanne située sur la canalisation concentrat. Le débit de refoulement doit être compris entre $400 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ (50% taux de conversion) et $700 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ (30% taux de conversion) et la pression de refoulement entre 0 et 80 bar (les simulations ont donné une pression d'environ 60 bar). De plus, le matériau de la pompe doit résister à l'eau de mer.

La pompe (notée P2 sur la Figure V-52) sélectionnée est une pompe Danfoss APP 0,8 spécifique au dessalement d'eau de mer, constituée en Duplex et Superduplex, des matériaux résistants à l'eau de mer. La pression de refoulement peut être comprise entre 20 et 80 bar. Le débit délivré est compris entre $200 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ et $900 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$ en fonction de la vitesse de rotation contrôlée par un variateur et illustrée sur la Figure V-54 (donnée constructeur). Le moteur a une puissance maximale de 2,2 kW.

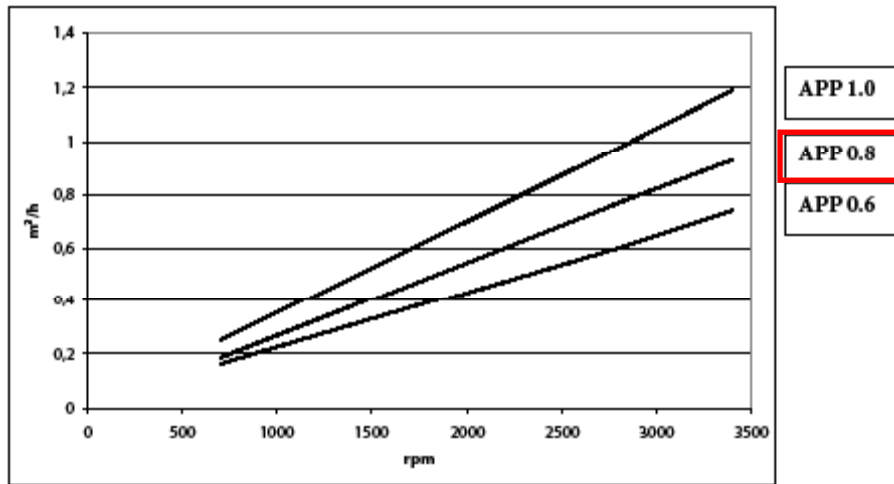


Figure V-54 : Courbe du débit en fonction de la vitesse de rotation de la pompe Danfoss APP 0.8

La pression maximale dans les modules d'OI ne doit pas dépasser 82,7 bar. Par conséquent, une soupape de sécurité a été installée. Tous les éléments en contact avec l'eau de mer sont en Hastelloy (alliage compatible avec l'eau de mer), les joints sont en PTFE. Les vannes manuelles du circuit haute pression VM11, VM14, VM2 (voir flowsheet complet de la Figure V-66) sont des vannes en Duplex de la marque Tecval (Espagne).

La pression minimale à l'aspiration de la pompe Danfoss doit être comprise entre 0,5 et 5 bar, ce qui indique qu'une pompe dite « booster » est nécessaire avant la pompe haute pression. Elle sera installée en sortie de la cuve tampon de perméat d'UF. Une telle pompe doit pouvoir résister à l'eau de mer et maintenir une pression de refoulement entre 0,5 et 5 bar pour un débit compris entre 400 L.h⁻¹ et 700 L.h⁻¹. Une pompe centrifuge à entraînement magnétique avec corps et turbine en polypropylène, axe en céramique d'alumine a été choisie. Elle est de marque Iwaki et de référence MD 70 RZ(M), elle est notée P5. Le moteur est triphasé asynchrone et a une puissance maximale de 0,18 kW. La Figure V-55 présente la courbe de fonctionnement à 50 Hz.

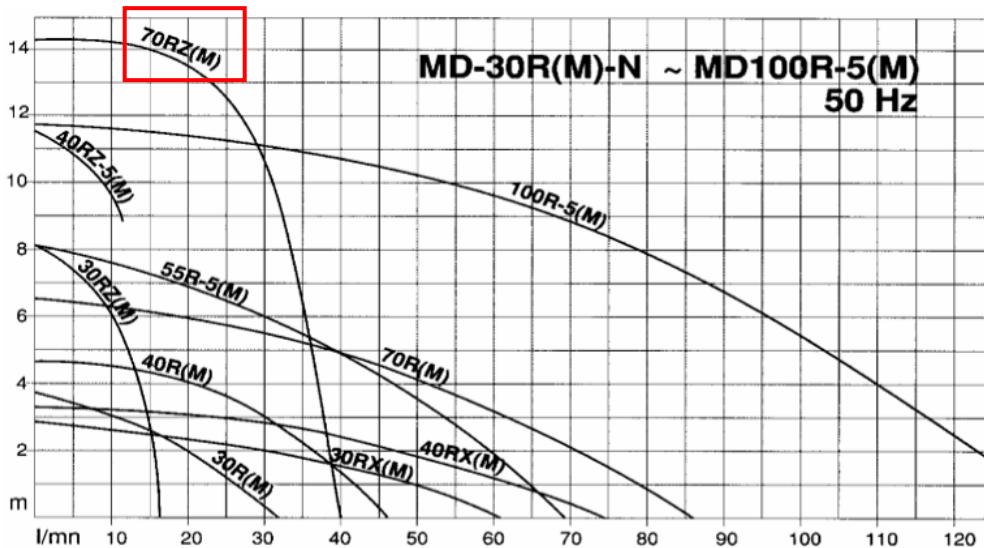


Figure V-55 : Courbe de fonctionnement à 50 Hz des pompes Iwaki MD (tirée du manuel technique Iwaki)

V.3.1.3. *Reminéralisation*

Le perméat d’OI ne contient habituellement pas assez de minéraux nécessaires pour l’utilisation de l’eau dans des usages domestiques. Une reminéralisation est donc souvent indispensable (cf. Annexe I). Par souci de simplicité, et du fait de la non utilisation de produits chimiques dans l’OI, une reminéralisation par les concentrats est alors proposée. Pour ce faire, une partie des concentrats peut être prélevée par une pompe doseuse notée P6, contrôlée par une consigne de conductivité (directement liée à la salinité cf. chapitre II) sur le perméat. La pompe doseuse électromagnétique à membrane Gamma/L est de marque Prominent et de type Gala 1005 dont la courbe de correspondance débit/fréquence est présentée sur la Figure V-56 ci-après.

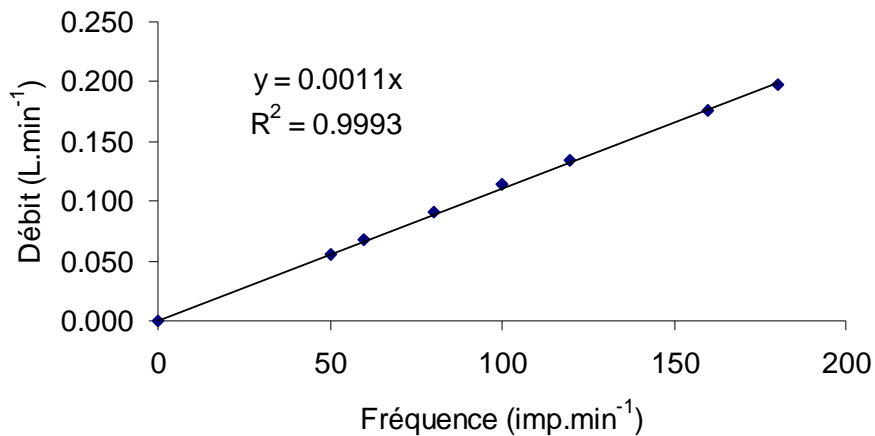


Figure V-56 : Courbe de correspondance débit en fonction de la fréquence (contre pression = P_{atm} , fluide : eau à 23°C)

V.3.2. **Prétraitements**

V.3.2.1. *Ultrafiltration*

Le module d’UF, à fibres creuses, a été fourni par un fournisseur local : Aquasource (Toulouse), qui a également fourni les membranes planes pour les expériences en laboratoire. Le plus petit module proposé est appelé Alteon série 116. Les caractéristiques (données fabricant) sont données dans le Tableau V-42.

Tableau V-42 : Caractéristiques de la membrane et module Aquasource ALTEON série 116

Caractéristiques	
Diamètre interne des fibres	0,80 mm
Diamètre externe des fibres	1,30 mm
Matériau	Polysulfone hydrophile
Taille des pores	0,02 μm
Seuil de coupure	200 kDa
Perméabilité initiale à l'eau	$900 \pm 100 \text{ L.h}^{-1}\text{m}^{-2}\text{.bar}^{-1}$ à 20°C
Résistance au pH	$2 < \text{pH} < 12$
Surface interne de filtration	16 m^2
Température de fonctionnement	$1^\circ\text{C} < T < 35^\circ\text{C}$
Perte de charge maximale	0,49 bar
Pression statique maximale	3,5 bar
PTM maximale en filtration frontale	0,7 bar
PTM maximale en rétrolavage	2,0 bar

Des rétrolavages de ce module doivent être réalisés à intervalles réguliers. Au cours du cycle de RL, les eaux de rétrolavage passent : par la tête haute du module, les deux têtes, et la tête basse du module. Un jeu d'électrovannes est mis en place selon la Figure V-57 afin d'effectuer de façon automatisée les séquences filtration/rétrolavage.

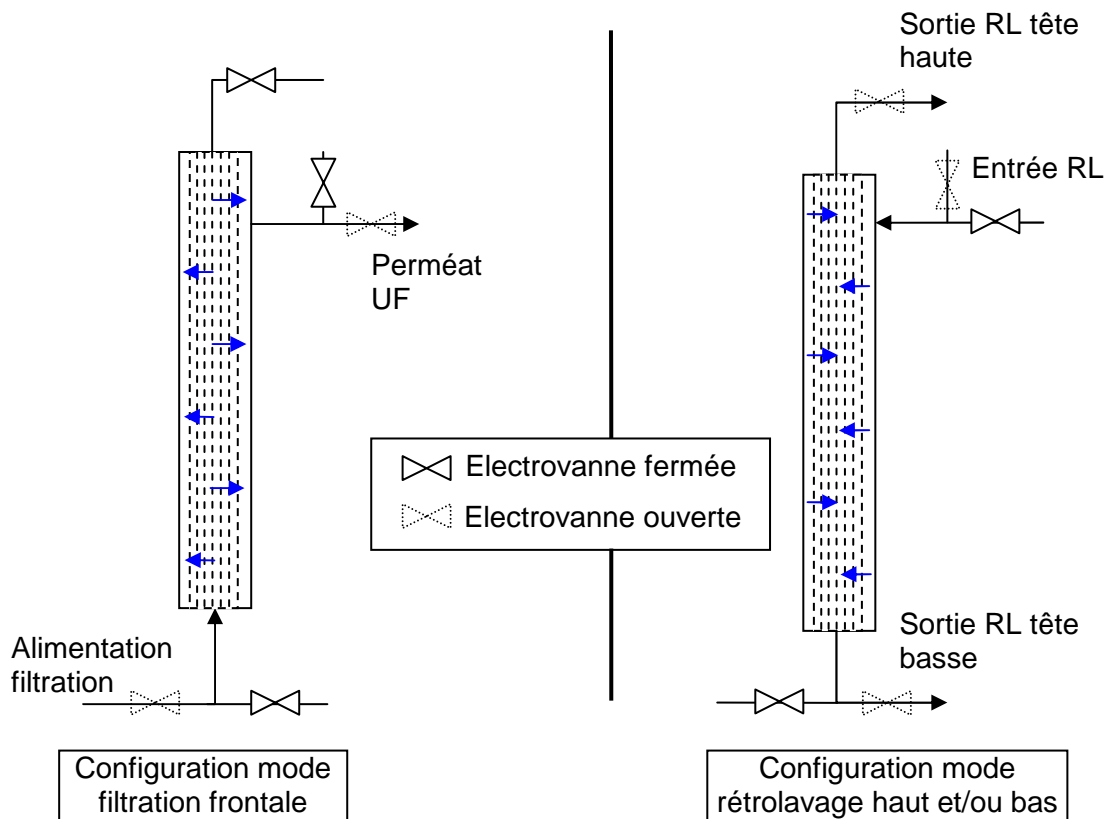


Figure V-57 : Schéma de principe des modes filtration et rétrolavage d'un module fibres creuses d'UF in/out

Afin de réduire les pertes en eau dessalée (et les coûts), l'eau utilisée pour les RL est du perméat d'UF et non celui d'OI. C'est ce qui se fait habituellement dans l'industrie. Néanmoins, les RL avec de l'eau dessalée sont généralement plus efficaces pour éliminer le colmatage d'UF car ils détruisent les liaisons entre les cations bivalents et les matières organiques (Li et al., 2012; Resosudarmo et al., 2013).

Le Tableau V-43 présente les conditions de filtration et de RL utilisées dans des études d'ultrafiltration d'eau de mer en tant que prétraitement avant OI pour différents matériaux membranaires (organiques) et différents types d'eau. Les initiales CEB signifient en anglais Chemical Enhanced Backwash. Il s'agit généralement d'un RL prolongé et amélioré avec du chlore et/ou de la soude.

D'après le Tableau V-43, le flux en RL peut être compris entre 12 et 300 L.h⁻¹.m⁻², en fonction de la qualité d'eau d'alimentation, de la perméabilité des membranes et des conditions opératoires choisies. Pour le module de l'installation, une valeur moyenne d'environ 150 L.h⁻¹.m⁻² correspond à un débit de 2400 L.h⁻¹ et une pression de 2,0 bar maximum (données constructeur). La pompe de RL doit résister à l'eau de mer et pouvoir se déplacer sur une courbe de débit entre 0 et 2400 L.h⁻¹ pour une pression au refoulement entre 0 et 2,0 bar. Une pompe centrifuge notée P3 en inox 316L de référence Lowara BG3 a donc été choisie. Sa courbe de fonctionnement à 50 Hz est donnée sur la Figure V-58 ci-après. Cette même pompe sera utilisée pour le rinçage à l'eau et les lavages chimiques de l'OI.

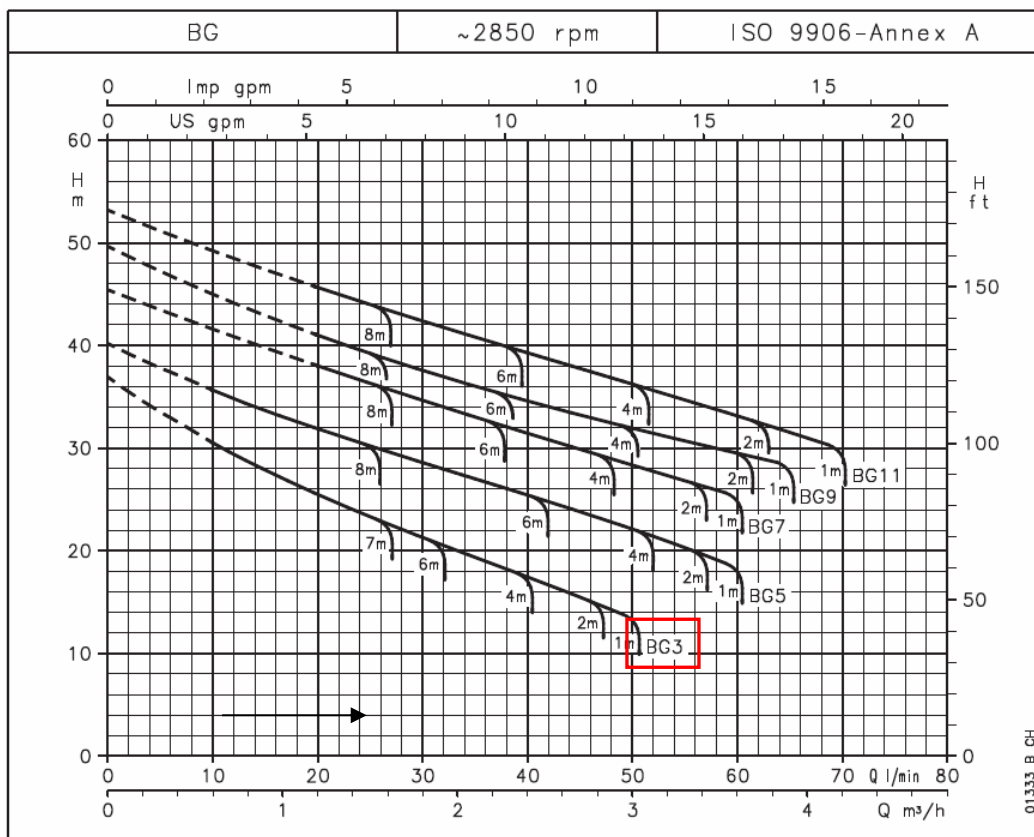


Figure V-58 : Courbe de fonctionnement à 50 Hz des pompes Lowara BG (tirée du manuel technique Lowara)

Tableau V-43 : Conditions de filtration et de RL de membranes d'UF utilisées en tant que prétraitement d'eau de mer à l'échelle pilote (PVDF : Polyfluorure de vinylidène, PES : polyethersulfone, PS : polysulfone, AC : acétate de cellulose, PVP : polyvinylpyrrolidone, PAN : polyacrylonitrile)

Auteurs	Type d'eau de mer	Matériau UF – seuil de coupure	Surface UF (m ²)	Durée de filtration (min)	Durée de RL (s)	[Chlore] des RL	Flux de RL (L.h ⁻¹ .m ⁻²)
Teuler et al., 1999	Méditerranée, Espagne	Cellulose 100 kDa	7.2	60	-	5 ppm	-
Van Hoof et al., 1999	Golfe Persique, Bahreïn	PES/PVP 0.02 µm	22	-	-	-	-
Glueckstern et al., 2002	Mer Rouge et Méditerranée	150 kDa	25	15-30	60	20 ppm	-
Brehant et al., 2002	Méditerranée, Espagne	Cellulose 100 kDa	55	30	-	5 ppm	-
Teng et al., 2003	Mer de Chine, Singapour	PES 0.01 µm	15	30-90	-	1 ppm	-
Pervov et al., 2003	Mer Caspienne, Russie	AC ou PS 50-100 kDa	8.2	20-60	10-60	5-20 ppm	-
Chua et al., 2003	Mer de Chine, Singapour	PES 100 kDa	15-16	20-90	-	1 ppm	-
Pearce et al., 2004	Mer Rouge, Emirats Arabes U.	PES 0.02 µm	30	15-60	30-60	20-50 ppm	300-340
Halpern et al., 2005	Océan Pacifique, Etats-Unis	-	-	60 30	- 60-90	CEB 30 ppm	-
Zhang et al., 2006	Mer de Chine Orientale, Chine	PVDF 80-120 kDa	35	15-60	30-60	Max 2000 ppm	100-200
Lorain et al., 2007	Méditerranée, France	0.01 µm	18	40-45	60	oui	-
Bu-Rashid et Czolkoss, 2007	Golfe Persique, Bahreïn	PES 100-150 kDa	270	17-20	-	CEB 50 ppm	-
Xu et al., 2007	Mer Jaune, Chine	PAN 50 kDa	30	60	60	non	70-85
Xu et al., 2008	Mer Jaune, Chine	PES/PVP 150 kDa	40	25	40	CEB 76	200-250
		PVDF 100 kDa	52	25	50	CEB 5.5	105-115
Jezowska et al., 2009	Mer Ligure, Italie	PES	30	30	30-70	CEB 20-	120-200
		-	40	30	50-70	100 ppm	150-200
Zeng et al., 2009	Mer de Chine Orientale, Chine	PVDF 80-120 kDa	33	30-45	60-90	Max 20 ppm	100-120
Xu et Gao, 2010	Mer Jaune, Chine	PES 80-100 kDa	11	-	-	-	-
Xu et al., 2012	Mer Jaune, Chine	PES 80-100kDa	11	-	-	-	-
		PES 20-30 kDa	10	-	-	-	-
Al-Sarkal et Arafat, 2013	Golfe Persique, Emirats Arabes U.	PES/PVP Pentair X-flow modules	227 480	45	45	CEB 200 ppm	12
Dionisio-Ruiz et al., 2014	Méditerranée, Espagne	PS 20 kDa	389	30	30	CEB 100 ppm	31

Entre l'UF et l'OI, une cuve tampon est indispensable pour avoir de l'eau disponible pour les RL et assurer une alimentation en continu de la pompe haute pression pour l'OI. D'après le Tableau V-43, les durées de filtration ($t_{filtration}$) d'eau de mer sont comprises entre 15 et 90 min, en fonction de la membrane et de la qualité d'eau en entrée. Les durées de RL (t_{RL}) sont comprises entre 10 et 90 s. Pour un RL fonctionnant pendant 90 s à $150 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, un volume minimum de 60 L est nécessaire par RL (V_{RL}). Les RL imposent donc un débit d'alimentation de l'UF plus grand que celui d'alimentation de l'OI. Ce débit Q_{UF} est calculé selon l'Équation II-45

$$Q_{UF} (\text{L.j}^{-1}) = Q_{entréeOI} + \frac{V_{RL} \times \text{nombre RL}}{\text{jour}} \text{ avec } \frac{\text{nombre RL}}{\text{jour}} = \frac{\text{nombre cycle}}{\text{jour}} = \frac{24\text{h} \times 60\text{min}}{t_{filtration} + t_{RL}} \quad \text{Équation II-45}$$

Le temps de filtration est pris à 15 minutes, le nombre de RL par jour s'élève alors à environ 88. Le volume d'eau supplémentaire nécessaire pour les RL avec les hypothèses précédentes est d'environ 5280 L par jour, ce qui impose un débit d'alimentation de l'UF nécessaire d'environ 740 L.h^{-1} .

Un volume tampon correspondant à environ 2h de fonctionnement de l'OI après arrêt éventuel de l'UF soit 1000 L, est proposé pour la cuve tampon C2 (voir Figure V-52).

Ces RL sont la plupart du temps chlorés. Pour cela, il a été installé une pompe doseuse électromagnétique à membrane notée P4 de référence Prominent, Gamma/L type Gala 0413 dont la courbe de correspondance débit/fréquence est présentée sur la Figure V-56. Cette pompe doseuse prélève la solution de chlore dans une cuve de volume 60 L. Elle dispose donc d'une autonomie d'environ 10 jours pour une concentration dans la cuve de 500 mg.L^{-1} et des RL à 2 mg.L^{-1} pendant une durée deux fois inférieure à celle des RL afin de garantir un rinçage de la membrane avant la reprise de la filtration. En effet, les membranes d'OI ne sont pas résistantes au chlore. Cette pompe est aussi utilisée pour chlorer la cuve d'eau dessalée si besoin.

V.3.2.2. *Lit de charbon actif*

L'intérêt de coupler un lit de CAG avant l'UF a été discuté dans les chapitres I, III et IV. Les expériences en laboratoire ont permis de déterminer le charbon actif adéquat pour l'application visée (cf. chapitre III et IV : Carbsorb 40). La colonne a fonctionné avec un temps de contact en fût vide compris entre 15 et 20 min, soit une vitesse d'environ 4 m.h^{-1} . Pour des eaux de mer à fort potentiel de colmatage i.e. à fortes concentrations en matières organiques et/ou SDI élevés, des vitesses inférieures à 10 m.h^{-1} sont conseillées dans les filtres sur média (Prihasto et al., 2009). Mitrouli et al. (2008, 2009) ont démontré qu'une plus faible vitesse (5 m.h^{-1}) dans des filtres à anthracite a permis un plus grand abattement de matières organiques dissoutes qu'à des grandes vitesses (10 ou 15 m.h^{-1}). Dans des filtres à CAG à l'échelle laboratoire, la vitesse de filtration (entre 5 et 15 m.h^{-1}) n'a pas semblé avoir de grande influence sur l'efficacité des filtres (Naidu et al., 2013).

Le débit d'alimentation correspond à celui en entrée d'UF (cf. paragraphe V.3.2.1 : 740 L.h^{-1}) ce qui correspond à un volume de média filtrant compris entre 185 et 250 L (pour des temps de contact entre 15 et 20 min). Le fabricant Pentair a fabriqué sur mesure un filtre « pressurisé » cylindrique d'environ 1,65 m de hauteur et 0,47 m de diamètre en matériau composite (pression maximale 10 bar), pouvant contenir 252 L de média avec 10% de gravier.

Les filtres « pressurisés » sont préconisés par opposition aux filtres par gravité pour les petites et moyennes installations (Voutchkov, 2010). Le schéma de principe de fonctionnement du filtre est présenté sur la Figure V-59.

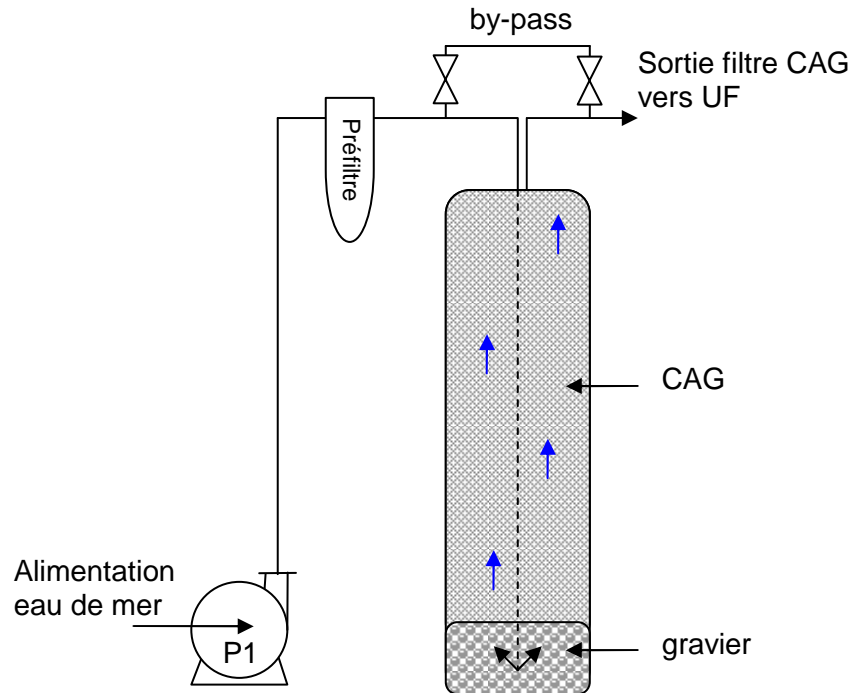


Figure V-59 : Schéma de principe du filtre à CAG

Le by-pass situé en haut du filtre permet de court-circuiter cette étape de filtration. Cette possibilité sera utilisée afin de comparer l'impact du prétraitement combiné CAG+UF à celui de l'UF seule. Un préfiltre à disques à seuil de filtration modifiable : $55 \mu\text{m}$, $130 \mu\text{m}$ ou $200 \mu\text{m}$, a été ajouté en amont pour éviter le colmatage trop rapide du filtre à CAG.

La pompe d'alimentation de l'installation, notée P1, est une pompe volumétrique pouvant fonctionner à un débit de 740 L.h^{-1} ($12,3 \text{ L.min}^{-1}$) et résister à une pression de refoulement égale à la somme des pertes de charge du circuit aval. La PTM maximale de l'UF est de 0,7 bar et la perte de charge minimale à vaincre pour arriver au filtre CAG correspond à la hauteur du filtre de 1,65 mCE, soit environ 0,165 bar. La perte de charge liée au passage dans le lit de CAG propre sans colmatage peut être estimée avec la loi intégrée d'Ergun (valable pour un fluide incompressible et un milieu poreux homogène) présentée par l'Équation II-46.

$$\frac{\Delta P_{CAG}}{H} = \frac{150\mu_f v(1-\varepsilon)^2}{(\phi_s d_p)^2 \varepsilon^3} + 1,75 \frac{\rho_f v^2(1-\varepsilon)}{\phi_s d_p \varepsilon^3} \quad \text{Équation II-46}$$

Avec :

- ϵ porosité du lit (inter-grains) estimée à 0,4
- Φ_s facteur de sphéricité estimé à 1
- H longueur du lit (m)
- μ_f viscosité du fluide-eau de mer à 20°C (Pa.s)
- u vitesse linéaire en fût vide ($m.s^{-1}$)
- ρ_f masse volumique du fluide-eau de mer à 20°C ($kg.m^{-3}$)
- d_p diamètre du grain estimé à 1 mm (voir caractéristique des charbons, Chapitre II).

Le calcul donne $\Delta P = 0,015$ bar.

Les pertes de charge liées aux canalisations et aux longueurs droites peuvent être négligées dans ce cas. La pression au refoulement sera donc au maximum d'environ 0,9 bar ($0,7+0,165+0,015$) sans colmatage du filtre CAG. La pompe P1 sera une pompe en aspiration, l'eau à pomper étant située sous la pompe, une hauteur d'aspiration d'au moins 2 m est prise en compte.

La pompe choisie est une pompe à anneau liquide (technique qui confère à la pompe une importante capacité d'aspiration). Elle est volumétrique à un étage et auto-amorçante. Elle est constituée de bronze (matériau relativement compatible avec l'eau de mer) de référence Liverani EP 25 MF avec un moteur de 0,45 kW. Sa courbe de fonctionnement est donnée sur la Figure V-60.

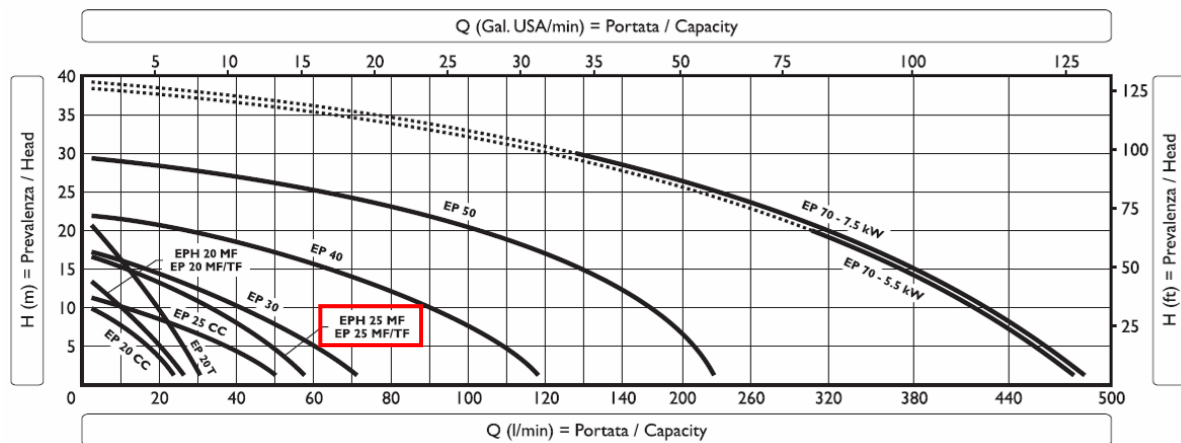


Figure V-60 : Courbe de fonctionnement à 50 Hz des pompes Liverani EP (tirée du manuel technique Liverani)

V.3.3. Lavages chimiques des membranes

Pour effectuer les lavages chimiques des membranes d'UF ou d'OI, une cuve notée C6 de 60 L est mise en place (cf. Figure V-52) pour stocker les solutions chimiques de nettoyage préparées par l'opérateur. Ce volume a été choisi en prenant en compte le volume du système tuyauterie + modules à nettoyer. La pompe utilisée pour les lavages chimiques est la même que pour les RL de l'UF : P3. Un préfiltre à disques 55 μm de sécurité est installé en sortie de cuve (cf. Figure V-52). Un circuit de recirculation du produit chimique dans la cuve est prévu. Les lavages chimiques consisteront en un lavage basique et/ou acide, précédé et suivi par des rinçages à l'eau claire.

V.3.4. Cuves

Les cuves sont fournies par la société Astro (Italie). Elles sont fermées, de forme cylindrique, en polyéthylène et équipées de siphons pour effectuer leur vidange ainsi que de différents raccords de sortie.

V.3.5. Capteurs de mesure

L'instrumentation de l'installation est indispensable pour suivre l'évolution des paramètres de fonctionnement et permettre l'automatisation des procédés. Les propriétés du fluide considérées comme importantes à suivre ont été les suivantes :

- la température ;
- le pH ;
- et la conductivité.

Les points de mesure de ces paramètres sont représentés sur le flowsheet complet de la Figure V-66. Des capteurs de pression, de niveau des cuves et des débitmètres sont aussi placés en différents points de l'installation (cf. Figure V-66)

V.3.6. Prélèvements

Des prélèvements sont possibles dans chaque cuve et dans certaines parties du circuit hydraulique par des robinets (R) qui sont les suivants (voir Figure V-66) :

- pour l'alimentation après préfiltre : par R1 en by-passant le lit de CAG ;
- après le lit CAG : par R1 si l'eau passe par le lit ;
- après l'UF : par la sortie de l'UF avant la cuve de perméat UF ;
- perméat OI : par R3 ;
- concentrat OI : par R4 ;
- prélèvement de la cuve d'eau dessalée : par la vanne de sortie de cuve située à l'intérieur du container.

V.3.7. Diamètre des canalisations

Le diamètre des canalisations est déterminé en fonction de la vitesse moyenne du fluide. Une vitesse trop grande génère une perte de charge trop importante, rend la conduite bruyante et engendre un surcoût d'exploitation (énergie et pompage). A l'inverse, une vitesse trop faible permet éventuellement aux particules en suspension dans le fluide de sédimenter, et impose également un diamètre de canalisation plus grand, ce qui peut augmenter le coût des conduites à l'achat et à la pose. On considère en pratique qu'une vitesse moyenne dans les canalisations entre 1 et 1,5 m.s⁻¹ est un bon compromis (Bonnin, 1983).

Pour toutes les canalisations qui ne sont pas soumises aux fortes pressions, le matériau PVC a été choisi pour sa résistance à l'eau de mer et son faible coût. Les diamètres existants de canalisations PVC sont présentés dans le Tableau V-44. Pour les canalisations en haute pression (après la pompe haute pression P2 jusqu'aux concentrats OI), un tuyau flexible résistant à l'eau de mer (thermoplastique par exemple) et à une pression d'au moins 80 bar est indispensable.

Tableau V-44 : Correspondance des dénominations de diamètre de canalisation

DN	Pouces	PVC Øint	PVC Øext
8	¼ "	-	-
15	½ "	15	20
20	¾ "	19,4	25
25	1 "	27,2	32
32	1 ¼ "	34	40

Le diamètre des canalisations de la partie basse pression donne 24 mm (prétraitements et circuit de rétrolavage et lavage) en considérant la vitesse de $1,5 \text{ m.s}^{-1}$ pour un débit de 40 L.min^{-1} (débit maximal en RL). Un diamètre PVC 32 ext (27,2 mm intérieur) a donc été choisi. Ce diamètre correspond aussi aux raccords de refoulement (1") des pompes P1 et P3. Les raccords du module d'UF sont en $1 \frac{1}{4}$ ", ce qui a imposé d'installer des réductions.

Le diamètre des canalisations de la partie haute pression est imposé par les raccords des modules d'osmose inverse en $\frac{1}{4}$ ", soit environ un diamètre de 13 mm intérieur. Ce diamètre impose une vitesse de fluide en entrée d'OI d'environ $1,1 \text{ m.s}^{-1}$ et en sortie concentrats d'environ $0,7 \text{ m.s}^{-1}$ pour un taux de conversion de 40%.

Les raccords des modules d'OI pour les 12 sorties perméat sont aussi en $\frac{1}{4}$ ". Il a donc été choisi le plus petit diamètre de conduite PVC en PVC 20 ext. La vitesse de fluide est alors d'environ $0,3 \text{ m.s}^{-1}$ dans la canalisation générale de perméat (qui regroupe les 12 sorties). Cette valeur est très faible mais ne posera, a priori, pas de problème car il n'y aura pas de particules.

Le diamètre des canalisations avant et après la pompe booster P5 a été imposé par le diamètre des raccords $\frac{3}{4}$ " proposés sur la pompe soit PVC 25 ext. Ce diamètre correspond à une vitesse de fluide d'environ $0,5 \text{ m.s}^{-1}$.

Les tuyaux autour des pompes doseuses ont été fournis avec les pompes doseuses : il s'agit de tuyaux PTFE 8x5 mm.

V.3.8. Alimentation électrique

Tous les équipements de la partie électrique ont été fournis par l'entreprise partenaire du projet. La puissance électrique nécessaire pour l'ensemble de l'installation est estimée à 3 kW. Un onduleur 6 kVa a été installé pour réguler l'arrivée du courant électrique et éviter les microcoupures du secteur avant installation des panneaux PV. L'autonomie en cas de coupure est d'environ 15 min.

V.4. Description du container et flowsheet

La Figure V-61 résume l'ensemble des trois procédés successifs de l'installation, avec la photo des équipements du container :

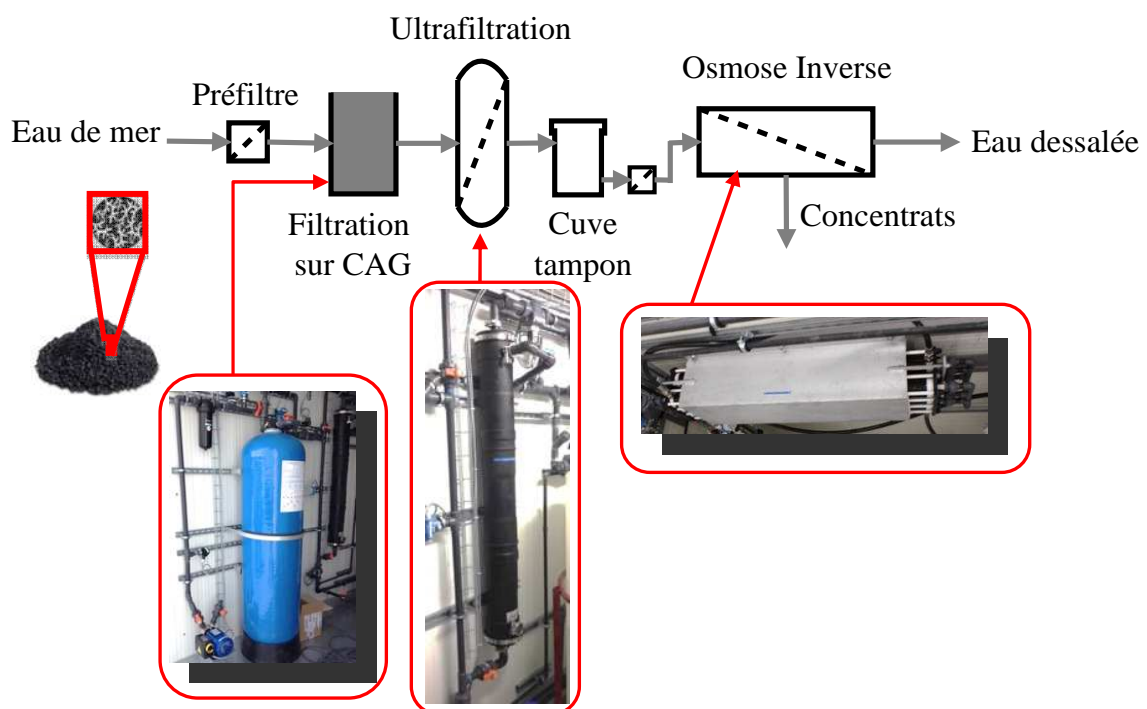


Figure V-61 : Schéma de principe de l'installation

Les Figure V-62 et Figure V-63 montrent les photos de l'extérieur et une partie de l'intérieur du container.

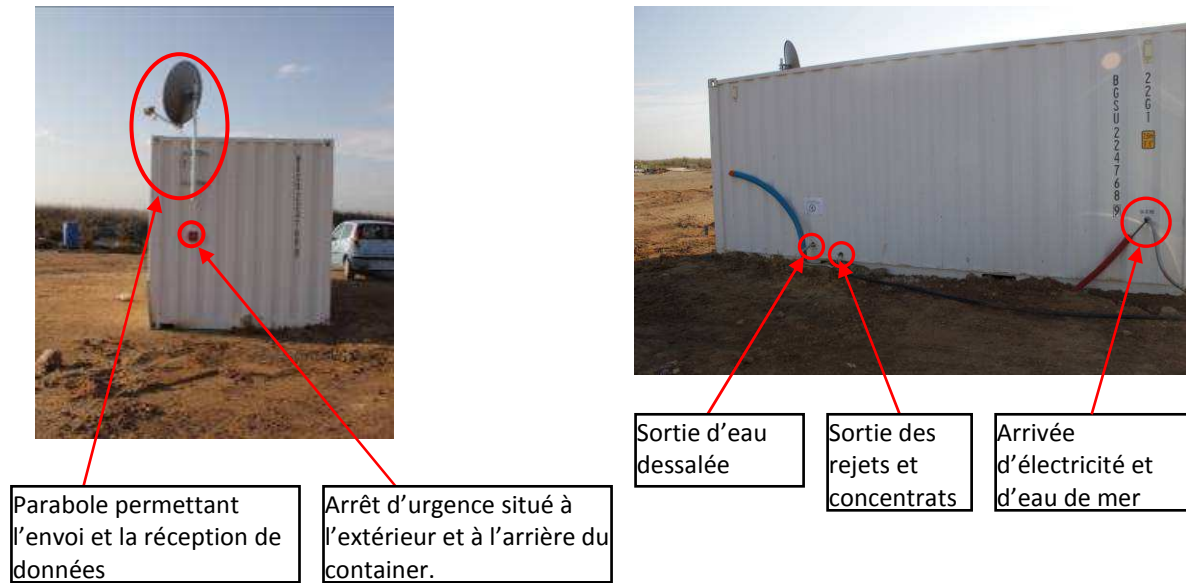


Figure V-62 : Photo de l'arrière et d'une façade latérale du container

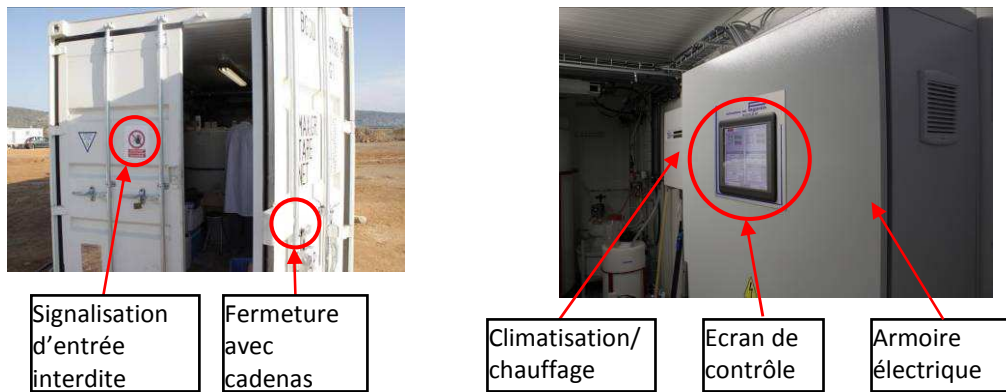


Figure V-63 : Photo de la porte d'entrée et de l'intérieur du container (armoire électrique)

La Figure V-64 présente l'intérieur du container avec les principaux éléments.

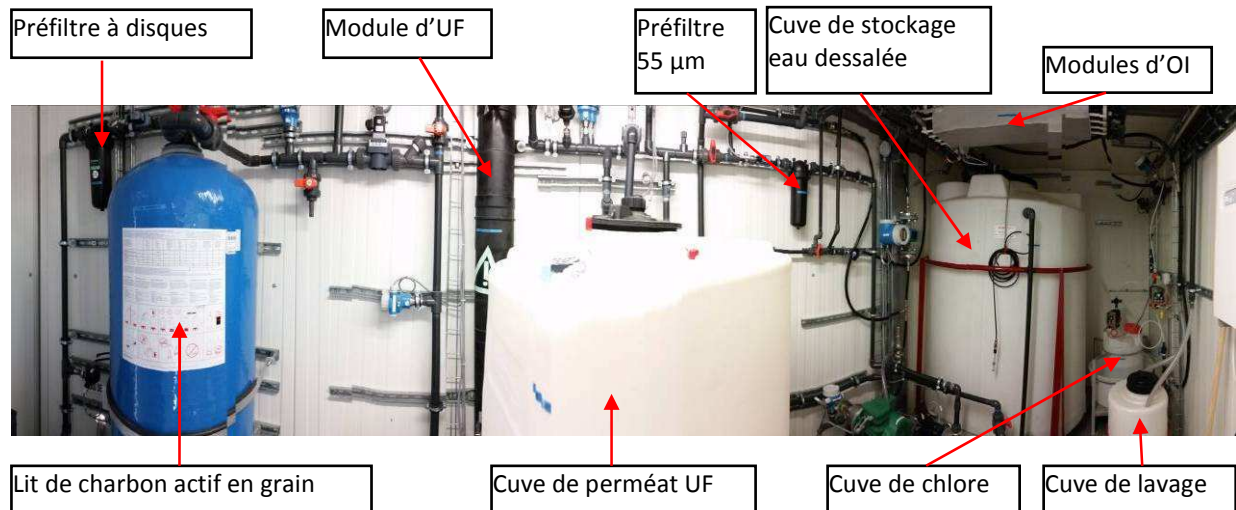


Figure V-64 : Photo de l'installation et identification des principaux éléments

La Figure V-66 représente le flowsheet de l'installation complet avec les différents équipements décrits dans les parties précédentes.

V.5. Automatisation et enregistrement des données

L'automatisme du procédé a été sous-traité à la société Paganin (Castres). Il consiste à gérer la mise en marche et l'arrêt des pompes, à réguler les débits ainsi qu'à faire fonctionner les différents cycles de filtration et de rétrolavage de l'UF. Il permet aussi de gérer les sécurités et les arrêts d'urgence. La Figure V-65 présente quelques exemples d'écran de contrôle de l'automate. Un manuel d'utilisation avec toutes les fonctionnalités et les sécurités a été rédigé et transmis au partenaire industriel.

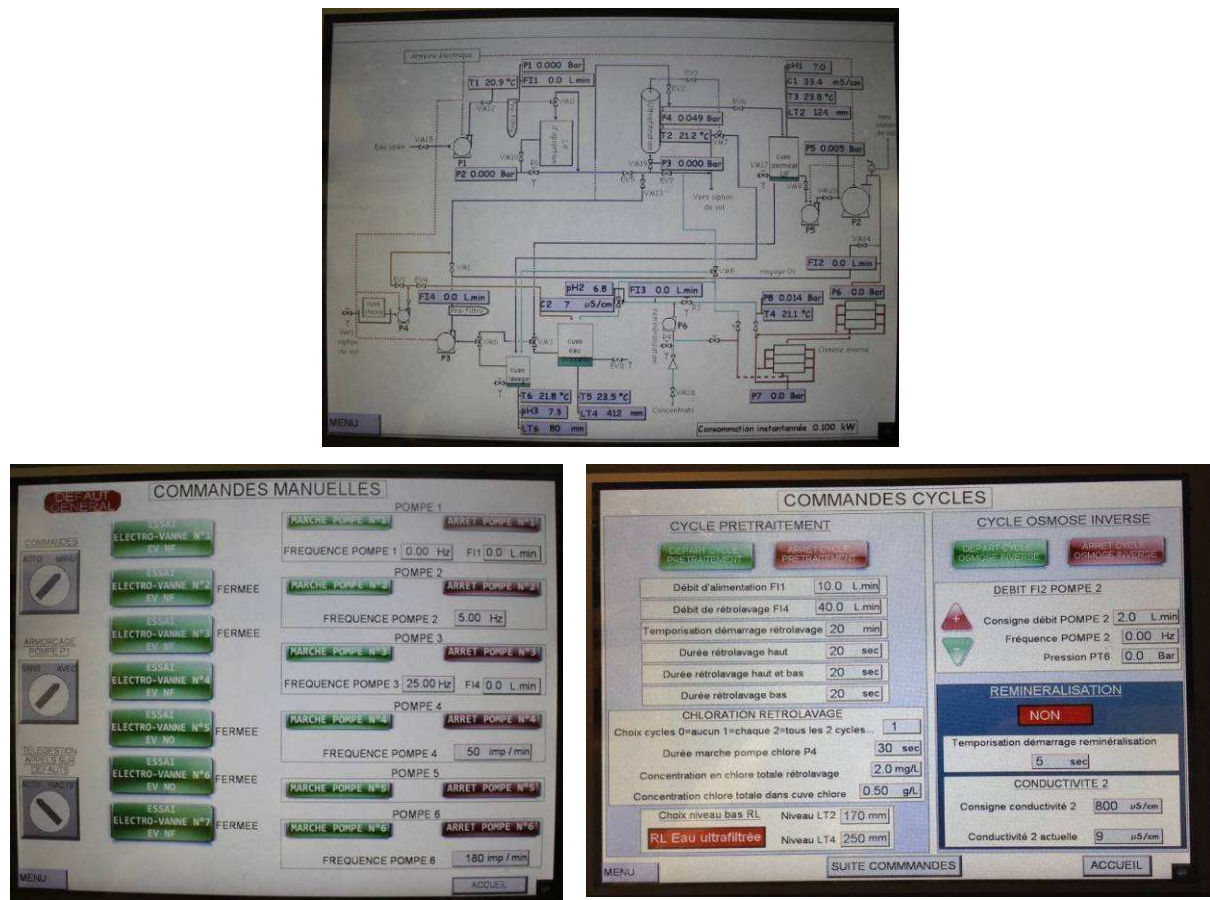


Figure V-65 : Exemples d'écrans de contrôle permettant la gestion de l'automate

L'automatisme a été réalisé à partir de commandes littérales transmises au sous-traitant. Exemple de commande littérale transmise au sous-traitant, passage du mode filtration au mode rétrolavage de l'UF :

Déclencher RL à fréquence fixe (choisie par utilisateur) ou quand (PT3 - PT4) > 0,7 bar :

- Arrêt P1
- Ouvrir EV3 (EV7 NF)
- Fermer EV6
- Fermer EV5

- Ouvrir EV2
- Démarrer P3
- Ouvrir EV7 (EV3 NF) après durée du RL haut finie
- Fermer EV3 après durée du RL haut et bas finie
- Chloration* : Démarrer P4 pendant durée fixée par utilisateur et ouvrir EV1
- Réguler débit FI4 (avec variateur)
- Reprise de la filtration UF :*
- Arrêt P3
- Fermer EV7 après durée RL bas finie
- Ouvrir EV6
- Fermer EV2
- Ouvrir EV5
- Démarrer P1

Le contrôle à distance de l'automate est possible en accédant à l'écran de contrôle via VNC Viewer (sur ordinateur ou smartphone). L'enregistrement des données s'effectue dans un serveur accessible en local ou en externe. Les données sont effacées sur ce serveur quand la mémoire est pleine et elles sont envoyées via la parabole sur le serveur de maintenance du partenaire industriel : Hyséo. Sur ce serveur Internet, les données sont visualisables et convertissables en tableur Excel pour permettre leur traitement.

V.6. Déroulement des travaux et des études

Les travaux d'assemblage de l'installation ont été réalisés près de Castres (81). L'étanchéité et le bon fonctionnement de l'automate ont été testés à l'eau du réseau à cet endroit. Ces étapes ont duré 7 mois. Le container a ensuite été transporté près de la mer à Salses-le-Château (66) sur le site d'un élevage de poissons de mer : « les Poissons du Soleil ». L'eau d'alimentation de l'élevage provient, par le biais de canaux, de l'étang de Leucate directement relié à la Mer Méditerranée. Les raccordements au réseau électrique ainsi que ceux aux canaux d'arrivée d'eau et de rejets à la mer ont été réalisés, puis les premiers essais se sont déroulés. Une longue série d'essais, de changements et d'ajustements de petits équipements ont été nécessaires avant de pouvoir exploiter complètement l'installation. La mise en place des panneaux photovoltaïques n'a alors pas pu être faite pendant la durée du projet. Il convient également de préciser que l'installation a été dimensionnée avant de connaître l'implantation du site et donc avant de connaître la qualité de l'eau en matière de salinité et de concentration en matières organiques.

Les essais ont pour objectif d'étudier l'efficacité du prétraitement prévu : filtre CAG et UF avant OI à fort taux de conversion sur une installation semi-industrielle. Le comportement du filtre CAG vis-à-vis de la qualité des eaux et des pertes de charge a été analysé. L'optimisation du fonctionnement de l'UF (PTM, périodes de filtration, de rétrolavage) a été réalisée. Le comportement de l'OI (pertes de charge, taux de rejet, taux de conversion) et de son colmatage avec ces prétraitements a été étudié avec attention. Des expériences sur le moyen terme (environ deux mois de fonctionnement) ont été réalisées pour confirmer la pertinence des choix réalisés. La qualité de l'eau à chaque étape de l'installation a été analysée. Toutes ces études font l'objet du chapitre suivant.

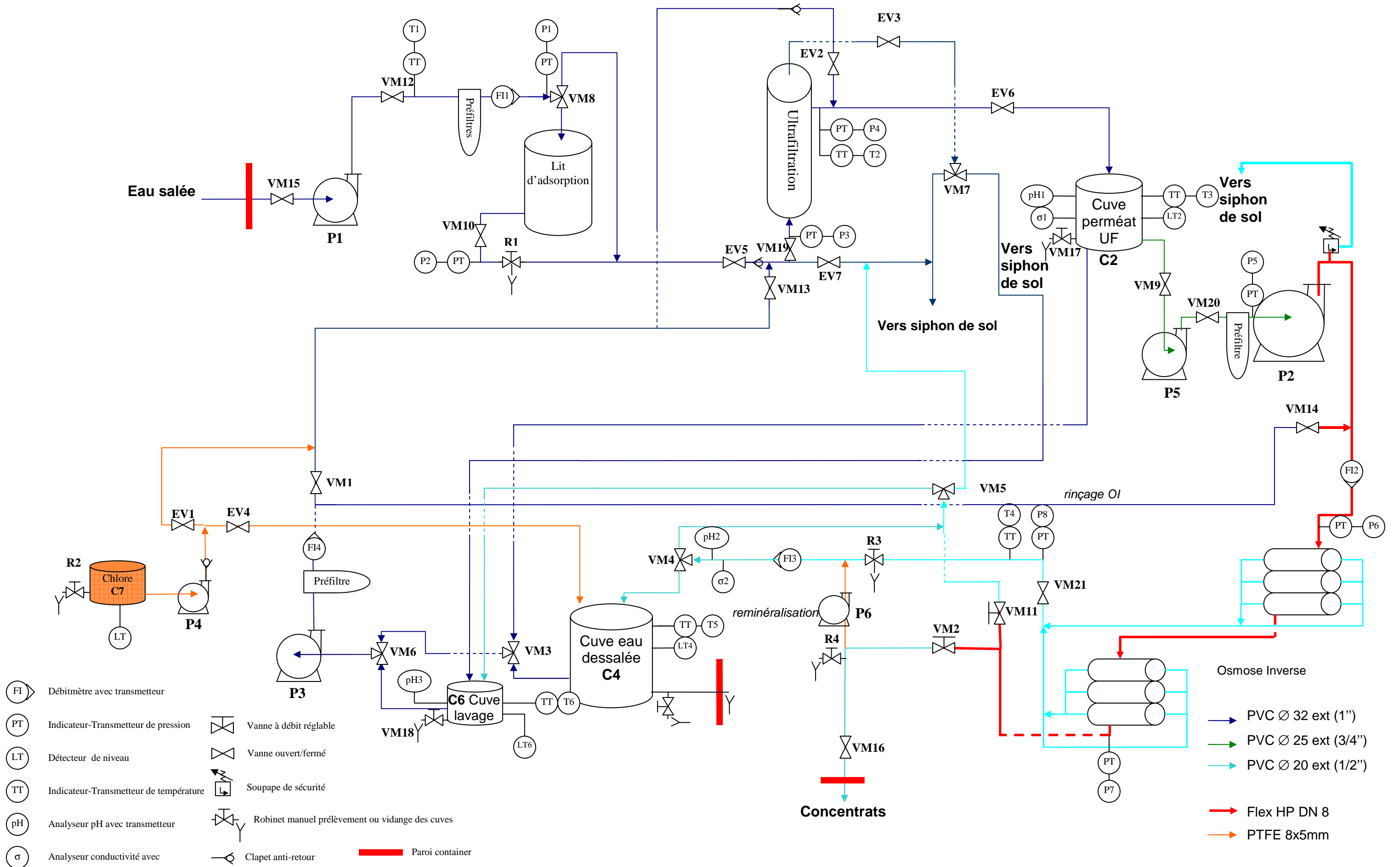


Figure V-66 : Flowsheet de l'installation

Chapitre VI :

**Etude des performances d'une
installation de dessalement d'eau de
mer semi-industrielle par OI prétraitée
par le couplage CAG + UF**

VI. Etude des performances d'une installation de dessalement d'eau de mer semi-industrielle par OI prétraitée par le couplage CAG + UF

Le choix de la configuration des modules d'OI dans le chapitre V a été fait en maximisant le taux de conversion. Le chapitre V a aussi permis de dimensionner le reste de l'installation intensifiée de dessalement par OI prétraitée par le couplage d'un filtre CAG suivi par une UF. Cette installation a été réalisée, mise en place sur site, et a fonctionné pendant environ 2 mois avec de l'eau de mer réelle fortement concentrée en matières organiques dissoutes (MODs), sans aucun nettoyage chimique. La spécificité du site et la qualité de l'eau d'alimentation associée sont présentées dans le Chapitre II.

Ce chapitre va présenter l'ensemble des résultats obtenus avec l'installation semi-industrielle en matière de réduction des MODs dans l'eau de mer, de prévention du colmatage de l'UF et de l'influence du prétraitement sur les performances de l'OI. Un schéma simplifié de la filière complète est proposé sur la Figure VI-67. L'installation d'OI a été alimentée en eau de mer réelle en continu sur 48 jours cumulés de fonctionnement. Les trois premiers jours de fonctionnement cumulés ont correspondu au mois d'octobre et novembre 2014. Les jours suivants ont correspondu aux mois d'avril à juillet 2015. Entre novembre 2014 et avril 2015, des problèmes techniques empêchant le bon fonctionnement de l'installation ont été résolus. Quelques arrêts de l'installation ont eu lieu entre les mois d'avril et juillet 2015 pour diverses raisons techniques et de sécurité. L'objectif principal de ce chapitre est d'évaluer l'efficacité du prétraitement CAG+UF pour ce qui est de la réduction des particules, colloïdes, microorganismes et surtout MODs, mais également en ce qui concerne la stabilité des performances des 6 modules d'OI. L'intérêt du filtre CAG sera étudié en matière de qualité de l'eau lors de son fonctionnement couplé à l'UF, puis lors du fonctionnement de l'UF seule, ce qui a été pratiqué dans les derniers jours. Les questions principales auxquelles ce chapitre répondra sont les suivantes :

- La filière de prétraitement composée du filtre CAG suivi par UF permet-elle d'éviter le colmatage, y compris biologique, de l'OI ?
- Dans quelle mesure les concentrations en MOD et en bactéries sont-elles réduites grâce à ces procédés de prétraitement ? Quelles sont les conséquences sur les performances de ces procédés ?
- Quelles sont les améliorations à apporter pour un éventuel développement commercial ?

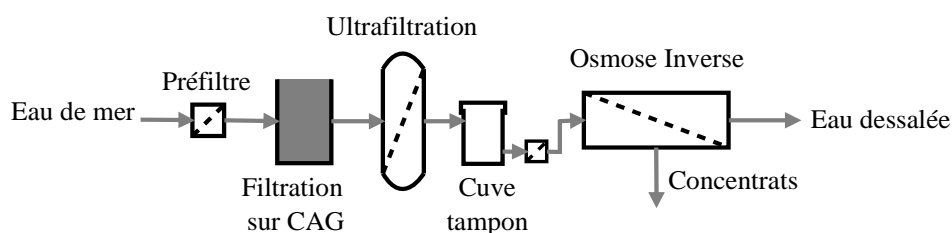


Figure VI-67 : Filière de dessalement étudiée dans cette thèse

Ainsi, le premier paragraphe répondra à la première question en présentant les performances de l'OI prétraitée par le couplage CAG+UF en matière de polarisation de concentration, taux de rejet en sel, consommation énergétique, taux de conversion, perte de charge longitudinale côté concentrat, flux et qualité de perméat. Le deuxième paragraphe s'intéressera au prétraitement, à l'étude du préfiltre, du couplage filtre CAG+UF puis de l'UF seule. Dans ce paragraphe, l'étude des performances de chaque procédé au cours du temps ainsi que de leur influence sur la qualité de l'eau sera mise en avant. Enfin, le dernier paragraphe permettra de répondre à la troisième question en faisant un bilan des consommations en produits chimiques pour terminer sur des propositions d'amélioration de l'installation pour un éventuel développement commercial.

VI.1. Performances de l'OI

VI.1.1. Taux de conversion et flux

Un des paramètres importants de cette étude est le taux de conversion qui a été calculé selon l'Équation VI-47.

$$Y = \frac{Q_{p(OI)SW(T,C)}}{Q_{0(OI)}} \quad \text{Équation VI-47}$$

Avec :

- $Q_{p(OI)SW(T,C)}$ Débit de perméat réel à la température T et la concentration en sels C mesurées en ligne
- $Q_{0(OI)}$ Débit d'alimentation de l'OI mesuré en ligne et fixé par une consigne à une valeur constante, indépendant de la température et de la concentration en sel.

Au démarrage initial et à chaque redémarrage après un arrêt technique, un taux de conversion a été choisi afin d'obtenir de débit de perméat d'OI désiré en fixant le débit d'alimentation de l'OI et le degré d'ouverture de la vanne haute pression sur le circuit concentrats. En effet, pour un débit d'alimentation constant (consigne), une température et une concentration en sels constantes (et donc une pression osmotique constante), le degré d'ouverture de la vanne haute pression impose une pression appliquée qui génère un débit de perméat à travers la membrane. Le taux de conversion a été augmenté progressivement pendant la période de l'étude en augmentant le débit de perméat jusqu'à la valeur prévue lors du dimensionnement en ajustant le degré d'ouverture de la vanne pour augmenter la pression appliquée, à température et concentration en sels constantes. Les différentes périodes à paramètres fixes initiaux sont présentées dans le Tableau VI-45.

Tableau VI-45 : Périodes à paramètres fixes initiaux

Périodes	Jours	$Q_p (m^3 \cdot j^{-1})$	Taux de conversion
1	0-3	3	35%
2	3-11	4,3	40%
3	11-19	5	45%
4	19-21	5	60%
5	21-48	5	50%

Dérivée de l'Équation VI-47, l'Équation VI-48 montre la dépendance du taux de conversion vis-à-vis de la concentration en sel et de la température, en faisant l'hypothèse que le perméat est à pression atmosphérique et que la loi de Van't Hoff est applicable pour calculer la pression osmotique.

$$Y = \frac{S_{OI} \times A_{0(T)} \left(P_0 - \frac{\Delta P}{2} - \Delta \pi_{(T,C)} \right)}{Q_{0(OI)}} = \frac{S_{OI} \times \left(P_0 - \frac{\Delta P}{2} - (\overline{C}_m - \overline{C}_p) \times R \times T \times i \right)}{\mu_T \times R_m \times Q_{0(OI)}} \quad \text{Équation VI-48}$$

Avec :

$A_{0(T)}$	Perméabilité des membranes d'OI à l'eau pure à la température T
S_{OI}	Surface membranaire OI totale
P_0	Pression appliquée relative mesurée en ligne
ΔP	Pertes de charge linéaires côté concentrat
$\Delta \pi_{(T,C)}$	Différence de pression osmotique de part et d'autre des membranes calculée par la loi de Van't Hoff
C_m	Concentration moyenne en sels à la surface des membranes
C_p	Concentration moyenne en sels dans le perméat
R	Constante des gaz parfaits ($8.3145 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
i	Coefficient de Van't Hoff égal au nombre d'ions dissociés considérés à 2 (Na^+ et Cl^-)
μ_T	Viscosité de l'eau pure à la température
R_m	Résistance des membranes d'OI
$Q_{0(OI)}$	Débit d'alimentation de l'OI mesuré en ligne et fixé par une consigne à une valeur constante, indépendant de la température et de la concentration en sel.

Par conséquent, le taux de conversion est dépendant des variations de température et de concentration en sels au cours des jours et des saisons. La Figure VI-68 présente par exemple les variations de conductivité de l'eau de mer au cours de l'étude dans la cuve tampon avant OI (mesures obtenues en ligne). La conductivité a varié entre $21 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ et $51 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ avec une moyenne de $40,2 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ soit une salinité moyenne en équivalent NaCl (cf. Chapitre II) de $23,5 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$.

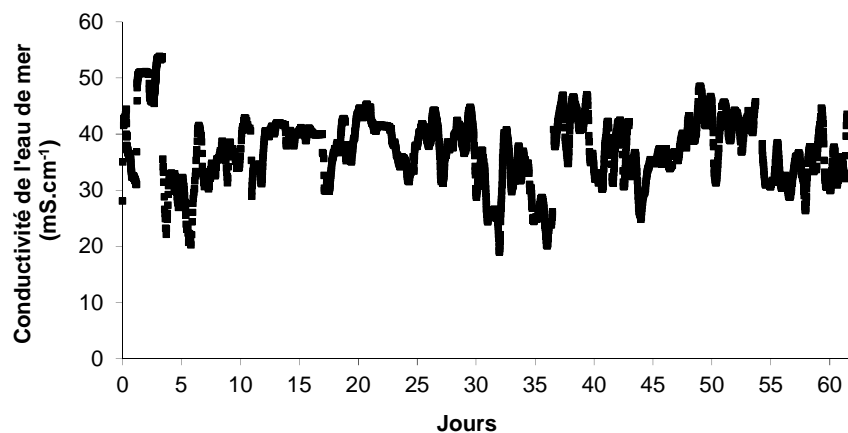


Figure VI-68 : Variations de la conductivité de l'eau de mer au cours de l'étude

En ce qui concerne les variations de température, elles ont fluctué entre 15 et 35°C sur toute la durée de l'étude.

La Figure VI-69 présente les variations du taux de conversion et du flux de perméat en fonction du temps pour les cinq périodes de conditions initiales fixes du Tableau VI-45. L'absence de valeurs entre les jours 5 et 10 s'explique par le fait que le débit de perméat était en dessous de la limite minimale de lecture du débitmètre empêchant l'enregistrement des données. L'installation a été dimensionnée pour une production de perméat de $5 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$, soit un flux de perméat de $15,1 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$. Cette production a été atteinte à partir de la période n°3 après une augmentation progressive pendant les périodes n°1 et 2. En effet, le taux de conversion a été augmenté progressivement. La Figure VI-70 montre les variations du taux de conversion et du flux de perméat obtenus au jour 42 en fonction des heures de fonctionnement. Les variations de la température du perméat et de la concentration en sels de l'alimentation sont aussi présentées pour illustrer leur effet sur les variations du taux de conversion selon l'Équation VI-48. Une augmentation de la concentration en sels de l'alimentation implique une augmentation de la pression osmotique de l'eau de mer et donc une réduction du flux de perméat réduisant alors le taux de conversion pour un débit d'alimentation fixe, et vice versa. Une augmentation de la température de l'eau diminue sa viscosité dynamique augmentant alors le flux de perméat et donc le taux de conversion, et vice versa. Pendant ce jour 42, il semble que les variations de température et de salinité soient liées mais ce n'est pas nécessairement le cas pour tous les jours.

Comme montré sur la Figure VI-69, pendant les 19 premiers jours de fonctionnement, le taux de conversion a été compris entre 27% et 55% (périodes n° 1,2 et 3), puis une augmentation a été voulue à 60% (période n°4) et finalement entre 30% et 70% jusqu'à la fin de l'étude (période n°5). La valeur moyenne (période n°4 et 5) était alors de 53%.

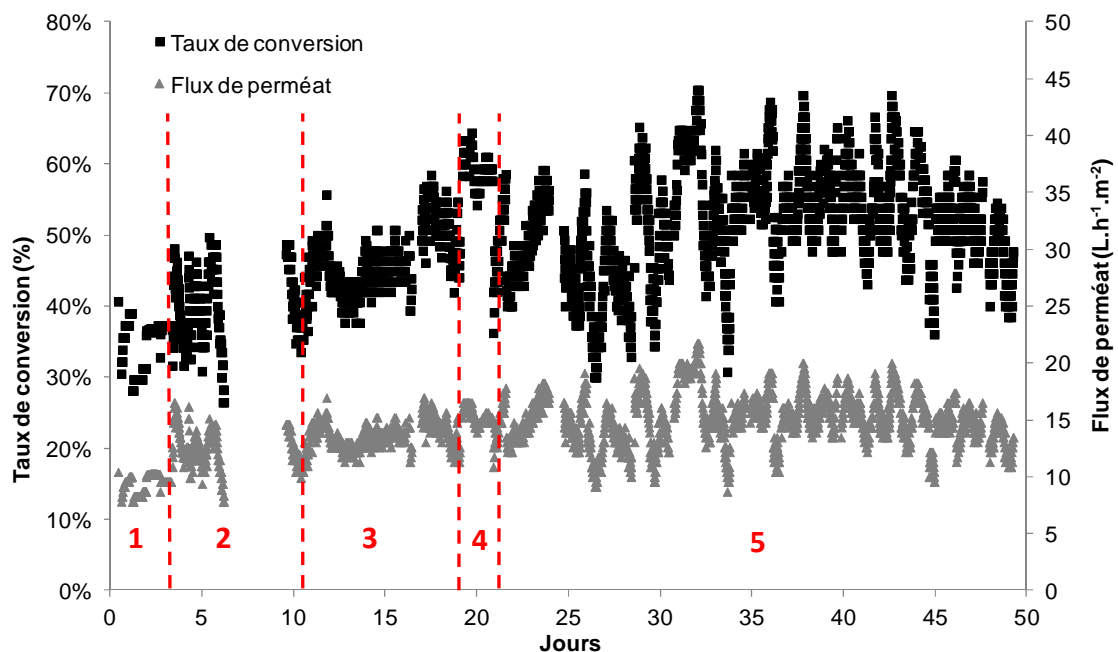


Figure VI-69 : Variations du taux de conversion et du flux de perméat au cours de l'étude

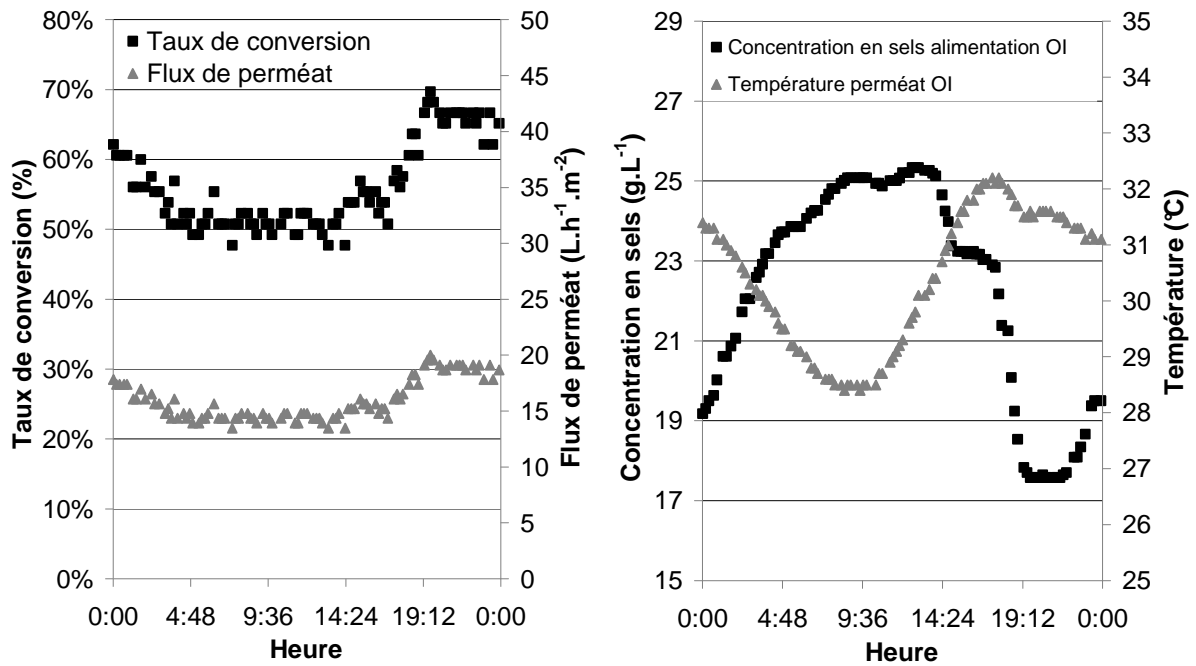


Figure VI-70 : Exemple de variations du taux de conversion, du flux de perméat, de la concentration en sels et de la température au jour 42

Ceci représente des taux de conversion relativement élevés par rapport à ceux couramment utilisés dans l'industrie, compris généralement entre 35% et 50% maximum (IDA, 2014 ; 2015). En plus de la réduction de la consommation énergétique, l'avantage de travailler à fort taux de conversion est de réduire les volumes de concentrats à rejeter. Cependant, le risque principal est la formation possible de tartre sur les membranes car les concentrations en sels au voisinage de la membrane sont plus élevées et risquent d'atteindre la sursaturation.

Les variations du taux de conversion au cours du temps ont parfois engendré des conditions de fonctionnement au-delà des limites préconisées par le fabricant d'OI en matière de taux de conversion maximal par module (ou flux de perméat maximal par module) et de débit de concentrat minimal (pour les derniers modules).

En effet, le taux de conversion maximal qui peut être obtenu en respectant les limites du fabricant pour un flux de perméat de 15 L.h⁻¹.m⁻², une salinité moyenne de 22,2 g.kg⁻¹ NaCl et une température moyenne de 25°C est d'environ 48%. Au delà, ni la préconisation du débit minimal de concentrat sortant du dernier module (230 L.h⁻¹), ni celle du taux de conversion maximal par module de 13% ne sont respectées.

Dans les quelques publications disponibles sur des installations d'OI prétraitées par UF, les taux de conversion rencontrés présentent des valeurs assez variables. Pour une eau de mer de 48,7 mS.cm⁻¹ soit 29 g.kg⁻¹ NaCl (selon la courbe d'étalonnage du Chapitre II), Brehant et al. (2002) ont fonctionné à des taux de conversion entre 30% et 40% et des flux de perméat entre 13 et 20 L.h⁻¹.m⁻².

Pearce et al. (2004) ont reporté les performances de 3 études de cas. La première, dans le Golfe du Mexique avec une eau de mer à 15-28 g.L⁻¹ TDS et une forte concentration en matières

organiques a fonctionné 3 mois, sans nettoyage chimique, à 65% de taux de conversion pour un flux de 20 L.h⁻¹.m⁻². La deuxième, dans la Mer Rouge avec une eau à 42 g.L⁻¹ TDS a fonctionné 6 mois, sans nettoyage chimique, à 55% de taux de conversion et pour un flux de 19 L.h⁻¹.m⁻². Enfin la troisième, dans la Mer Méditerranée avec une eau à 40,5 g.L⁻¹ TDS a aussi fonctionné 6 mois sans nettoyage chimique, à 50% de conversion pour un flux de 15-19 L.h⁻¹.m⁻². Le premier de ces cas est celui qui se rapproche le plus de ce travail : une eau de salinité moindre (proche de celle de cette étude) mais une forte concentration en matières organiques (c'est le cas aussi de cette étude), a permis de fonctionner à haut taux de conversion (65% au lieu de 50% pour les autres cas) mais la durée de fonctionnement sans nettoyage chimique est alors plus faible que dans les autres études (3 mois au lieu de 6).

VI.1.2. Consommation énergétique

Il a été considéré dans ces travaux que la consommation en énergie provenait uniquement des pompes P1, P2, P3 et P4 des Figure V-52 ou Figure V-65. La consommation énergétique de la pompe doseuse de chlore a été négligée. Il a été fait l'hypothèse que la consommation énergétique de la pompe P1 pouvait être divisée en deux : une partie pour le lit de CAG et une partie pour l'UF. La consommation de la pompe P2 a été attribuée aux rétrolavages de l'UF durant en moyenne 90 s toutes les 17,5 min à un débit de 40 L.min⁻¹ et une PTM en rétrolavage de 0,2 bar. La pompe P3 est la pompe booster qui garantissait une pression moyenne de 1,4 bar à la pompe haute pression P4. Les puissances énergétiques de chaque étape de procédé ont donc été estimées selon les équations suivantes :

$$\dot{W}_{CAG} = \frac{\Delta P_{CAG} \times Q_{CAG}}{\eta_{P1}} \times \frac{t_{filtration}}{t_{total}} \quad \text{Équation VI-49}$$

$$\dot{W}_{UF} = \frac{P_{UF0} \times Q_{UF}}{\eta_{P1}} \times \frac{t_{filtration}}{t_{total}} + \frac{P_{RL} \times Q_{RL}}{\eta_{P2}} \times \frac{t_{RL}}{t_{total}} \quad \text{Équation VI-50}$$

$$\dot{W}_{OI} = \frac{P_{booster} \times Q_{OI}}{\eta_{P3}} + \frac{(P_0 - P_{booster}) \times Q_{OI}}{\eta_{P4}} \quad \text{Équation VI-51}$$

Avec:

- ΔP_{CAG} Pertes de charge dans le lit de CAG
- P_{UF0} Pression relative en entrée de l'UF
- P_{RL} PTM en rétrolavage de l'UF
- $P_{booster}$ Pression relative au refoulement de la pompe booster
- P_0 Pression relative appliquée de l'OI

- Q Débit d'alimentation de chaque opération unitaire
 η Rendement des pompes estimé à 0,9
 $t_{\text{filtration}}$ Durée de filtration
 t_{RL} Durée de RL

L'énergie spécifique de l'installation peut alors être calculée selon l'Équation VI-52.

$$SEC = \frac{\dot{W}_{\text{pompes}} \times t_{\text{util}}}{Q_p} \quad \text{Équation VI-52}$$

Avec:

- SEC Consommation énergétique spécifique (*Specific Energy Consumption* en anglais)
 W_{pompes} Puissances énergétiques des pompes
 t_{util} Temps d'utilisation
 Q_p Débit de perméat d'OI

L'estimation des puissances électriques moyennes consommées par les pompes sur toute la période de fonctionnement est donnée dans le Tableau VI-46. Le tableau montre que dans ce cas, la puissance nécessaire pour l'OI contribue pour 98,8 % de la puissance totale.

Tableau VI-46 : Puissances consommées moyennes de chaque opération unitaire

Opération unitaire	Lit CAG	UF	OI	Total
Puissance consommée (W)	3,8	4,0	629,6	637,4

L'un des intérêts majeurs de travailler à des taux de conversion élevés est de pouvoir réduire les consommations énergétiques de l'installation. L'énergie spécifique consommée, correspondant à l'énergie consommée par m³ d'eau produite et qui a été calculée uniquement en considérant les pompes P3 et P4, est présentée sur la Figure VI-71.

A faibles taux de conversion pendant les premiers jours, les consommations énergétiques spécifiques ont été très élevées (au dessus de 10 kWh.m⁻³). Elles ont ensuite été réduites progressivement avec l'augmentation du taux de conversion. La consommation énergétique spécifique moyenne de la filière OI sur les 48 jours de fonctionnement s'est élevée à 6,9 kWh.m⁻³. Des consommations en dessous de 4 kWh.m⁻³ ont été obtenues à des taux de conversion d'environ 70% aux 32^{ème} et 44^{ème} jours par exemple.

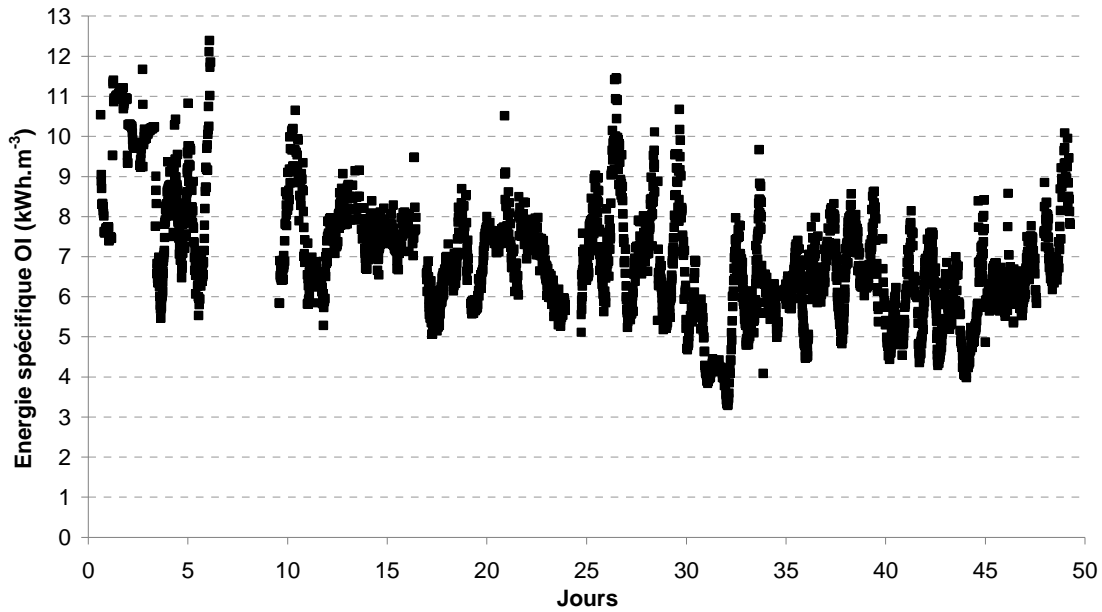


Figure VI-71 : Variations de la consommation énergétique spécifique de l'OI au cours de l'étude

L'un des enjeux premiers du développement de l'installation de dessalement était de pouvoir l'alimenter par énergie photovoltaïque (PV). Le dimensionnement a alors été étudié en lien avec ce critère, en minimisant la consommation énergétique (cf. Chapitre V) pour réduire la surface de panneaux PV à installer. Le déroulement du projet n'a pas permis d'installer les panneaux PV. L'étude du bon fonctionnement de la filière eau alimentée par énergie PV n'a donc pas pu être réalisée. Cependant, d'autres chercheurs ont déjà prouvé le bien-fondé de ce couplage ainsi que le fonctionnement opérationnel d'installations d'OI alimentées par énergie PV (cf. Chapitre I).

Pour des petites installations de dessalement d'eau de mer (moins de 20 m³.j⁻¹ d'eau produite) alimentées par énergie PV, les consommations énergétiques spécifiques obtenues dans ces travaux sont cohérentes, même si des consommations moindres, entre 2 et 5 kWh.m⁻³, ont été atteintes grâce à l'utilisation de récupérateurs d'énergie mais avec des taux de conversion inférieurs à 35% et des prétraitements sommaires (cf. Chapitre I).

Comme spécifié dans le Chapitre V, l'utilisation de batteries est préférable pour garantir une alimentation en continu de la filière de dessalement dans la mesure où des arrêts répétés provoqués par l'intermittence de l'énergie solaire pourraient détériorer les modules d'OI. Par conséquent, d'après notre partenaire industriel, avec ces consommations énergétiques et en considérant un ensoleillement de 8h par jour et un stockage par batteries, la surface de panneaux PV nécessaires serait d'environ 40 m² dans des zones particulièrement ensoleillées (voir tableau V-1).

VI.1.3. Facteur de polarisation de concentration

Habituellement dans le domaine de l'OI, la mesure du débit de perméat normalisé est préconisée pour détecter un éventuel colmatage des membranes. Cependant dans cette étude, ni le

taux de conversion, ni la salinité, ni le débit d'alimentation (même si fixé pour une période donnée) n'est resté constant sur toute la période de l'étude.

Il a plutôt été fait le choix de calculer le ratio entre le débit réel de perméat d'OI et le débit de perméat théorique d'OI avec de l'eau pure. Ce ratio permet d'évaluer une perte globale de flux générée par la polarisation de concentration et un éventuel colmatage de la membrane. Il a été calculé selon l'Équation VI-53 en considérant que le perméat était à pression atmosphérique et que la pression osmotique n'était pas dépendante de la température.

$$\frac{Q_{p(OI)SW(20^{\circ}C)}}{Q_{p(OI)0(20^{\circ}C)}} = \frac{Q_{p(OI)SW(T)} \times \frac{\mu_T}{\mu_{20^{\circ}C}}}{A_{0(20^{\circ}C)} \times S_{OI} \times \left(P_0 - \frac{\Delta P}{2} \right)} \quad \text{Équation VI-53}$$

Avec :

$A_{0(20^{\circ}C)}$	Perméabilité des membranes d'OI à l'eau pure à 20°C égale à 0,92 L.h ⁻¹ .m ² .bar ⁻¹
$Q_{p(OI)SW(20^{\circ}C)}$	Débit de perméat d'OI à 20°C
$Q_{p(OI)SW(T)}$	Débit de perméat d'OI reel à le temperature T mesuré en ligne
$Q_{p(OI)0(20^{\circ}C)}$	Débit de perméat d'OI théorique à l'eau pure à 20°C
S_{OI}	Surface membranaire OI totale
P_0	Pression relative appliquée totale mesurée en ligne
ΔP	Pertes de charge longitudinales côté concentrat
μ_T	Viscosité de l'eau pure à la température T

Afin de distinguer si la perte de flux évaluée par le ratio des débits est attribuée à la polarisation de concentration ou au colmatage, le facteur de polarisation de concentration a été calculé selon l'Équation VI-54. Il traduit l'augmentation de la concentration en sels au voisinage de la membrane au cours de la filtration.

$$\gamma = \frac{\overline{C}_m}{\left(\frac{C_0 + C_c}{2} \right)} \quad \text{Équation VI-54}$$

La concentration moyenne en sels au voisinage de la membrane a été estimée selon l'Équation VI-55.

$$\overline{C}_m = \frac{\left(\frac{Q_{p(OI)SW(T)} \times \mu_T}{A_{020^{\circ}C} \times \mu_{20^{\circ}C} \times S_{OI}} + P_0 - \frac{\Delta P}{2} + i \times \overline{C}_p \times R \times T \right)}{i \times R \times T} \quad \text{Équation VI-55}$$

Avec :

$A_{0(20^{\circ}C)}$	Perméabilité des membranes d'OI à l'eau pure à 20°C égale à 0,92 L.h ⁻¹ .m ² .bar ⁻¹
$Q_{p(OI)SW(T)}$	Débit de perméat d'OI reel à le temperature T mesuré en ligne
S_{OI}	Surface membranaire OI totale
P_0	Pression relative appliquée totale mesurée en ligne
ΔP	Pertes de charge longitudinales côté concentrat

μ_T	Viscosité de l'eau pure à la température T
C_p	Concentration moyenne en sels dans le perméat
R	Constante des gaz parfaits ($8.3145 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
i	Coefficient de Van't Hoff égal au nombre d'ions dissociés considérés à 2 (Na^+ et Cl^-)

La Figure VI-72 permet la comparaison entre le facteur de polarisation de concentration et le ratio des débits de perméat d'OI au cours de l'étude. Il a été observé que les variations de ces deux paramètres étaient les mêmes puisque les deux courbes sont superposables. Ceci signifie que la perte de flux est principalement due à la concentration en sels de l'eau de mer et à la polarisation de concentration à la surface de la membrane et non au colmatage. Par conséquent, il peut être déduit que la perméabilité des membranes d'OI est restée constante pendant toute la période de l'étude. La polarisation de concentration est contrôlée par la concentration en sels de l'alimentation et par la vitesse tangentielle dans les modules d'OI. Une plus grande vitesse pourrait réduire le facteur de polarisation (en augmentant la turbulence) mais engendrait une énergie nécessaire plus grande.

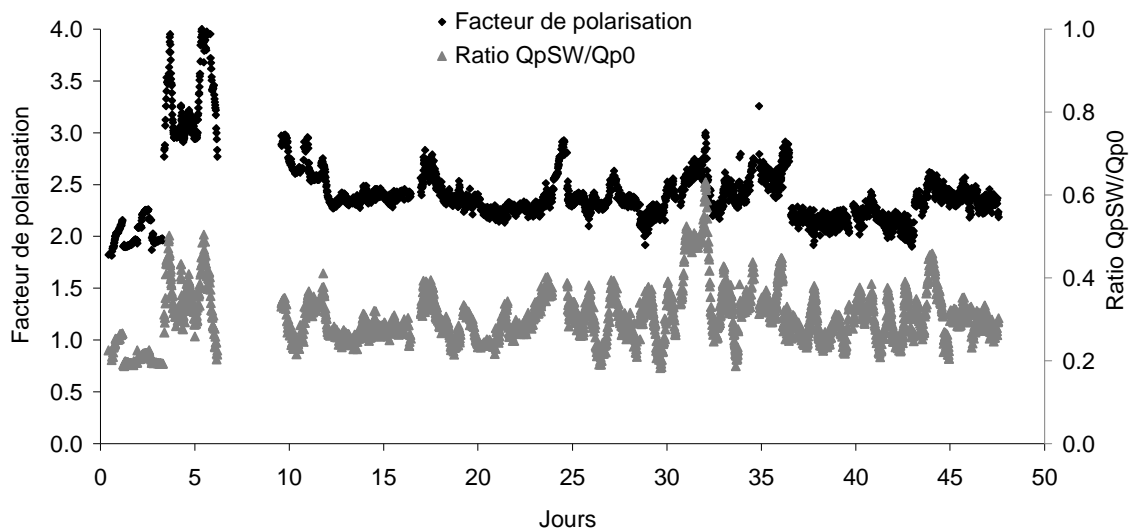


Figure VI-72 : Facteur de polarisation de concentration et ratio des débits de perméat d'OI en fonction des jours de fonctionnement

VI.1.4. Analyse de la perte de charge côté concentrats et de l'activité biologique

La perte de charge côté concentrat constitue un autre paramètre fréquemment étudié en OI. En effet, une augmentation de la perte de charge normalisée selon la définition du fabricant permet de détecter un éventuel colmatage des membranes. Une diminution de la perte de charge normalisée permet de détecter une éventuelle détérioration des membranes ou des modules.

La perte de charge normalisée a été calculée à partir de la perte de charge réelle $\Delta P_{\text{réel}}$, selon l'Équation VI-56 avec Q_{c0} : débit de concentrat initial (jour 0) et Q_{p0} : débit de perméat initial (jour 0). La normalisation permet théoriquement de s'affranchir des variations de débits.

$$\Delta P_{norm} = \Delta P_{réel} \frac{(2 \times Q_{c0} + Q_{p0})^{1,5}}{(2 \times Q_c + Q_p)^{1,5}} \quad \text{Équation VI-56}$$

Les résultats sont présentés sur la Figure VI-73 avec le débit d'alimentation et sur la Figure VI-74 avec la pression appliquée. La perte de charge normalisée semble avoir été globalement constante autour de 2 bar tout au long de l'étude. Le débit d'alimentation imposé a été compris entre 6 L.min⁻¹ et 8 L.min⁻¹. Les pressions appliquées ont été comprises entre 35 bar et 70 bar. La diminution de la perte de charge à 1,6 bar au jour 20 correspond à l'augmentation la plus importante de la pression appliquée (70 bar).

La perte de charge est ensuite revenue à sa valeur initiale. Il peut donc être éventuellement déduit que la pression influe sur la perte de charge et qu'un colmatage compressible sur les membranes est apparu. Si cette hypothèse est confirmée, le colmatage serait relativement faible puisqu'aucune diminution de la perméabilité n'a été observée.

Inversement, l'augmentation de la perte de charge à 2,4 bar au jour 32 (pour un même débit d'alimentation imposé) correspond à une diminution importante de la pression appliquée (35 bar). La perte de charge est ensuite à nouveau revenue à leur valeur initiale, suggérant la même hypothèse que précédemment.

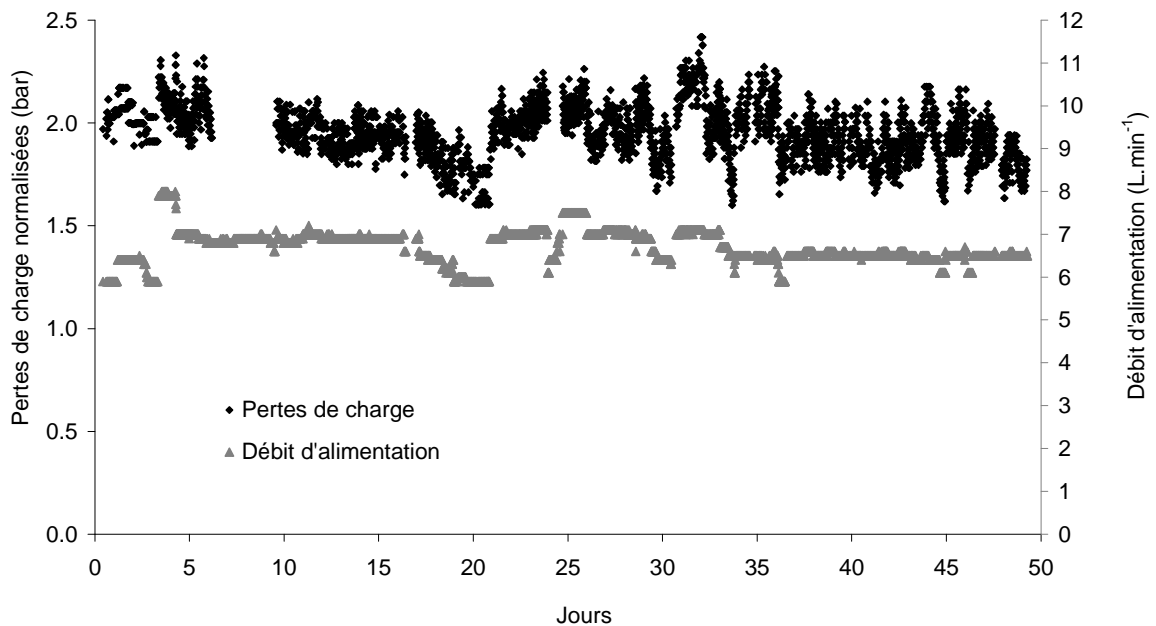


Figure VI-73 : Variations de la perte de charge normalisée et du débit d'alimentation en fonction des jours

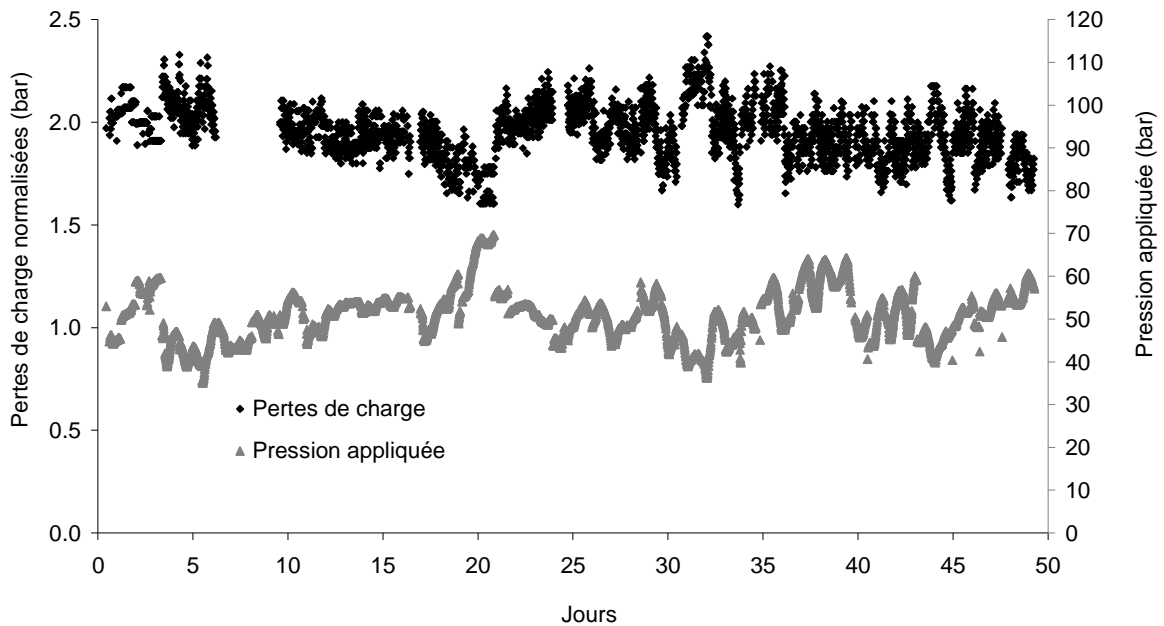


Figure VI-74 : Variations de la perte de charge normalisée et de la pression appliquée en fonction des jours

La nature du colmatage éventuel sur les membranes d'OI peut être de plusieurs types (cf. Chapitre I). S'il s'agissait d'un colmatage par entartrage, le colmatage ne serait pas compressible. D'autre part, les concentrations en minéraux à la membrane sont trop faibles pour atteindre les limites de saturation de la plupart des sels éventuels. Ceci a été vérifié en utilisant le logiciel Visual MINTEQ[®] en libre accès qui permet de mesurer les équilibres de solubilité dans les eaux en fonction des concentrations en ions, du pH et de la température. La simulation a été faite pour la concentration moyenne en ions de l'eau de mer utilisée (voir Chapitre II), en prenant un facteur de polarisation de concentration égal à 1,2 et en utilisant la corrélation de Debye-Hückel (Hamroudi et Dhabhi, 2001) pour la correction des activités. Le calcul des équilibres chimiques démontre que tous les sels éventuels ont des facteurs de saturation inférieurs à 0 sauf pour la calcite (CaCO_3) qui peut précipiter à hauteur d'environ 40 mg.L^{-1} . Cependant, la présence des ions Mg^{2+} dans l'eau de mer (1 g.L^{-1} en moyenne) peut ralentir la formation des cristaux de calcite (Waly et al., 2012). Dans tous les cas, aucun effet n'a été observé sur la perméabilité de la membrane et seule une autopsie membranaire pourrait permettre de confirmer l'absence de précipité.

De plus, que ce soit un colmatage par précipitation ou par dépôt particulaire, colloïdal ou par adsorption, la perte de charge ne serait pas revenue à sa valeur initiale.

Par contre, l'hypothèse du biocolmatage ne peut pas être totalement écartée. En effet, Valladares Linares et al. (2015) ont démontré que le biofilm sur les membranes d'OI peut être compacté rapidement après une augmentation de pression puis se décompacter quelques secondes après le retour à la pression initiale, même s'il ne revient pas tout à fait à son épaisseur initiale. Cela dit, la présence du biofilm a influé grandement sur la perméabilité de la membrane dans leur étude, ce qui n'est pas observé dans ce travail. De plus, une rapide estimation de la perte de charge générée par un dépôt d'environ $100 \mu\text{m}$ (comme pourrait l'être un biofilm) en utilisant la formule de Srivathsan et al. (2014) donne un résultat de 0,8 bar, ce qui est plus grand que les variations observées dans cette étude.

VI.1.5. Analyse du taux de rejet global et par ion

Le calcul du taux de rejet apparent global (sur la totalité des sels) ou par ion a été déterminé par l'Équation VI-57. La détermination de la concentration en sels dans les concentrats a été réalisée par bilan matière.

$$TR = \frac{\left(\frac{C_0 + C_c}{2} - C_p \right)}{\left(\frac{C_0 + C_c}{2} \right)} \times 100 \quad \text{Équation VI-57}$$

Avec :

C_0	concentration en sels mesurée dans l'alimentation
C_c	concentration en sels dans le concentrat
C_p	concentration en sels mesurée dans le perméat

La concentration en cations (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ et K^+) a été mesurée par chromatographie ionique (cf. chapitre II). La concentration en anions a aussi été déterminée par chromatographie ionique (pour SO_4^{2-} , Cl^- , NO_2^- , PO_4^{3-}) et par la mesure du carbone inorganique (pour les espèces H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_2). L'analyse du taux de rejet apparent par ion est présentée sur la Figure VI-75. D'après le diagramme de prédominance, l'espèce prédominante (à plus de 99%) à pH 8 (pH de l'eau de mer) est HCO_3^- . C'est pourquoi HCO_3^- apparaît sur la Figure VI-75-b. Cependant, le pH du perméat a été variable entre 7 et 9 donc les autres espèces H_2CO_3 et CO_2 ont parfois été mesurées.

L'analyse du taux de rejet des cations (a) démontre que les cations bivalents (Mg^{2+} et Ca^{2+}) présentent un taux de rejet plus élevé (au-dessus de 99,5%) que les cations monovalents (Na^+ et K^+). Le fait que les taux de rejets soient plus élevés pour les cations bivalents étudiés est compréhensible car leur enthalpie d'hydratation est plus grande, en valeur absolue (Atkins et Jones, 1997).

L'analyse du taux de rejet des anions (b) démontre que les ions SO_4^{2-} sont les mieux retenus par la membrane d'OI (proche de 99,9%) puis dans l'ordre décroissant : Cl^- (autour de 99,5%), NO_2^- (autour de 99,3%), PO_4^{3-} (autour de 99%) et HCO_3^- (autour de 98%). Le fait que le taux de rejet de HCO_3^- soit inférieur aux autres peut être expliqué par le fait que d'autres espèces (H_2CO_3 ou CO_2) ont été mesurées dans le perméat en fonction du pH (diminuant ainsi le taux de rejet). Pour SO_4^{2-} et Cl^- , l'ordre de rétention suit l'ordre de leur enthalpie d'hydratation en valeur absolue (Atkins et Jones, 1997). Il convient enfin d'ajouter que la précision de la mesure du taux de rejet est maximale pour les ions Na^+ et Cl^- dont les concentrations étaient les plus importantes.

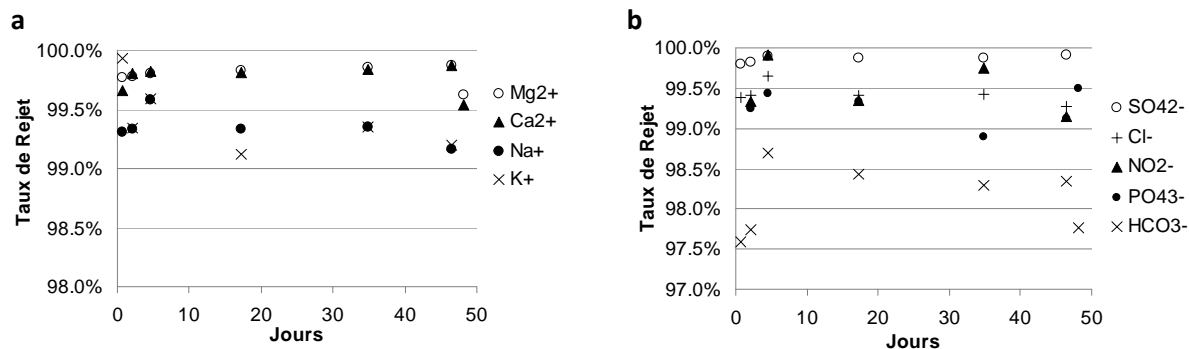


Figure VI-75 : Taux de rejet (a) des cations et (b) des anions au cours de l'étude

Les variations du taux de rejet global et de la température du perméat en fonction des jours sont présentées sur la Figure VI-76. Le taux de rejet global a été compris entre 97,5% et 99,7% sur l'ensemble de la période étudiée. Le taux de rejet stabilisé donné par le constructeur est de 99,7% (pour un seul module avec un taux de conversion de 8% et des conditions de test spécifiques telles qu'une température de 25°C). Cette valeur a été obtenue dans les cinq premiers jours de fonctionnement pour une température comprise entre 17°C et 20°C. Le taux de rejet a globalement diminué au cours des jours suivants, ce qui a correspondu à l'augmentation de la température du perméat d'OI. En effet, le coefficient de diffusion des sels augmente quand la température augmente. Le taux de rejet apparent peut aussi augmenter avec l'augmentation du facteur de polarisation de concentration. Néanmoins, aucune chute brutale du taux de rejet n'a été observée et le taux de rejet moyen réel, en considérant la concentration à la membrane, a été de 99,5 % sur l'ensemble de la période d'étude. Ceci signifie qu'il n'y a eu ni colmatage ni dommage ayant un impact sur le taux de rejet.

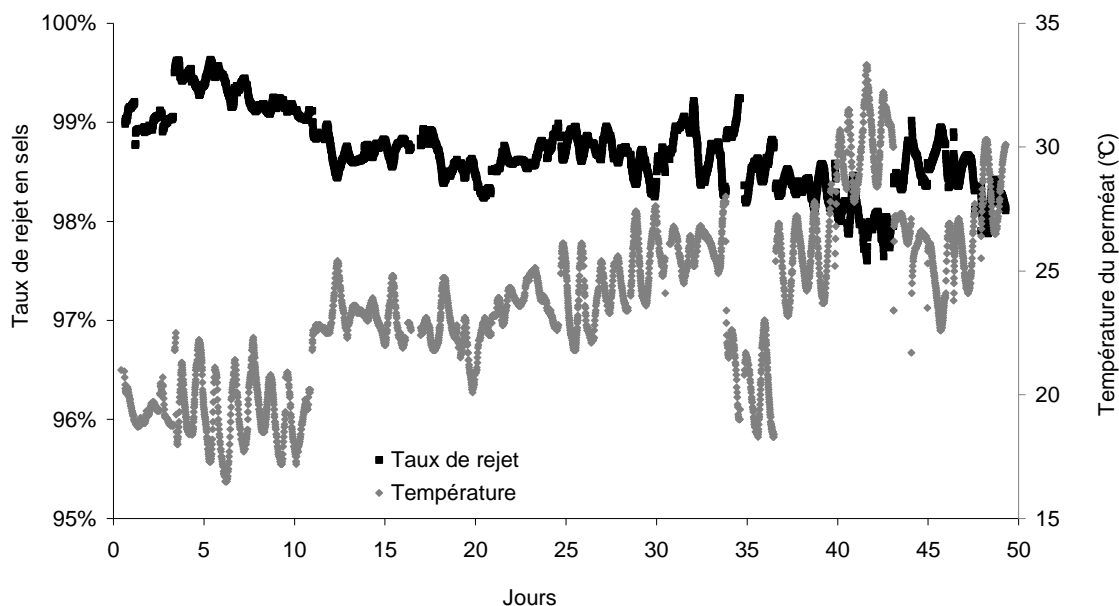


Figure VI-76 : Variations du taux de rejet global et de la température du perméat en fonction des jours

VI.1.6. Analyse de la qualité du perméat d'osmose inverse

Des analyses de certains paramètres de qualité du perméat d'OI ont été effectuées tout au long de l'étude. Ces paramètres, et leurs valeurs moyennes, sont présentés dans le Tableau VI-47. Les valeurs moyennes sont compatibles avec les limites et références de qualité de l'eau destinée à la consommation humaine en France (voir Tableau VI-48). Il est à noter que ces valeurs peuvent varier au cours du temps, surtout la température ou la conductivité (qui a parfois dépassé les valeurs limites de 25°C ou 1100 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ dans cette étude).

Tableau VI-47 : Moyennes des paramètres physico-chimiques mesurés sur le perméat OI

Paramètres	Tpt (°C)	pH	Conductivité ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	Turbidité (NTU)	Concentration COD ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Absorbance UV 254 nm
Moyenne	$25,0 \pm 0,1$	$7,8 \pm 0,1$	620 ± 50	$0,1 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,1$	$0,002 \pm 0,002$

Une analyse du nombre de bactéries hétérotrophes marines présentes dans le perméat d'OI et dans la cuve de stockage de ce perméat a été réalisée tout au long de l'étude. Les résultats sont présentés sur la Figure VI-77. Le nombre de bactéries dans le perméat a été compris entre 0 et 30 UFC/0,1 mL. Cette contamination peut provenir de la contamination probable des canalisations situées entre la sortie du perméat et le robinet de prélèvement, éloigné d'environ 1 m. Une détérioration de la membrane est écartée puisque le nombre de bactéries dans le perméat reste constant tout au long des essais. Le nombre de bactéries dans la cuve de stockage a été mesuré à 5 reprises seulement et il était du même ordre de grandeur que celui du perméat, à l'exception du 30^{ème} jour où il dépasse les 500 UFC/0,1 mL. Cette augmentation s'explique par le fait que la cuve a été régulièrement chlorée à environ 0,1 ou 0,2 ppm sauf avant le 30^{ème} jour.

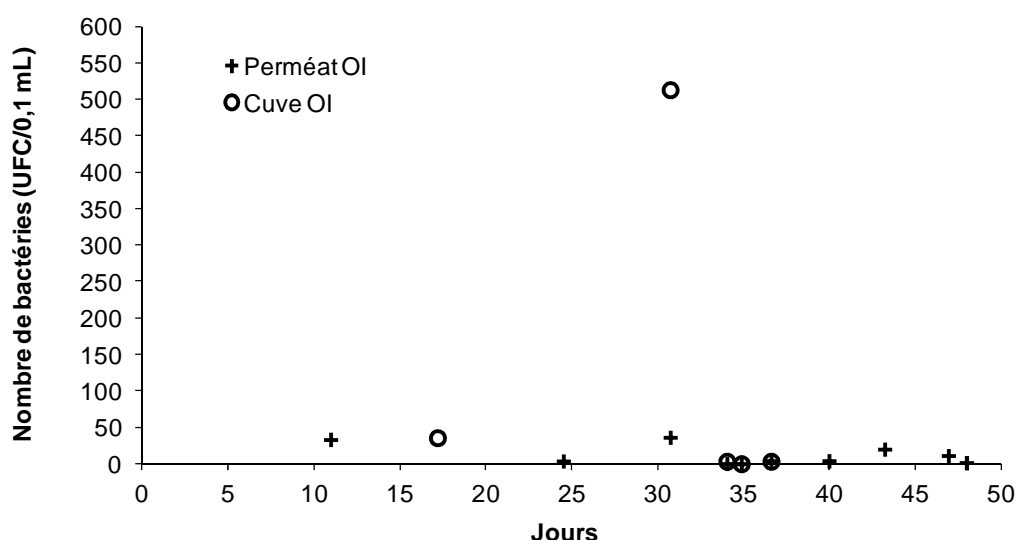


Figure VI-77 : Nombre de bactéries hétérotrophes marines dans le perméat d'OI et dans la cuve de stockage du perméat d'OI

Afin de mieux appréhender le possible développement commercial de l'installation, il a été décidé de procéder à une analyse de tous les paramètres de qualité d'eau répertoriés dans l'arrêté du Ministère de la santé et des solidarités du 11 janvier 2007, NOR SANP0720201A, relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R.1321-3, R1321-7 et R.1321-38 du code de la santé publique. Cette analyse a été sous-traitée au Laboratoire Département de l'Eau de Haute-Garonne.

Le perméat au jour 48 (OI prétraitée par le couplage CAG et UF) a été échantillonné à cette fin. Le rapport d'analyse est présenté dans le Tableau VI-48. La majorité des paramètres respectent les limites ou références de qualité française.

En ce qui concerne les pesticides, 240 substances différentes ont été analysées et seule celle qui a dépassé la limite de détection de l'appareil a été présentée. Il s'agit du Chlorpyrifos méthyl (I/A) qui est un insecticide organophosphoré. Sa concentration reste en dessous de la limite de 0,10 µg/L par substance individuelle.

Concernant les paramètres bactériologiques, une valeur de 80 UFC/mL organismes revivifiables à 36°C a été observée et une comparaison avec un échantillon servant de référence aurait été nécessaire pour conclure sur le respect des références de qualité françaises.

Les paramètres pour lesquels les valeurs mesurées s'approchent des limites ou références de qualité sont les concentrations en sodium (140 mg.L⁻¹ pour 200 mg.L⁻¹ maximum) et en chlorure (221 mg.L⁻¹ pour 250 mg.L⁻¹ maximum) ainsi que la conductivité (769 µS.cm⁻¹ pour 1100 µS.cm⁻¹ maximum). Ceci peut s'expliquer par les fortes concentrations en sels proche de la membrane dues au forts taux de conversion.

Dans cet échantillon, la température est plus élevée que la référence de qualité de 25°C mais il a été démontré que la température moyenne du perméat est de 25°C (voir Tableau VI-48).

En application de l'arrêté précité, les eaux destinées à la consommation humaine doivent être à l'équilibre calco-carbonique ou légèrement incrustante c'est-à-dire qu'elles ne doivent être ni corrosives, ni agressives. La mesure de l'indice de saturation de Langelier (LSI) peut permettre d'estimer cet équilibre. Il est calculé en soustrayant le pH de l'eau et le pH de saturation. Le pH de saturation dépend de la température, de la salinité, de la dureté calcique (concentration en ions Ca²⁺ exprimée en °F) et de l'alcalinité totale de l'eau (titre alcalin complet (TAC), exprimé en °F) selon la formule simplifiée (Prisyazhniuk, 2007) de l'Équation VI-58.

$$\begin{aligned} pH_s &= (9,3 + A + B) - (C + D) \\ A &= \frac{\log([TDS] - 1)}{10} \\ B &= -13,12 \times \log(T + 273) + 34,55 \\ C &= \log([Ca^{2+}]) - 0,4 \\ D &= \log([TAC]) \end{aligned} \quad \text{Équation VI-58}$$

Avec :

TDS : *Total Dissolved Solids* (quantité totale d'espèces dissoutes)

$$\text{TAC} = [\text{HCO}_3^-] + [\text{HO}^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

Le pH de saturation dans le cas de l'étude étant élevé (plus de 10), le perméat est corrosif car son LSI est négatif. L'utilisation du LSI est courante dans le domaine du dessalement mais d'autres indices existent (Birnhack et al., 2011).

Afin de ramener le perméat à l'équilibre calco-carbonique, il conviendrait d'ajouter un post-traitement de reminéralisation mais ce n'était pas l'objet de ce travail (cf annexe 1). La reminéralisation possible par ajout de concentrat prétraité (cf. Chapitre V) ne pourrait probablement pas résoudre ce problème dans la mesure où il aurait pour effet d'augmenter de façon trop importante la salinité globale et donc le pH de saturation.

Enfin, la concentration en bore dans le perméat ($1,40 \text{ mg.L}^{-1}$) ne respecte pas la limite de qualité française de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Cette concentration respecte néanmoins les dernières prescriptions de l'OMS (WHO, 2011) de $2,4 \text{ mg.L}^{-1}$. La concentration en bore dans l'alimentation était de $3,3 \text{ mg.L}^{-1}$ soit une élimination d'environ 58 % tout de même. Une proposition d'amélioration pour respecter la limite de qualité française est proposée dans le paragraphe suivant.

Tableau VI-48 : Analyses de la qualité de l'eau dessalée (perméat d'OI) au jour 48
(sous-traitées au Laboratoire Départemental 31)

Paramètres	Résultat	Limite ou référence de qualité
Contrôle microbiologique de l'eau		
Bactéries coliformes	0 UFC/100ml	0 UFC/100ml
Escherichia coli	0 UFC/100ml	0 UFC/100ml
Entérocoques intestinaux	0 UFC/100ml	0 UFC/100ml
μ-organismes revivifiables à 22°C	<1 UFC/1ml	Variation dans un rapport de 10 par rapport à la valeur habituelle
μ-organismes revivifiables à 36°C	80 UFC/1ml	
Spores de micro-organismes anaérobies sulfito-réducteurs	0 UFC/100ml	0 UFC/100ml
Paramètres physico-chimiques		
Ammonium	<0,05 mg/L NH ₄	0,10 mg/L
Bromate (BrO ₃ ⁻)	<3 g/L	10 μg/L
Bromure	0,90 mg/L	-
Calcium	0,40 mg/L	-
Carbone Organique Total	0,10 mg/L	2,0 mg/L
Chlorite (ClO ₂ ⁻)	<0,03 mg/L	0,20 mg/L
Chlorures	221 mg/L	250 mg/L
Coloration (quantitatif)	<5 mg/L Pt	15 mg/L Pt
Conductivité	769 μS/cm à 25 °C	Compris entre 200 et 1100 μS/cm
Cyanures Totaux	<10 g/L	50 μg/L
Fluorures	<0,1 mg/L	1,50 mg/L
Magnésium	0,10 mg/L	-
Nitrates	<1 mg/L NO ₃	50 mg/L
Nitrites	<0,03 mg/L NO ₂	0,50 mg/L
Odeur, saveur (quantitatif à 25 °C)	<3 dilution	<3 dilution à 25°C
pH	7,3 (à 18 °C)	Compris entre 6,5 et 9
Potassium	4,7 mg/L	-
Sodium	140 mg/L	200 mg/L
Sulfates	2,0 mg/L	250 mg/L
Température	28°C	25°C
Titre Alcalin	<0,5 °F	-
Titre Alcalin Complet	<0,5 °F	-
Turbidité	<0,4 NFU	1,0 NFU
Éléments métalliques		
Aluminium total	<20 μg/L Al	200 μg/L
Antimoine total	<0,1 μg/L Sb	5,0 μg/L
Arsenic total	<1 μg/L As	10 μg/L
Baryum total	<0,01 mg/L Ba	0,70 mg/L
Bore total	1,40 mg/L B	1,0 mg/L

Cadmium total	<0,05 µg/L Cd	5,0 µg/L
Chrome total	<1 µg/L Cr	50 µg/L
Cuivre total	0,001 mg/L Cu	1,0 mg/L
Fer total	6 µg/L Fe	200 µg/L
Manganèse total	1 µg/L Mn	50 µg/L
Mercure total	<0,05 µg/L Hg	1,0 µg/L
Nickel total	1 µg/L Ni	20 µg/L
Plomb total	<1 µg/L Pb	10 µg/L
Sélénium total	<1 µg/L Se	10 µg/L
Micropolluants organiques – Pesticides		
Aldrine (I)	<0,02 µg/L	0,03 µg/L
Dieldrine (I)	<0,02 µg/L	0,03 µg/L
Heptachlore (I)	<0,02 µg/L	0,03 µg/L
Heptachlore époxyde (I)	<0,005 µg/L	0,03 µg/L
Chlorpyriphos méthyl (I/A)	0,024 µg/L	0,10 µg/L
Somme Pesticides (240 analysés)	0,024 µg/L	0,50 µg/L
Micropolluants organiques - Composés volatils		
Benzène	<0,2 µg/L	1,0 µg/L
Chlorure de vinyle	<0,2 µg/L	0,50 µg/L
Dichloroéthane-1,2	<0,2 µg/L	3,0 µg/L
Tétrachloroéthylène	<0,2 µg/L	10 µg/L
Trichloroéthylène	<0,2 µg/L	10 µg/L
Trihalométhanes (THM) (somme)	<0,8 µg/L	100 µg/L
Micropolluants organiques - HAP		
Benzo(a)pyrène	<0,003 µg/L	0,010 µg/L
Somme HAP	<0,03 µg/L	0,10 µg/l
Micropolluants organiques - Divers		
Acrylamide	<0,1 µg/L	0,10 µg/L
Epichlorhydrine	<0,1 µg/L	0,10 µg/L
Micropolluants organiques - Toxines de Cyanobactéries		
Somme Microcystines analysées	<0,5 µg/L	1,0 µg/L
Indicateurs de radioactivité		
Activité Alpha globale	<0,04 Bq/L	0,1 Bq/L
Activité Béta globale résiduelle	0,16 Bq/L	1,0 Bq/L
Activité Tritium (3H)	<8,4 Bq/L	100 Bq/L
Dose totale indicative calculée	<0,1 mSv/an	0,10 mSv/an

En conclusion concernant l'étape d'osmose inverse, il peut être dit que les performances des 6 modules d'OI ont été relativement stables pendant les 48 jours de fonctionnement cumulés. La perte théorique de flux en eau de mer a été uniquement attribuée à la polarisation de concentration. La perte de charges côté concentrat a été relativement stable autour de 2 bar. Aucune réduction anormale et brutale du taux de rejet global observé, fortement dépendant de la

température, n'a été constatée. La qualité de l'eau du perméat est compatible avec les normes de l'OMS, à l'équilibre calco-carbonique près. L'installation a pu fonctionner à un taux de conversion élevé de 53% en moyenne, sans provoquer *a priori* la formation de tartre, permettant une consommation énergétique spécifique moyenne de la pompe haute pression de 6,9 kWh.m⁻³. Ce taux de conversion a été fortement dépendant de la température et de la salinité de l'eau de mer. Aucun nettoyage chimique n'a été nécessaire pendant la période étudiée. Il est alors possible de dire que la filière d'OI a été intensifiée (augmentation du taux de conversion, diminution des consommations énergétiques et en produits chimiques). Ces performances ont indéniablement été possibles grâce à la filière de prétraitements couplés. La qualité de l'eau après le filtre CAG et l'UF devait être telle qu'aucun colmatage y compris biologique des membranes d'OI n'a été, *a priori*, observé. Les questions qui restent en suspens, et auxquelles va répondre la suite de ce chapitre, sont les suivantes :

-Quelle a été cette qualité d'eau après chaque étape du prétraitement, notamment en matière de concentrations en MOD et bactéries ? Quelles ont été les conséquences sur les performances du préfiltre, du filtre CAG et de l'UF ?

VI.2. Performances de la filière de prétraitements avant OI

Afin de mieux appréhender les paragraphes qui vont suivre, une vision globale de l'effet des prétraitements sur la qualité de l'eau est proposée sur le schéma de la Figure VI-78. Les valeurs données correspondent :

- soit aux valeurs les plus pertinentes : celles du jour 11 pour la fraction colloïdale des particules transparentes d'exopolymères (cPTE) et les molécules neutres à faible poids moléculaires (FPM) ;
- soit aux valeurs moyennes sur les 48 jours d'étude pour les autres paramètres.

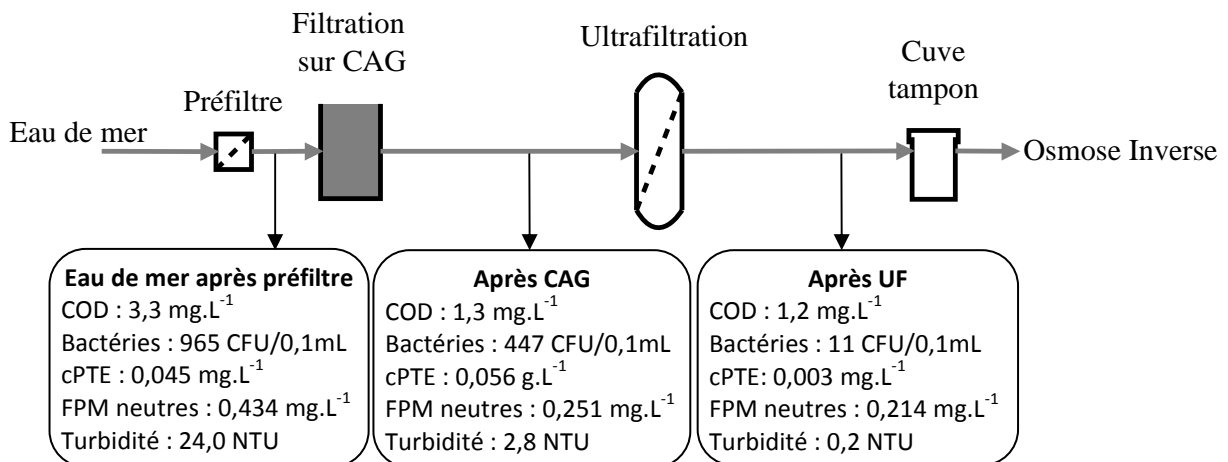


Figure VI-78 : Efficacité globale de la filière de prétraitements sur la qualité de l'eau

La concentration en COD, relativement élevée en entrée, a été réduite de 60% en moyenne sur la période grâce au lit fixe de CAG, d'abord par adsorption puis par biodégradation. Le phénomène de biodégradation a pu être mis en évidence notamment par l'accumulation de bactéries à l'intérieur du filtre CAG (53% en moyenne) et le relargage de cPTE (24% au 11^{ème} jour par exemple). Pour sa part, l'UF n'a réduit la concentration en COD que de 7 % en moyenne mais a pu éliminer la majorité des bactéries et des cPTE. Le lit fixe de CAG a permis d'éliminer 42% des composés FPM neutres au 11^{ème} jour et l'UF a élevé l'abattement global à 50%, réduisant considérablement la quantité de

nutriments disponibles sur les membranes d'OI pour les microorganismes. Concernant la turbidité, le couplage du filtre CAG et de l'UF a finalement permis d'obtenir un abattement global de plus de 99% en moyenne.

Les performances des différents procédés ainsi que les variations de qualité de l'eau au cours du temps seront détaillées dans les paragraphes suivants.

VI.2.1. Performances du préfiltre à disques et du filtre CAG

VI.2.1.1. Perte de charge et rétrolavages

Comme indiqué dans le chapitre précédent, les premières étapes de prétraitement de l'eau de mer sont constituées d'un préfiltre dont le seuil de filtration peut être modifié (55, 130 ou 200 μm) et d'un filtre CAG pressurisé. L'impact de ce filtre CAG sur la qualité de l'eau est étudié dans le paragraphe suivant. L'inconvénient d'un milieu granulaire est le colmatage possible de celui-ci caractérisé par l'augmentation de la perte de charge en son sein (si le débit d'alimentation est constant).

Pour rappel, le calcul de la perte de charge du filtre CAG neuf a abouti à une valeur d'environ 0,015 bar pour un débit d'eau propre (exempte de particules) d'environ 12 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, une température de 20°C et une porosité de 0,4 (cf. calculs Chapitre V). La Figure VI-79 montre l'évolution au cours du temps de la perte de charge dans le filtre CAG ainsi que du débit d'alimentation de ce filtre.

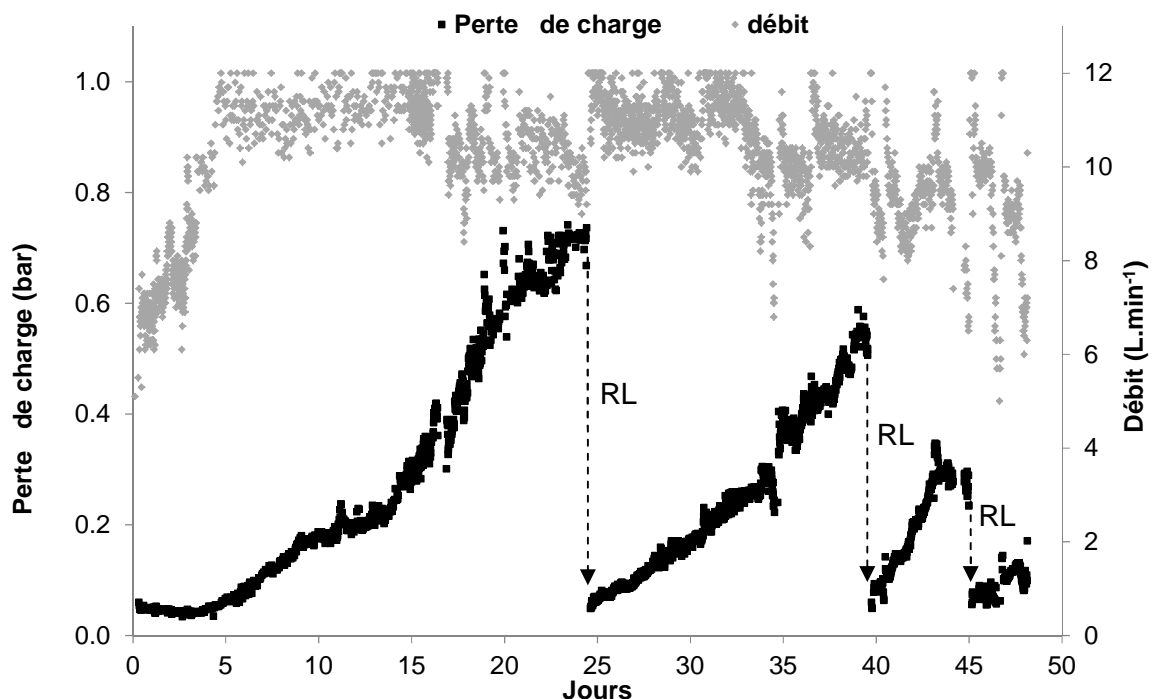


Figure VI-79 : Variations de la perte de charge du filtre CAG et du débit d'alimentation en fonction du temps

La perte de charge du filtre pendant les cinq premiers jours de fonctionnement a été de l'ordre de 0,050 bar pour un débit inférieur à 9 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ et une température comprise entre 15 et 20°C.

Grâce aux résultats de ces premières mesures et après application de la loi d'Ergun, il est apparu que la porosité du lit était plutôt de 0,3 et non de 0,4 comme estimé dans les calculs du chapitre V. Après le 5^{ème} jour, le débit de l'installation a été augmenté autour de 11 L.min⁻¹ et maintenu à cette valeur pendant environ 10 jours de fonctionnement. Durant cette période une augmentation notable de la perte de charge a été observée, jusqu'à environ 0,4 bar au 15^{ème} jour. Le débit a ensuite été fixé à une valeur d'environ 10 L.min⁻¹ et la perte de charge a continué d'augmenter pour atteindre plus de 0,7 bar au 25^{ème} jour. Un rétrolavage (RL) manuel a alors été nécessaire pour décolmater le lit dans la mesure où la pression était devenue trop élevée par rapport à celle admissible pour la pompe d'alimentation P1. Pour information, il été observé que la température de l'eau d'alimentation entre le 5^{ème} et le 10^{ème} jour était comprise entre 15 et 20°C. Après le 10^{ème} jour, elle était entre 20 et 35°C avec des variations de plus de 5°C.

Les RL manuels ont consisté à faire passer un grand volume d'eau propre (environ 2 m³) en sens inverse de la filtration à un débit de 2 à 4 fois supérieur à celui de filtration. L'arrêt du RL a été réalisé lorsque la perte de charge était équivalente à celle du filtre propre. La reprise de la filtration s'est effectuée dans les mêmes conditions que celles appliquées pendant les jours 5 à 25. Une augmentation notable de la perte de charge a été à nouveau observée : en 15 jours de fonctionnement (des jours 25 à 40) la perte de charge a atteint 0,6 bar. Cette valeur avait été atteinte en 20 jours de fonctionnement (des jours 0 à 20). Le colmatage du filtre a donc été plus rapide au fil de son utilisation. Un nouveau RL a été réalisé au jour 40 et une augmentation encore plus rapide de la perte de charge a été observée (0,3 bar de perte de charge atteint en 5 jours au lieu de 10 précédemment).

Les derniers jours de fonctionnement ont fait l'objet d'une modification du seuil de filtration des préfiltres à disque avant le filtre CAG. La Figure VI-80 présente l'évolution de la perte de charge au cours du temps en lien avec le seuil de filtration des disques du préfiltre.

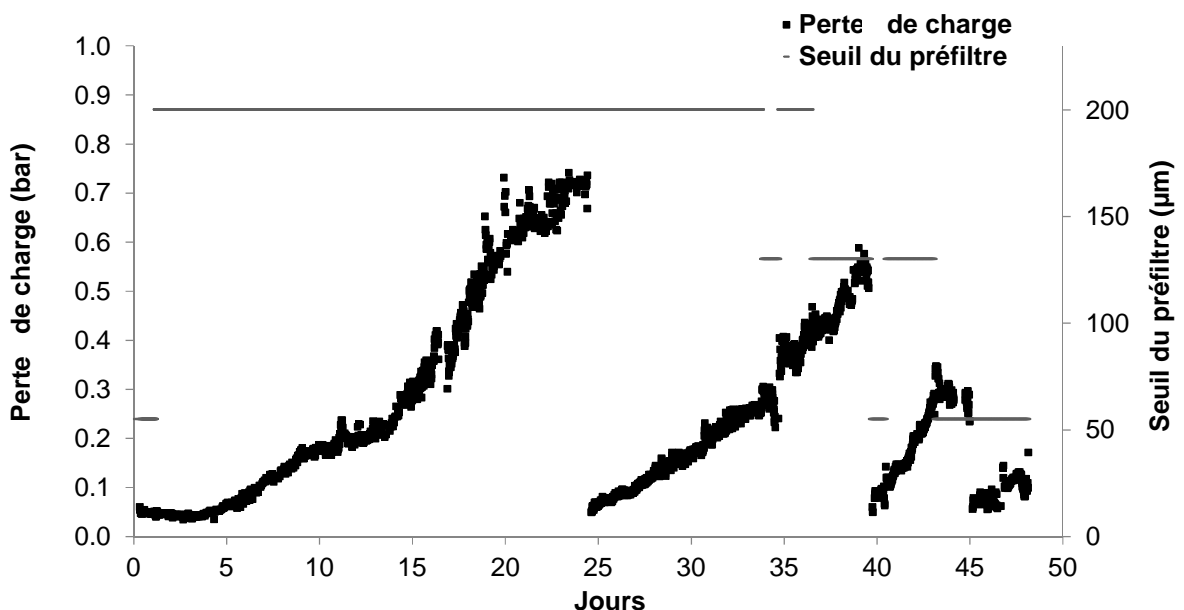


Figure VI-80 : Variations de la perte de charge du filtre CAG et du seuil du préfiltre en fonction du temps de fonctionnement

Le filtre CAG était protégé par un préfiltre à 55 μm les deux premiers jours de fonctionnement, comme cela avait été le cas avec les expériences en laboratoire (cf. Chapitre II, III, IV). Un tel préfiltre est nécessaire pour retenir les plus grandes particules de l'eau de mer afin d'éviter un colmatage rapide du filtre CAG. Néanmoins, après ces deux jours de fonctionnement, un colmatage important du préfiltre a été observé. Ce colmatage a nécessité un nettoyage manuel du préfiltre au moins une fois par jour pour conserver le débit d'alimentation souhaité avec la pompe d'alimentation installée.

Or, l'installation de dessalement a pour objectif de fonctionner en autonomie le plus longtemps possible. Des disques de 200 μm ont donc été installés en remplacement, du jour 2 au jour 36 (soit 34 jours de fonctionnement) ; puis quelques jours ensuite (du jour 36 au jour 43, des disques de 130 μm ont été installés.

Enfin, au 42^{ème} jour de fonctionnement, un deuxième préfiltre à disques a été installé en série. La configuration comprenait ainsi le filtre de 130 μm puis celui de 55 μm afin d'assurer une préfiltration d'au moins 55 μm avant le filtre CAG et éviter le colmatage rapide de ce préfiltre grâce au préfiltre à 130 μm . Une stabilisation de la perte de charge a alors été observée. Un nouveau RL manuel a été réalisé au 45^{ème} jour et une légère augmentation de la perte de charge a été, à nouveau, observée.

Ces observations ont conduit aux questions suivantes :

- Quelle est la distribution de taille des particules de l'eau de mer de cette étude ?
- Un couplage en série des préfiltres 130 μm puis 55 μm serait-il efficace dans la durée ?
- De quelle nature est le colmatage du filtre CAG ?

L'autre question en suspens concerne l'impact de ces premières étapes de prétraitement sur la qualité de l'eau et notamment sur la quantité et la nature des MODs. Le paragraphe suivant s'intéresse à toutes ces questions.

VI.2.1.2. Influence du filtre CAG sur la qualité de l'eau

VI.2.1.2.1. Particules et colloïdes

La Figure VI-81-a présente la distribution en volume de taille de particules au jour 35 après le préfiltre 200 μm et après le filtre CAG. La Figure VI-81-b présente celle au jour 43 de l'eau brute et de l'eau après les préfiltres en série 130 μm et 55 μm .

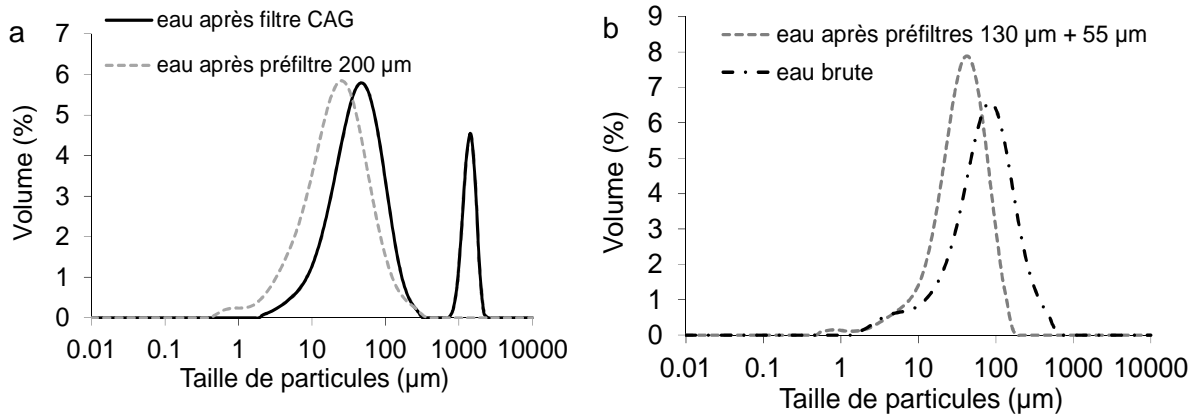


Figure VI-81 : Distribution de taille de particules : (a) au jour 35 après préfiltre 200 µm et après filtre CAG, (b) au jour 43 dans l'eau brute et après les préfiltres en série 130 µm et 55 µm

L'analyse de ces résultats granulométriques doit être effectuée qualitativement et non quantitativement dans la mesure où les volumes des échantillons analysés n'ont pas été strictement identiques. Par ailleurs, la concentration de ces particules dans l'eau de mer réelle (turbidité moyenne d'environ 22 NTU - cf. Chapitre II) n'a pas permis d'obtenir une obscurité du signal suffisante pour pouvoir les quantifier (même après centrifugation et analyse du culot).

L'eau de mer au jour 35 après préfiltre de 200 µm (Figure VI-81-a) contenait un unique pic de particules, s'étalant entre 0,4 µm et 300 µm avec une proportion volumique maximale à 25 µm. La présence d'une très faible quantité de particules de taille supérieure à 200 µm peut s'expliquer par la mise en œuvre de la mesure granulométrique. Une large gamme de particules de taille variable a donc eu accès au filtre CAG lorsque le préfiltre 200 µm était en service entre les jours 2 à 35, ce qui a contribué à son colmatage en profondeur.

Un fait surprenant est la distribution de taille de particules après le filtre CAG au jour 35 (Figure VI-81-a). Cette distribution fait apparaître deux pics distincts. Le premier s'étale de 2 µm à 300 µm avec un volume maximal à 45 µm et le second s'étale de 700 µm à 2000 µm avec un volume maximal à 1300 µm. Le premier pic est légèrement décalé vers la droite par rapport à celui obtenu après préfiltre 200 µm, ce qui peut suggérer la présence de particules de taille similaire à celles qui entrent dans le filtre CAG. Le second pic suggère la présence de grandes particules de l'ordre du millimètre qui peuvent être des petits grains de CAG ou des particules fines issues de la détérioration de plus gros grains de CAG. Ceci a été observé par Gibert et al. (2013a ; 2013b), pour de l'eau douce de surface, dans un filtre CAG, dans lequel la taille des grains a été fortement réduite au cours de plusieurs mois de filtration. Ce phénomène n'a pas pu être observé directement ici car les grains du filtre CAG n'étaient pas accessibles.

Au jour 43, deux préfiltres en série 130 µm puis 55 µm ont été installés. L'analyse granulométrique de l'eau brute (Figure VI-81-b) montre un unique pic qui s'étale entre 1 µm et 600 µm avec un volume maximal à 80 µm. L'eau après les préfiltres présente un pic qui s'étale entre 0,4 µm et 150 µm avec un volume maximal à 40 µm. Les préfiltres permettent donc d'éliminer toutes les particules au-dessus de 150 µm et de réduire la taille des particules les plus présentes de 80 µm à 40 µm. Cela a donc pu contribuer à la stabilisation ou à la légère augmentation de la perte de charge observée après le jour 43.

Néanmoins, la plupart des particules de l'eau brute ont une taille inférieure à 130 µm, ce qui signifie que le préfiltre à 55 µm pourrait se colmater plus rapidement que celui à 130 µm situé en amont mais pourrait être aussi plus utile pour protéger le filtre CAG. En effet, un nettoyage manuel du préfiltre assez fréquent (tous les 2 jours environ) a été nécessaire. Il semblerait donc que l'utilisation du préfiltre à disques à 55 µm soit préférable et que l'utilisation d'un préfiltre à nettoyage manuel ne soit pas adaptée pour l'installation étudiée.

La Figure VI-82 représente l'évolution de la turbidité avant et après le filtre CAG. Les prélèvements réalisés avant le filtre CAG sont situés après le(s) préfiltre(s) à disques afin d'étudier l'impact du filtre CAG seul sur la turbidité.

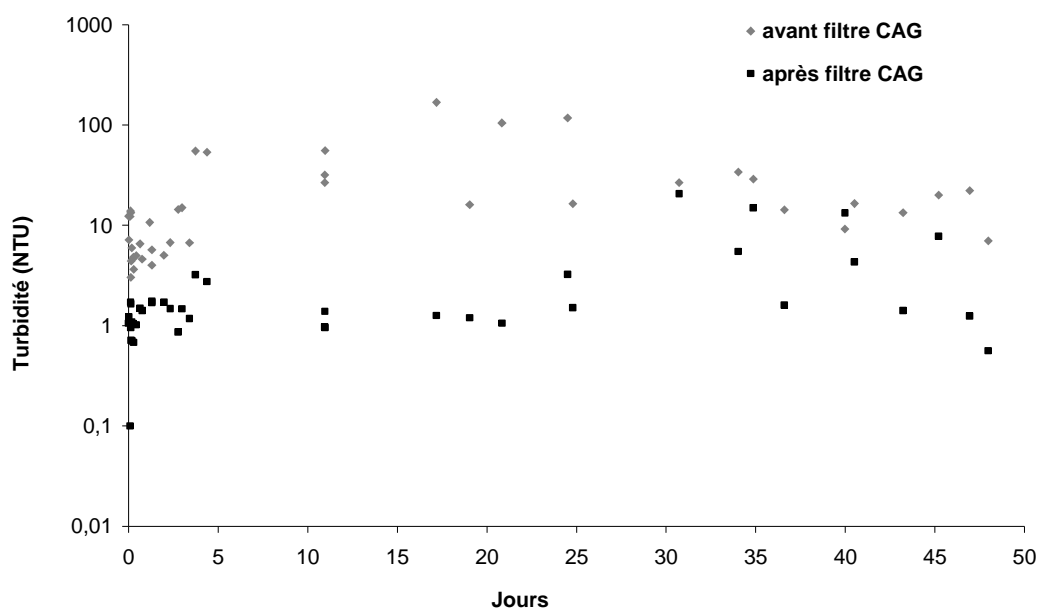


Figure VI-82 : Variation de la turbidité avant et après le filtre CAG en fonction des jours (échelle log)

La turbidité avant le filtre CAG sur la période de fonctionnement a été très variable entre 3,0 et 160 NTU. Des valeurs de turbidité supérieures à 150 NTU ont parfois été observées avant le filtre CAG entre le 15^{ème} et le 25^{ème} jour. Cette variabilité peut être la conséquence d'une variation du climat (les trois premiers jours ont correspondu à l'automne et les derniers jours au printemps et à l'été) ou du changement du seuil de filtration des préfiltres.

En effet, la turbidité de l'eau après préfiltres 55 µm ou 130 µm (du jour 0 à 2 et du jour 35 à 48) était inférieure à 20 NTU, alors qu'elle a atteint des valeurs beaucoup plus grandes des jours 2 à 35 avec les préfiltres à 200 µm. Nul doute que ces pics ont contribué au colmatage rapide du lit fixe de CAG.

Après le filtre CAG et jusqu'au 25^{ème} jour, des turbidités inférieures à 3 NTU ont été observées ce qui représente des abattements de 78% à 99%, similaires à ceux observés à l'échelle laboratoire (cf. Chapitre IV). Après le 25^{ème} jour, les turbidités après filtre CAG ont été comprises entre 0,5 et 20 NTU ce qui représente des abattements de 20% à 95%. Cette diminution d'efficacité de réduction de la turbidité a fait suite au premier RL manuel du filtre CAG puis aux suivants (voir Figure VI-79). Un

certain temps après RL semble nécessaire avant que la turbidité en sortie du filtre CAG revienne à des taux similaires à ceux des premiers jours de fonctionnement. Néanmoins, il est rappelé que le filtre CAG a subi ces réductions de turbidité puisqu'elles ont largement contribué à son colmatage. Le préfiltre à disque situé en amont aurait dû contenir ces pics de turbidité.

En lien avec la présence de particules et colloïdes, l'indice de colmatage appelé Silt Density Index (SDI – voir Chapitre II) est souvent utilisé par les industriels du dessalement pour caractériser les eaux. La mesure du SDI a été réalisée à 5 min et à 15 min. Pour les eaux brutes après préfiltre(s), le SDI_{15min} n'est parfois pas mesurable car les eaux sont trop colmatantes et le flux de sortie proche de zéro. La mesure est réalisée dans l'eau à température ambiante du laboratoire, cette température de l'eau peut varier de 17 à 28°C. Les résultats des mesures du SDI sont présentés sur la Figure VI-83.

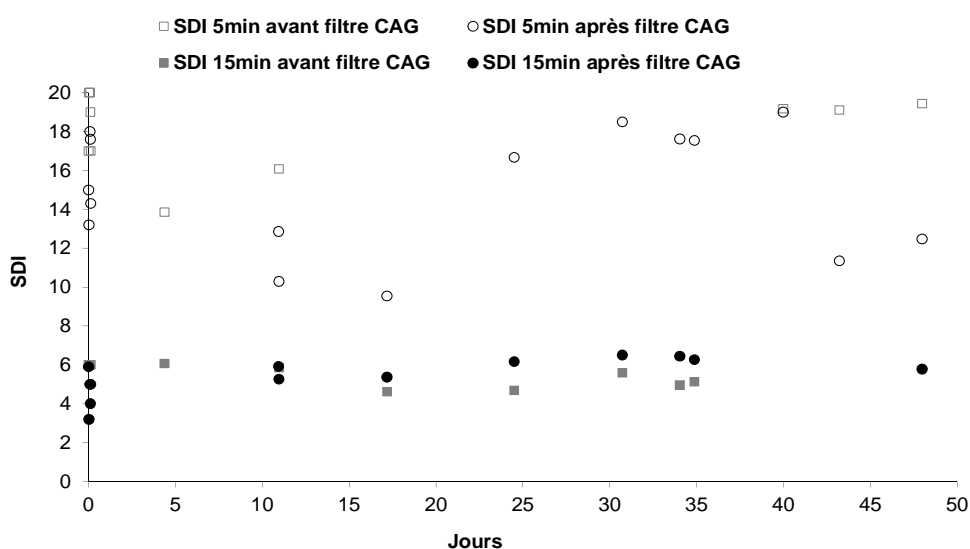


Figure VI-83 : Variations des valeurs des SDI avant et après le filtre CAG au cours de l'étude

Globalement, une très faible réduction du SDI_{5min} a été observée grâce au filtre CAG : les valeurs du SDI_{5min} avant le filtre CAG se sont situées entre 13 et 20, et celles après le filtre CAG entre 9 et 19. La mesure avant le filtre CAG n'a pas été possible entre le 15^{ème} et le 40^{ème} jour. Pour les valeurs de SDI_{15min} , quasiment aucun impact du filtre CAG n'a été observé en considérant l'incertitude de mesure (certaines mesures avant le filtre sont même plus faibles que celles effectuées après). L'impact du filtre CAG sur le colmatage d'une membrane de MF de 0.45 μm est très faible malgré une réduction notable de la turbidité. Néanmoins, le SDI est un indicateur de colmatage très critiqué et un de ses inconvénients sera discuté dans le paragraphe VI.2.2.3.

Le filtre CAG a permis de réduire la turbidité de l'eau de mer, parfois avec des abattements de plus de 90%, surtout dans les 20 premiers jours de fonctionnement. De nombreuses particules et colloïdes ont donc été retenus à l'intérieur du filtre CAG. Ceci a contribué à son colmatage relativement rapide et à la nécessité de le rétrolaver. Quelques particules ont aussi été relargées par le filtre CAG, provenant parfois de l'abrasion des grains de CAG eux-mêmes. Le relargage de particules a également eu lieu après chaque RL manuel. L'intérêt du filtre CAG sur la réduction des SDI (membranes de MF de 0,45 μm) n'a pas été notable. Ces conclusions partielles montrent qu'un

filtre CAG seul ne peut pas être utilisé en tant que prétraitement des membranes d'OI. L'intérêt du filtre CAG sur le prétraitement des eaux de mer avant OI consiste principalement en la réduction des matières organiques dissoutes (MODs) de l'eau de mer comme cela a été le cas par adsorption à l'échelle laboratoire (cf. Chapitre III et IV). La section suivante présente l'efficacité de ce filtre CAG sur l'abattement des MODs pendant la période de l'étude (de près de 2 mois).

VI.2.1.2.2. Matières organiques dissoutes et activité biologique

L'objectif majeur recherché par le couplage du filtre CAG et de l'UF était d'augmenter la rétention en MODs et notamment en carbone organique dissous (COD - composé majeur des MODs dans l'eau de mer) afin de réduire la quantité de nutriments utilisables par les bactéries pour développer un biofilm sur les membranes d'OI.

La Figure VI-84 représente les concentrations en COD de l'eau de mer brute et de l'eau en sortie de filtre CAG. Les concentrations en COD de l'eau de mer étudiée étaient plutôt élevées, entre 2 et 6 mg.L⁻¹. Les variations ont été essentiellement dues aux différences de saison et à des épisodes pluvieux ramenant de nombreuses MODs dans les canaux d'arrivée d'eau de mer qui alimentaient l'installation (la situation géographique particulière de l'installation est décrite dans le Chapitre II). Pendant les cinq premiers jours de fonctionnement, la concentration en COD de l'eau en sortie du filtre CAG a été réduite à des seuils en dessous de 1,5 mg.L⁻¹ ce qui correspond à des taux d'abattement entre 60% et 90% (voir Figure VI-85). Ces valeurs de taux d'abattement correspondent à ceux obtenus à l'échelle laboratoire (cf. Chapitre IV). Après 5 jours, la concentration en COD en sortie du filtre CAG a été plus élevée, et n'a jamais atteint une valeur inférieure à 1,0 mg.L⁻¹ ce qui correspond à des taux d'abattement entre 20% et 50% seulement (voir Figure VI-85). Une stabilisation du taux d'abattement a semblé avoir lieu entre 35% et 50% jusqu'au 25^{ème} jour de fonctionnement, jour du premier RL manuel du filtre. Le taux d'abattement a ensuite été stable autour de 40% puis a diminué à nouveau jusqu'à la fin du fonctionnement autour de 25%.

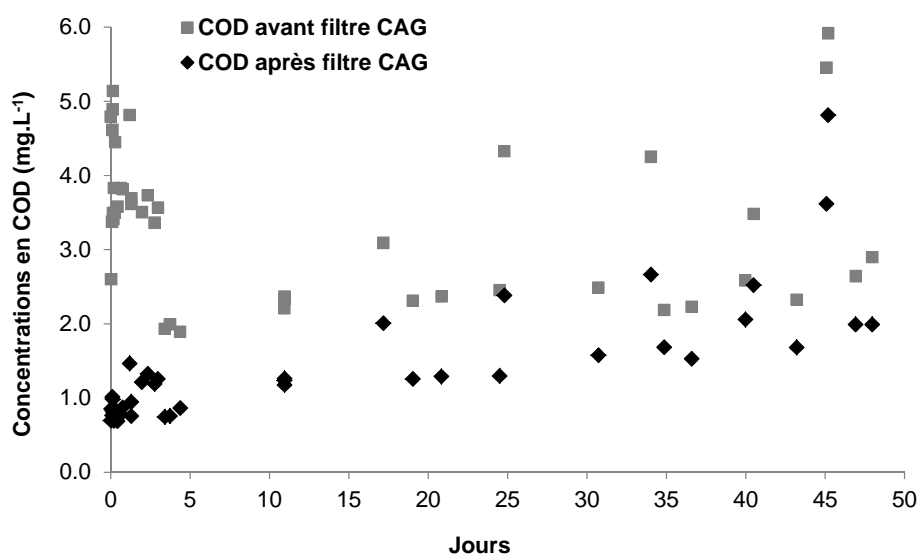


Figure VI-84 : Variations de la concentration en COD avant et après le filtre CAG au cours de l'étude

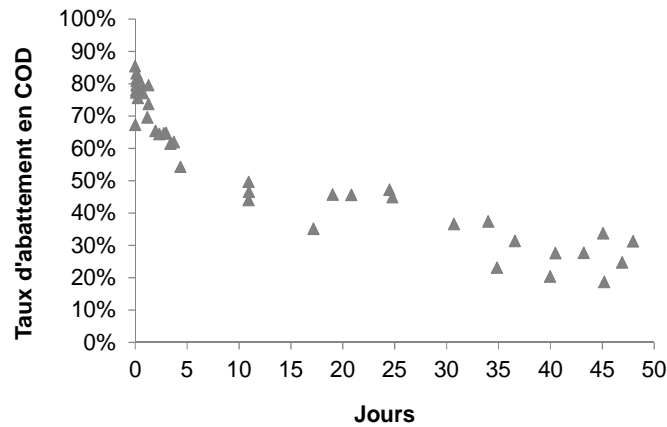


Figure VI-85 : Variation du taux d'abattement en COD par le filtre CAG en fonction des jours

Un comportement similaire a été observé sur la mesure de l'absorbance de l'eau à 254 nm avant et après le filtre CAG. Ces mesures sont présentées sur la Figure VI-86. Ce résultat suggère qu'une partie du COD est liée à la présence de composés aromatiques tels que les substances humiques et que la proportion de ces substances est constante au cours de l'étude.

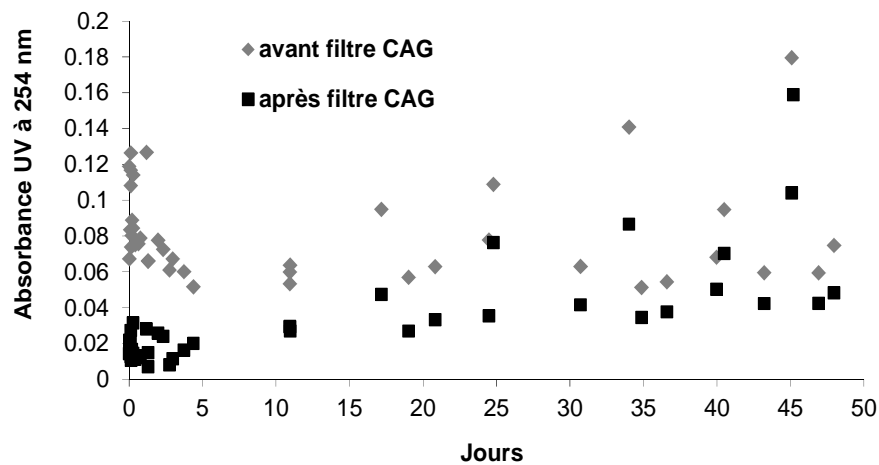


Figure VI-86 : Variations de l'absorbance UV à 254 nm avant et après le filtre CAG en fonction des jours

Le volume de CAG dans le filtre était d'environ 230 L (cf. Chapitre V) soit une masse d'environ 97 kg de CAG en considérant la masse volumique apparente de 420 kg.m^{-3} (donnée fabricant).

D'après les résultats obtenus à l'échelle laboratoire, la capacité d'adsorption maximale q du CAG obtenue par l'isotherme était comprise entre 0 et $1,5 \text{ mg COD.g}^{-1}$ pour des concentrations en COD à l'équilibre entre 0 et 1 mg.L^{-1} . La quantité théorique maximale de COD adsorbable devait donc être comprise entre 0 et 145 g de COD pour une masse de 97 kg d'après l'Équation VI-59.

$$\text{quantité théorique max} = q \times m_{\text{CAG}} \quad \text{Équation VI-59}$$

Pendant les cinq premiers jours de fonctionnement, la concentration en COD, $[\text{COD}]$, de l'eau de mer en entrée du filtre CAG était d'environ 4 mg.L^{-1} . Le débit d'alimentation Q_{gavage} pendant ces

premiers jours était d'environ $7 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, soit un débit massique d'environ $28 \text{ mg}\cdot\text{min}^{-1}$ de COD en entrée du filtre CAG d'après l'Équation VI-60

$$\text{débit massique COD} = Q_{\text{gavage}} \times [\text{COD}] \quad \text{Équation VI-60}$$

Théoriquement, 145 g de COD ont donc pu être adsorbé en 5180 min, soit environ 86 heures ou 3,5 jours, calculé d'après l'Équation VI-61.

$$\text{temps avant saturation} = \frac{\text{quantité théorique max}}{\text{débit massique COD}} \quad \text{Équation VI-61}$$

Les temps de contact en fût vide à l'intérieur du filtre CAG sur la période de l'étude ont toujours été compris entre 20 et 40 min, ce qui a sûrement permis un temps de contact suffisant pour que le transfert de matière externe ne soit pas limitant. Par conséquent, le filtre CAG a pu être saturé en COD en 3 ou 4 jours environ. Ceci pourrait donc expliquer la chute du taux d'abattement en COD à partir du 4^{ème} jour. Néanmoins, le CAG qui aurait dû être saturé, a continué à abattre le COD dans l'eau de mer à hauteur d'environ 25%. Afin de comprendre pourquoi, une analyse plus précise des MODs retenues et relargées ainsi que des mesures de comptage bactérien et de présence d'activité bactérienne ont été réalisées.

Une analyse LC-OCD au jour 11 (après saturation supposée du CAG) est présentée sur la Figure VI-87. Le taux d'abattement global en COD ce jour-là a été de 34%. Toutes les fractions COD ont été réduites par le filtre CAG, sauf les biopolymères qui ont accusé une augmentation de 21%. Les biopolymères sont surtout des polysaccharides et protéines qui peuvent être excrétés par des microorganismes tels que les bactéries ou les algues. Cette augmentation des biopolymères a d'ailleurs été traduite par une augmentation des cPTE de 45 ppb à 56 ppb (données obtenues par analyse LC-OCD). La réduction des autres fractions peut suggérer que le filtre n'était pas encore complètement saturé (allure de réduction des fractions similaires aux résultats à l'échelle laboratoire en un jour de fonctionnement— cf. Chapitre IV). Cela peut également suggérer que des microorganismes se sont accumulés dans le filtre, se développant en consommant une partie du COD et en relargant quelques biopolymères. Cette dernière hypothèse est confirmée par un fort taux d'abattement de 42% des molécules neutres FPM qui ont été récemment corrélées avec la quantité de carbone organique assimilable (COA) présent dans l'eau de mer par Jeong et al. (2014). Il est rappelé que le COA est le carbone directement consommable par les microorganismes (cf. Chapitre I).

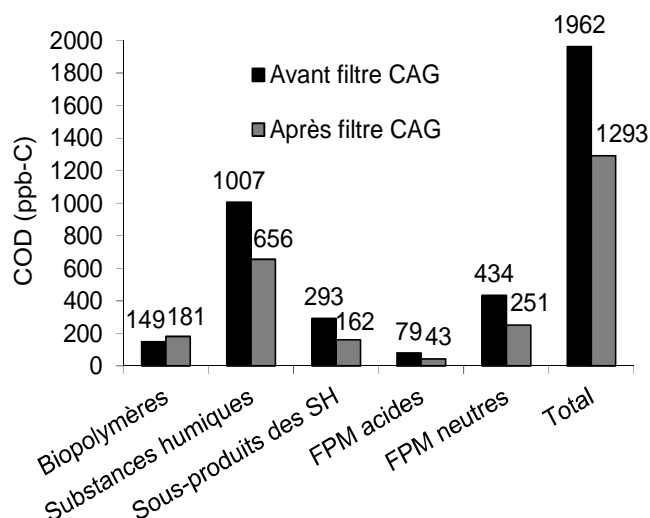


Figure VI-87 : Analyse LC-OCD de l'eau avant et après filtre CAG au jour 11

La caractérisation des MODs dans les eaux peut aussi être complétée par des matrices de fluorescence. Elles ont été réalisées aux jours 1 et 11. Ces spectres de fluorescence nous permettent d'identifier qualitativement par analyse PARAFAC (décrite dans le Chapitre II) les molécules ou groupes de molécules présentes dans les échantillons. En effet, pour les quantifier, il faudrait disposer d'une courbe de calibration avec des composants connus et que toutes les images obtenues aient la même gamme en intensité. Par ailleurs, le faible nombre d'échantillons disponibles pour réaliser l'analyse PARAFAC peut réduire le sens statistique d'une telle analyse.

Les matrices du jour 1 avant et après le filtre CAG sont présentées sur la Figure VI-88. Les deux spectres des eaux avant (a) et après (b) filtre CAG sont semblables, mais une plus faible intensité de fluorescence ressort de l'eau après filtre CAG suggérant une réduction des MODs fluorescentes par le filtre CAG.

L'analyse PARAFAC a permis de déterminer deux composants principaux dans ces deux échantillons présentés sur la Figure VI-89. Le premier (a) contient deux pics d'intensité aux couples de longueurs d'onde Ex/Em : (325/425) et (260/420). Ces deux couples d'intensité maximale correspondent aux pics notés A et C dans le Tableau I-7 du Chapitre I qui sont caractéristiques de substances humiques. Le deuxième (b) contient également deux pics d'intensité aux couples (375/480) et (275/480) qui sont proches des pics D et C caractéristiques des acides fulviques terrestres et des substances humiques. On n'observe pas de variation de type de composants avant et après le filtre CAG, et dans les 2 cas, les MODs fluorescentes sont de type substances humiques.

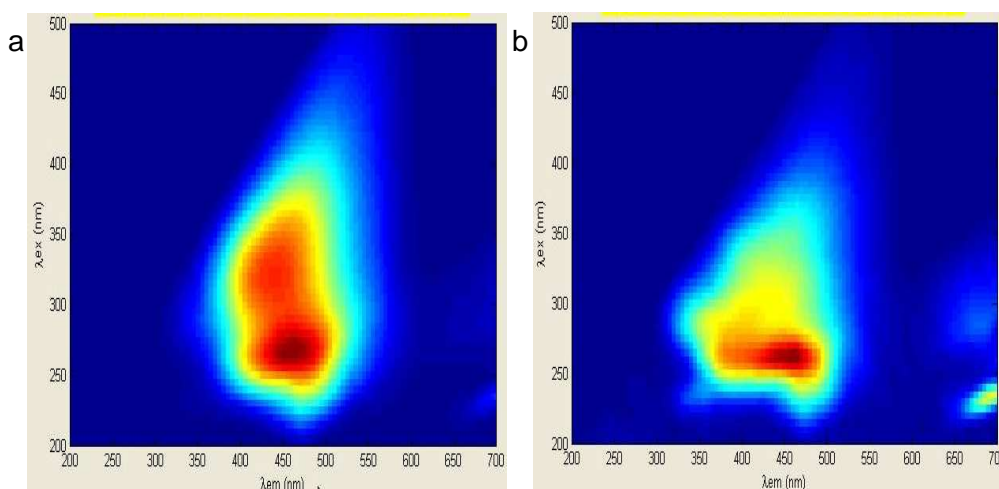


Figure VI-88 : Matrices de fluorescence (a) avant et (b) après filtre CAG au jour 1

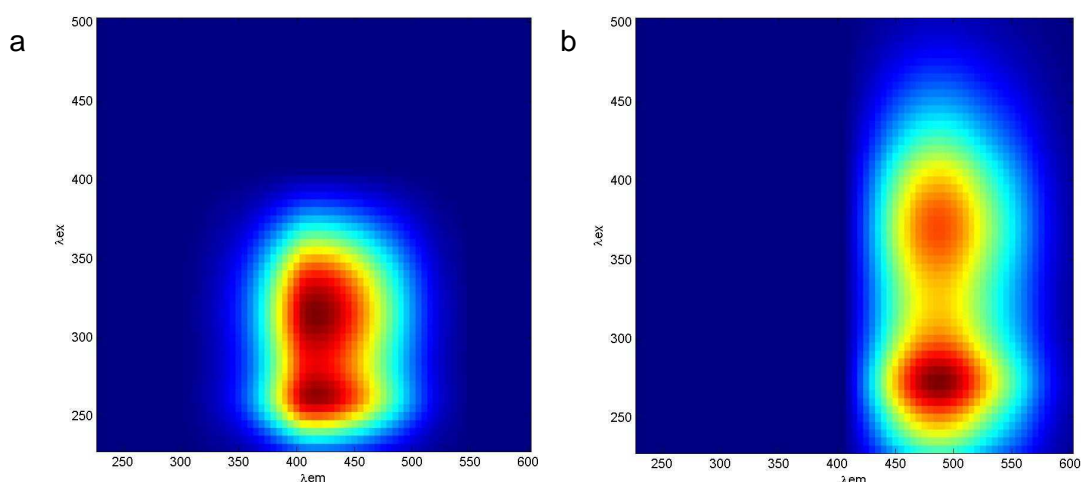


Figure VI-89 : Composants de l'eau au jour 1 après analyse PARAFAC : (a) composant type humique et (b) composant type humique terrestre

Les matrices du jour 11 avant et après le filtre CAG sont présentées sur la Figure VI-90. L'eau avant filtre CAG (a) ce jour-là ne contient que très peu de MODs fluorescentes, alors que l'eau après filtre CAG (b) contient un fort pic d'intensité et un second un peu moins fort. Il semblerait qu'au jour 11, le filtre CAG ait relargué quelques MODs fluorescentes. L'analyse PARAFAC a permis de déterminer trois composants principaux dans ces deux échantillons présentés sur la Figure VI-91. Le premier (a) contient deux pics d'intensité aux couples de longueurs d'onde Ex/Em : (325/425) et (260/420). Ces deux couples d'intensité maximale correspondent aux pics notés A et C dans le Tableau I-7 du Chapitre I qui sont caractéristiques de substances humiques. Le deuxième (b) contient un seul pic d'intensité au couple (300/400) correspondant au pic M caractéristique des substances humiques marines.

Le troisième (c) contient également deux pics d'intensité aux couples (375/480) et (275/480) qui sont proches des pics D et C caractéristiques des acides fulviques terrestres et des substances humiques. Il semble que les composants (a) et (c), présents au jour 1, étaient présents au jour 11 avant et après le filtre CAG. Le composant (b) est, quant à lui, seulement présent au jour 11, et ne semble avoir été présent qu'après le filtre CAG suggérant que ce dernier aurait pu relarguer des substances humiques marines. Certaines substances humiques marines pourraient provenir de la

dégradation de produits excrétés par les bactéries et par les algues de l'eau de mer accumulées dans le filtre CAG.

Par comparaison avec l'analyse LC-OCD de la Figure VI-87, il peut être conclu que : soit ce type de fluorophore (b) ne contient pas de carbone, soit que certains biopolymères fluorescent aux longueurs d'onde de ce pic M normalement caractéristique des substances humiques marines.

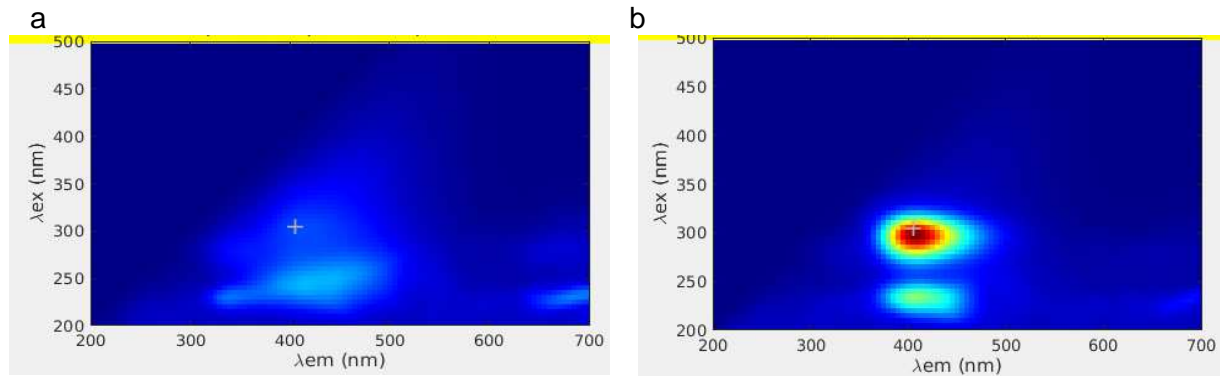


Figure VI-90 : Matrices de fluorescence (a) avant et (b) après filtre CAG au jour 11

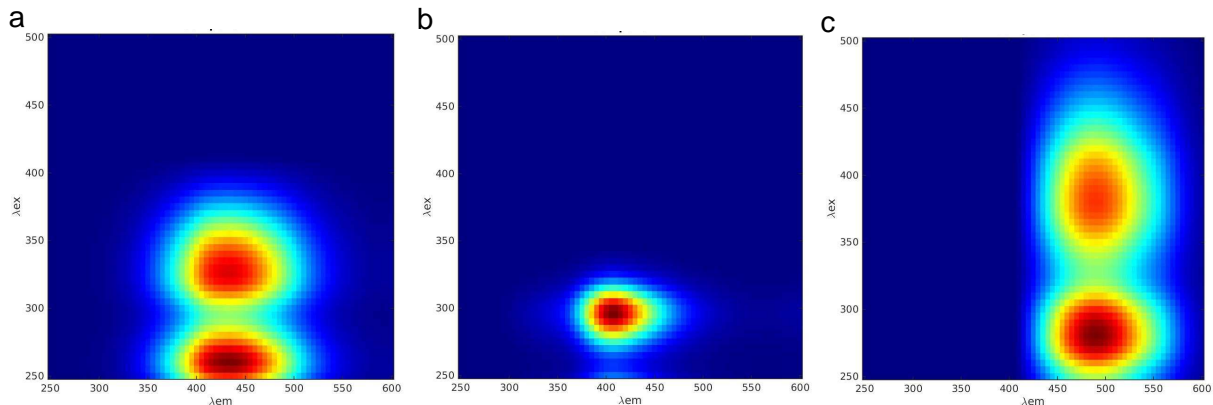


Figure VI-91 : Composants de l'eau au jour 11 après analyse PARAFAC : (a) composant type humique, (b) composant type humique marin et (c) composant type humique terrestre

Afin de prouver l'accumulation de bactéries à l'intérieur du filtre CAG, des comptages sur boîte de Pétri des bactéries hétérotrophes marines ont été réalisés sur les eaux avant et après le filtre CAG au cours de l'étude. Ces mesures n'ont pu être faites qu'à partir du 11^{ème} jour pour des raisons techniques.

La Figure VI-92 présente l'ensemble des résultats obtenus. La quantité de bactéries présentes dans l'eau brute variait d'un jour sur l'autre entre d'environ 200 UFC/0,1 mL jusqu'à plus de 1800 UFC/0,1 mL. Ceci pouvait s'expliquer par les variations de température de l'eau, de matières organiques dissoutes (potentiels nutriments des bactéries) ou par d'autres critères spatio-temporels.

En sortie du filtre CAG, les quantités étaient moindres (entre 30 UFC/0,1 mL et plus de 1300 UFC/0,1 mL) pour tous les points sauf au jour 40, où le nombre de bactéries après le filtre était plus

élevé qu'en entrée. Ce résultat a suggéré qu'il y avait une accumulation de bactéries à l'intérieur du filtre CAG au cours du temps jusqu'aux RL manuels puisque la concentration en bactérie dans l'eau en sortie du filtre était vraiment réduite par rapport à celle en entrée du filtre. Après les RL manuels (intervenant aux jours 25, 40 et 45), une déstructuration de la population microbienne et du biofilm potentiel à l'intérieur du filtre semble avoir eu lieu, réduisant ainsi l'attachement des nouvelles bactéries arrivant dans le filtre puisque la différence de concentrations en bactérie dans l'eau entre l'entrée et la sortie du filtre était vraiment faible. Cet effet n'aurait pas duré dans le temps dans la mesure où seulement quelques jours (moins de 2 jours après le jour 45 par exemple) ont suffi pour retrouver des niveaux d'accumulation de bactéries à l'intérieur du filtre similaires à ceux avant RL.

L'accumulation de bactéries formant un biofilm sur et entre les grains de CAG a dû également contribuer à l'augmentation de la perte de charge observée précédemment. Cette activité biologique a probablement aussi été responsable de la réduction résiduelle de COD (après saturation supposée du CAG).

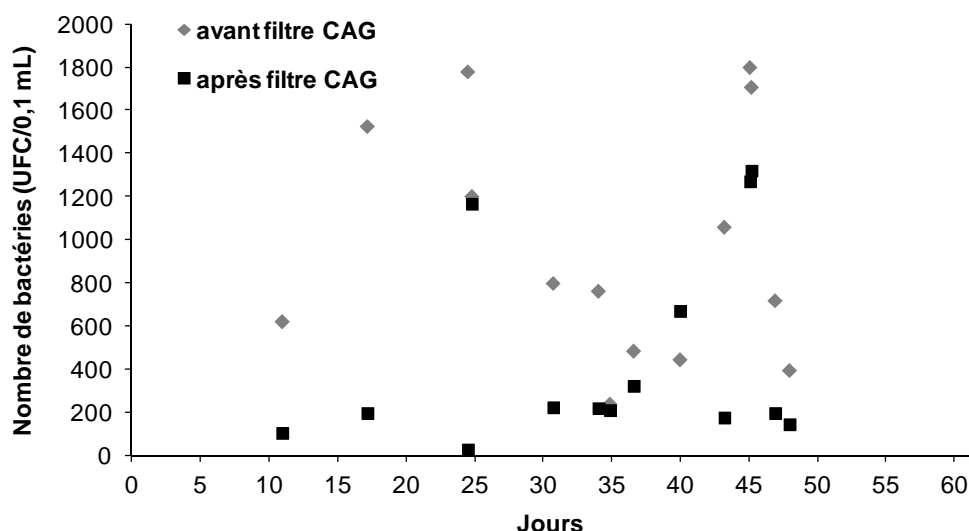


Figure VI-92 : Variations du nombre de bactéries hétérotrophes marines avant et après le filtre CAG au cours de l'étude

La consommation en oxygène dissous peut être un autre facteur représentatif de l'activité bactérienne hétérotrophe (voir Chapitre II). Elle a été mesurée à trois reprises aux jours 45,2h après le RL, au jour 47 après un arrêt de l'installation de 24h, et au jour 48 après un arrêt de l'installation de 3 jours. Les arrêts de l'installation, pour causes de maintenance, ont donc fait stagner l'eau à l'intérieur du filtre.

Il a été choisi de réaliser ces mesures à trois temps de contact en fût vide différents : 19,5 min, 21 min et 36 min. Les résultats sont présentés sur la Figure VI-93. Au temps 0, les consommations en oxygène ont été importantes (entre 20 et 60 mg.min⁻¹), sans doute dues à la stagnation de l'eau et aux bactéries consommant l'oxygène à l'intérieur du filtre pendant 2h, 24h ou 3 jours.

Cette consommation a diminué, jusqu'à stagner autour de 10 mg.min⁻¹ à partir de 30 ou 40 min de fonctionnement pour tous les temps de contact étudiés. Il semblerait que plus le temps de

contact ait été grand, plus la stagnation a été atteinte rapidement. Par ailleurs, la consommation d'oxygène n'a pas pu être due à l'adsorption (vérifié en laboratoire avec de l'eau de mer stérile).

Par conséquent, il peut être conclu que l'activité biologique hétérotrophe est bien présente dans le filtre CAG, surtout dans les derniers jours de fonctionnement et même après les RL manuels.

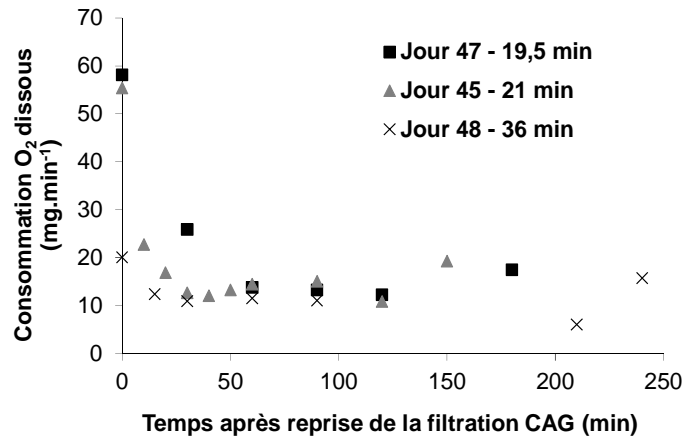


Figure VI-93 : Consommation en oxygène dissous dans le filtre CAG à trois temps de contact différents

Le filtre CAG s'est donc montré efficace pour réduire jusqu'à 80% du COD dans l'eau de mer les trois premiers jours de fonctionnement. Il a été supposé que cette réduction était due en particulier à des phénomènes d'adsorption, comme démontré à l'échelle laboratoire dans les chapitre III et IV.

Puis, un taux d'abattement résiduel en COD d'environ 25% a été observé. Il a été mis en évidence que cet abattement par le filtre CAG pouvait être expliqué par le développement d'un biofilm sur les grains de CAG qui contribuerait à une consommation de COD. Ceci avait déjà été mis en évidence à l'échelle laboratoire en eau de mer par Naidu et al. (2013), Jeong et al. (2013a), ou à l'échelle industrielle en eau douce par Velte, et al. (2011) ou Gibert et al. (2013a ; 2013b). Le Tableau VI-49 présente une comparaison des résultats de cette étude sur l'élimination du COD avec ceux de la littérature en eau de mer à l'échelle laboratoire et en eau douce à la même échelle (semi-industrielle).

Tableau VI-49 : Comparaison des résultats de cette étude sur l'élimination du COD par filtre CAG avec ceux de la littérature

Paramètres	Cette thèse	Naidu et al., 2013	Jeong et al., 2013a	Nguyen et al., 2014	Velten et al., 2011	Gibert et al., 2013
Echelle	Semi-industrielle	Laboratoire	Laboratoire	Laboratoire	Semi-industrielle	Semi-industrielle
Concentration en COD moyenne de l'eau (mg.L ⁻¹)	Eau de mer [1,9 -5,9]	Eau de mer 1,85	Eau de mer 2,31	Eau de mer [1,41 -1,64]	Eau douce après ozonation 1,1	Eau douce après ozonation [1,1 -5,5]
Taux d'abattement en COD et durée de fonctionnement	80 % après 1 jour ; 40 % après 10 jours ; 25 % après 30 jours	60-70 % après 15 à 30 jours	22 % après 30 jours ; 39 % après 75 jours	64 % après 4 jours	82 % pendant 10 jours ; 30 % après 198 jours	Plus de 50 % après 10 jours ; 33 % après 240 jours
Vitesse de filtration (m.h ⁻¹)	3	5 à 10	5	10	5,9	4,8
Paramètres de rétrolavage	Entre 5 m.h ⁻¹ et 10 m.h ⁻¹ pendant plus de 60 min 3 fois en 60 jours	Non spécifié mais pertes de charges ont augmenté après 5 jours	5 m.h ⁻¹ pendant 2 min occasionnellement	Non spécifié	Aucun RL réalisé pendant 6 mois	17,4 m.h ⁻¹ pendant 50 min 1 fois par semaine
Caractéristiques du CAG	Houille, act. physique d = [0,43 – 1,7] mm S _{BET} = 950 m ² .g ⁻¹	d ₅₀ = 0,41 mm S _{BET} = 1000 m ² .g ⁻¹	d = [0,43 – 1,7] mm S _{BET} = 950 m ² .g ⁻¹	d = [0,42 – 0,6] mm S _{BET} = 1000 m ² .g ⁻¹	Houille, act. physique d = [1,5 – 1,7] mm	Houille, act. physique d = [0,6 – 0,7] mm S _{BET} = 1000 m ² .g ⁻¹

Tous les CAGs des études ont la même surface spécifique ($950 \pm 50 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) mais des diamètres de grain différents. Les 3 études sur eau de mer, menées en laboratoire, ne précisent pas la nature ni le type d'activation des CAG utilisés. La différence des taux d'abattement en COD observée entre ces études peut donc être due :

- à la différence de matériau, type d'activation, ou diamètre de grain des CAGs ;
- à la différence de qualité d'eau en entrée (type d'eau, concentrations en COD...) ;
- à la mise en œuvre du procédé et son échelle (vitesse de filtration, taille de la colonne, ...).

Tout d'abord, en eau de mer avec des concentrations en COD relativement faibles par rapport à notre étude (moins de $2,31 \text{ mg.L}^{-1}$) et à l'échelle laboratoire:

-Naidu et al. (2013) ont des taux d'abattement, attribués à la biodégradation, supérieurs (plus de 60% au lieu de 25% pour notre étude) après 15 à 20 jours de fonctionnement même avec une vitesse de filtration supérieure. Le diamètre des grains utilisés est plus petit (diamètre nominal de 0,41 mm) ce qui augmente la surface globale disponible pour le développement du biofilm et ce qui pourrait donc expliquer ces taux d'abattement. Par contre, les pertes de charge avec ce diamètre peuvent être très importantes et ils ont spécifié qu'elles ont augmenté après 5 jours de fonctionnement à l'échelle laboratoire. Ils ont effectué des RL périodiques mais leur fréquence et leur durée n'ont pas été précisées.

-Jeong et al. (2013a) ont des taux d'abattement plus faibles sur les 30 premiers jours, puis qui augmentent et deviennent proches de ceux obtenus dans notre étude. Les diamètres de grain, ainsi que la vitesse de filtration sont proches. Ils ont réalisé des RL à la même vitesse pendant 2 min régulièrement pour palier l'élévation des pertes de charge. Par ailleurs, malgré les RL, ils rapportent qu'il est possible de maintenir la structure de la communauté bactérienne. Par conséquent, cette structure peut être maintenue si les RL occasionnels imposent une contrainte de cisaillement contrôlée mais suffisante pour réduire les pertes de charge. Ils proposent aussi d'enrichir de tels filtres avec des bactéries qui dégradent particulièrement le COA mais des études complémentaires sont nécessaires pour trouver de telles bactéries puisque c'est finalement un mélange complexe de plusieurs bactéries qui contribuent à cette biodégradation.

-Nguyen et al. (2014) à l'échelle laboratoire ont des taux d'abattement de plus de 60% après seulement 4 jours de fonctionnement pour des grains de petits diamètres. Par conséquent, il pourrait être considéré qu'à cette échelle de temps, le phénomène majeur observé dans cette étude est encore l'adsorption.

La comparaison avec les études réalisées à la même échelle (semi-industrielle), en eau douce permet d'enrichir la discussion. En effet :

-Velten et al. (2011) avec un CAG de grand diamètre (plus de 1,5 mm) ont des taux d'abattement similaires aux nôtres après plus 198 jours à une vitesse de filtration deux fois supérieure et reportent qu'ils n'ont réalisé aucun RL. Ils ont en revanche, une plus faible concentration en COD en entrée ($1,1 \text{ mg.L}^{-1}$). Ces résultats pourraient laisser penser qu'un CAG d'un diamètre plus grand pourrait permettre la biodégradation sur une durée plus longue. En effet, les pertes de charge étant réduites, le besoin en RL serait diminué, et donc ainsi le risque de déstructuration du biofilm.

-Gibert et al. (2013) avec un CAG de petit diamètre (moins de 0,7 mm) ont aussi des taux d'abattement similaires aux nôtres après plus de 240 jours avec une vitesse de filtration et une concentration en COD en entrée proches. Des RL ont été réalisés une fois par semaine à une vitesse trois fois supérieure à celle de la filtration, afin de réduire les pertes de charge. Le biofilm qu'ils observent n'a pas été déstructuré lors de ces RL. Il semble donc que des RL réguliers peuvent être envisagés s'ils sont contrôlés (en vitesse et en durée). Le remplacement du CAG et/ou sa régénération peut alors être retardée grâce à la biodégradation qui contribue à l'élimination du COD à hauteur d'environ 30 %.

La suite de l'étude a porté sur l'influence de cette première étape de prétraitement d'eau de mer par filtre CAG sur la deuxième étape proposée: l'UF. Dans une première partie, seront présentées des mesures de vitesses de colmatage, menées à l'échelle laboratoire, avec deux membranes d'UF en PES (50 kDa et 300 kDa). Ces mesures nous ont permis d'analyser l'effet du filtre CAG (placé sur l'installation) sur le pouvoir colmatant de l'eau. Puis, l'influence du filtre CAG sera évaluée directement sur le module d'UF implanté sur l'installation de dessalement.

VI.2.1.2.3. Vitesses de colmatage de membranes d'UF

Comme expliqué dans le Chapitre II, la mesure de la vitesse de colmatage par paliers de pression d'une membrane plane d'UF donnée, est une méthode permettant de caractériser le pouvoir colmatant d'une eau, et ainsi de comparer entre elles la qualité de différentes eaux. Pour un même volume filtré, il a été observé une chute de flux de plus en plus rapide, lorsque la PTM augmente. Ces chutes de flux sont associées à des résistances de colmatage qui permettent de calculer la vitesse de colmatage de l'eau étudiée pour chaque PTM. Pour les deux membranes de 50 kDa et 300 kDa, la vitesse de colmatage des eaux avant et après filtre CAG a été déterminée et comparée.

Les résultats de ces mesures sont présentés sur la Figure VI-94-a pour le jour 17 et sur la Figure VI-94-b pour le jour 35. Dans chaque cas, la vitesse de colmatage est mesurée pour l'eau avant et après filtre CAG, et pour les deux membranes. Pour le jour 17 (Figure VI-94-a), la comparaison des vitesses de colmatage obtenues pour les deux membranes a été réalisée jusqu'à une PTM de 2,5 bar, même si la PTM maximale préconisée par le fabricant pour la membrane de 300 kDa est de 0,7 bar. Pour les deux membranes, les vitesses de colmatage ont augmenté lorsque la PTM a été augmentée (les particules sont amenées plus rapidement à la surface de la membrane ce qui réduit le flux plus rapidement) même si le dernier point pour la membrane de 50 kDa semble indiquer une stabilisation de la vitesse de colmatage. Un autre point à une PTM plus grande permettrait de confirmer la tendance.

Le Tableau VI-50 présente l'analyse de la turbidité et de la concentration en COD de l'eau au jour 17 avant et après UF et au jour 35 pour l'alimentation seulement (la mesure après UF pour ce jour n'a pas été possible).

Une analyse de l'effet du filtre CAG et du seuil de coupure sur les vitesses de colmatage aux deux jours est proposée dans la suite de ce paragraphe.

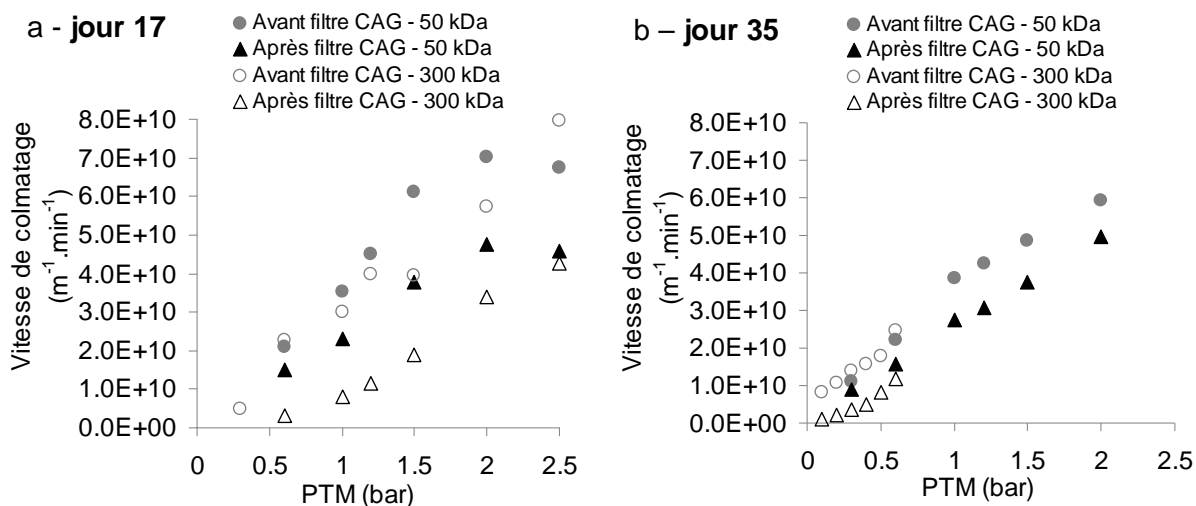


Figure VI-94 : Vitesse de colmatage des eaux avant et après filtre CAG d'une membrane PES 50 kDa et 300 kDa pour les jours (a) 17 et (b) 35

Tableau VI-50 : Analyse de la turbidité et de la concentration en COD de l'eau au jour 17 et 35

	Turbidité ($\pm 0,1$ NTU)		COD ($\pm 0,1$ mg.L ⁻¹)	
	Eau avant CAG	Eau après CAG	Eau avant CAG	Eau après CAG
Alimentation de l'UF au jour 17	168	1,3	3,1	2,0
Après UF - 50 kDa (jour 17)	0,1	0,2	3,0	1,7
Après UF - 300 kDa (jour 17)	0,2	0,2	3,0	1,9
Alimentation de l'UF au jour 35	29	14,9	2,2	1,7

a) Effet du filtre CAG

Dans tous les cas au jour 17 (Figure VI-94-a), les vitesses de colmatage de l'eau après le filtre CAG ont été plus faibles que celles de l'eau brute (avant CAG). Ceci s'explique par la différence de qualité de l'eau : il y a beaucoup moins de particules et matières organiques, responsables du colmatage de l'UF, dans l'eau après filtre CAG au jour 17 que dans l'eau brute (voir Tableau VI-50). Le filtre CAG a donc permis de réduire la vitesse de colmatage de membranes de 50 kDa et 300 kDa au jour 17.

Pour le jour 35 (Figure VI-94-b), la PTM maximale de 0,7 bar pour la membrane de 300 kDa a été respectée. Comme au jour 17, pour les deux membranes, les vitesses de colmatage ont augmenté lorsque la PTM a été augmentée. Les vitesses de colmatage de l'eau avant le filtre CAG ont aussi été plus grandes que celles de l'eau après et l'écart entre les deux semble rester quasiment constant (d'environ 10^{10} m⁻¹.min⁻¹). Ceci s'explique à nouveau par la différence de qualité de l'eau : il y a beaucoup moins de particules et matières organiques, responsables du colmatage de l'UF, dans l'eau après filtre CAG au jour 35 (voir Tableau VI-50). Le filtre CAG a donc aussi réduit la vitesse de colmatage sur des membranes de 50 kDa et 300 kDa au jour 35.

b) Effet du seuil de coupure des membranes

Pour le jour 17, concernant la comparaison de comportement des deux membranes, il est constaté que celui-ci dépend de l'eau étudiée. Pour l'eau avant filtre CAG, les deux membranes ont présenté les mêmes augmentations de vitesses de colmatage avec la PTM (mêmes valeurs à l'incertitude près). Ceci peut s'expliquer par le même taux d'abattement en turbidité (de l'eau avant filtre CAG (99,9 %)) quel que soit le seuil de coupure (voir Tableau VI-50).

La turbidité est en effet représentative de la présence de particules, qui sont les composés principalement retenus par les deux membranes. D'ailleurs, un taux d'abattement en COD de seulement 3% est obtenu pour les deux membranes (voir Tableau VI-50), démontrant ainsi que les matières organiques n'ont pas joué de rôle prépondérant dans l'augmentation des vitesses de colmatage.

Pour l'eau après filtre CAG, il y a une différence de comportement en fonction du seuil de coupure des membranes. Les vitesses de colmatage augmentent de la même manière mais sont plus faibles, à toutes les PTM, pour la membrane de 300 kDa que pour celle de 50 kDa. Les taux d'abattement en turbidité de l'eau après filtre CAG ont été à nouveau identiques (85%) pour les deux membranes, mais la turbidité de l'eau initiale était relativement faible autour de 1 NTU seulement. La différence de comportement pourrait plutôt s'expliquer par la différence du taux d'abattement en COD. En effet, la membrane de 50 kDa a permis de réduire de 15 % la concentration en COD de l'eau après filtre CAG alors que la membrane de 300 kDa n'a permis de réduire cette concentration que de 5 %. Plus de matières organiques ont donc été retenues par la membrane de 50 kDa et sont donc probablement responsables d'une vitesse de colmatage plus rapide.

La comparaison de comportement des deux membranes pour une même eau est moins aisée pour le jour 35 puisqu'il n'y a que deux points de comparaison (à 0,3 et 0,7 bar). Néanmoins, comme au jour 17, il semble que pour l'eau avant filtre CAG, les deux membranes ont présenté les mêmes augmentations de vitesses de colmatage avec la PTM (mêmes valeurs à l'incertitude près). De même, pour l'eau après filtre CAG, il semble que les vitesses de colmatage augmentent de la même manière mais sont plus faibles, aux deux PTM, pour la membrane de 300 kDa que pour celle de 50 kDa. Les mêmes explications que précédemment concernant la qualité de l'eau pourraient être avancées ici.

Enfin, entre les deux jours, la différence de valeurs de vitesse de colmatage s'explique par la différence de qualité de l'eau. Pour l'eau avant filtre CAG, les vitesses de colmatage sont plus grandes pour toutes les PTM au jour 17 puisque la turbidité est beaucoup plus grande qu'au jour 35. Pour l'eau après filtre CAG, les vitesses de colmatage sont assez similaires pour la membrane de 300 kDa alors qu'elles sont plus grandes au jour 35 pour la membrane de 50 kDa qu'au jour 17. La turbidité de l'eau après filtre CAG au jour 35 est en effet plus de dix fois plus grande que celle au jour 17 (voir Tableau VI-50).

c) Conclusion sur la mesure des vitesses de colmatage à l'échelle laboratoire

Pour les deux membranes planes étudiées, il a été démontré que l'eau prétraitée par CAG présentait des vitesses de colmatage plus faibles que l'eau brute à toutes les PTM étudiées, et ce à deux périodes de fonctionnement différentes.

Cette étude préliminaire a montré que le prétraitement par CAG permettait de réduire le pouvoir colmatant de l'eau, réduisant ainsi les vitesses de colmatage de deux membranes de seuil de coupure différent.

En outre, la vitesse de colmatage de la membrane de 300 kDa est généralement moindre que celle observée pour la membrane de 50 kDa. Cette différence est attribuée à la rétention des membranes vis-à-vis de la MOD, la membrane de 300 kDa laissant passer plus de COD que celle de 50 kDa.

Le module d'UF installé sur l'installation de dessalement est un module à fibres creuses d'UF en PES à environ 200 kDa. Il pourrait donc être attendu que le comportement de cette membrane se rapproche de celui observé à l'échelle laboratoire avec la membrane de 300 kDa. L'intérêt du prétraitement par CAG sur les performances de l'UF du pilote ainsi que l'intérêt global du prétraitement couplé sur la qualité de l'eau de mer prétraitée seront étudiés dans la section suivante VI.2.2.

VI.2.2. Performances de l'UF

VI.2.2.2. *Analyse du colmatage de l'UF et flux net produit*

L'UF de l'installation de dessalement a fonctionné en mode frontal, pendant un temps cumulé de 62 jours, à différentes conditions de filtration et de rétrolavage (RL). Celles-ci sont présentées dans le Tableau VI-51.

Les durées de filtration ont été comprises entre 15 et 25 min, celles de RL entre 60 et 120 s. La majorité des RL ont été chlorés entre 1 et 3 ppm pendant la première moitié de la durée du RL (entre 20 et 60 s - pour éviter la présence de chlore dans l'OI). Les flux de RL étudiés ont été de 75 ou 131 L.h⁻¹.m⁻². Des RL « améliorés », c'est-à-dire couplés à des rinçages, à plus forte concentration en chlore et de durée plus longue ont été réalisés fréquemment, en particulier après les divers arrêts de l'installation ou après de grandes chutes de perméabilité (tous les 3,5 jours en moyenne). Ces RL sont notés CEB (*chemical enhanced backwash*) sur la Figure VI-95. Les conditions de CEB ont été relativement variables avec des durées comprises en 3 et 10 min à un flux de 131 L.h⁻¹.m⁻² et des concentrations en chlore comprises entre 1 et 5 ppm. Chaque CEB est terminé par un rinçage à l'eau non chlorée.

Tableau VI-51 : Conditions de filtration et de RL de l'UF

Jours	Durée de filtration (min)	Durée de RL (s)	Flux de RL (L.h ⁻¹ .m ⁻²)
0-3,5			75
3,5-4,5	20	60	
4,5-5,5		120	
5,5-11	15		
11-19	17		
19-28	16	90	
28-34	17		
34-36,5	16	80	131
36,5-38,5	18	120	
38,5-44	20		
44-48	25	80	
48-54	20		
54-61.5	17	90	

La Figure VI-95 présente la perméabilité ramenée à 20°C de la membrane d'UF en fonction du temps ainsi que les flux bruts et nets produits. Le flux net J_{net} est calculé selon l'Équation VI-62. Les éventuels temps morts dus à l'action des électrovannes et de la montée en fréquence des pompes n'ont pas été considérés.

$$J_{net} = \frac{\text{volume net produit par cycle}}{\text{durée d'un cycle} \times \text{surface}} = \frac{(Q_{filtration} \times t_{filtration}) - (Q_{RL} \times t_{RL})}{(t_{filtration} + t_{RL}) \times S} \quad \text{Équation VI-62}$$

Avec :

$Q_{filtration}$	Débit de filtration
Q_{RL}	Débit de RL
$t_{filtration}$	Durée de filtration
t_{RL}	Durée de RL
S	Surface membranaire

L'UF est elle-même prétraitée par le couplage préfiltre à disque et filtre CAG du jour 1 jusqu'au jour 48. Puis le filtre CAG a été by-passé, l'UF a donc été uniquement protégée par les préfiltres à disques à 130 µm du jour 48 jusqu'au dernier jour de fonctionnement de l'installation.

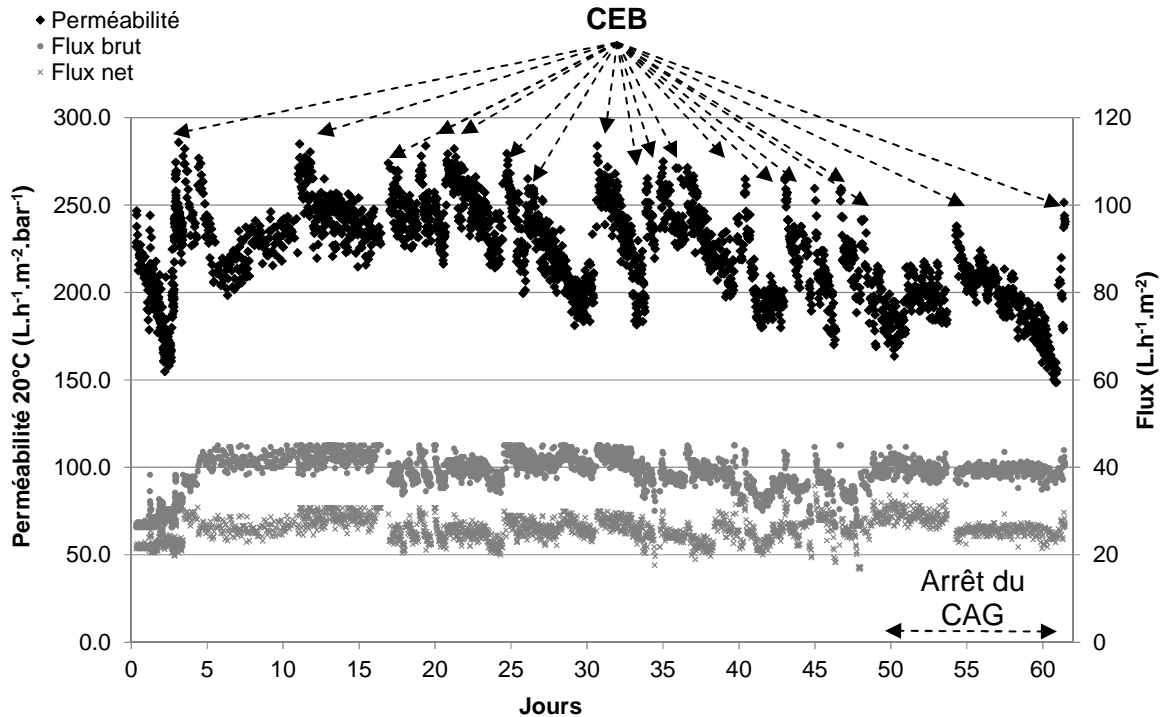


Figure VI-95 : Variations de la perméabilité et des flux brut et net de l'UF au cours de l'étude

L'observation des chutes de perméabilité de la membrane de la Figure VI-95 indique que pendant les 3,5 premiers jours, la chute de perméabilité a été assez brutale passant de $250 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ à environ $150 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$. Puisque la qualité de l'eau après filtre CAG (et donc en entrée d'UF) a été relativement constante en matière de turbidité (voir Figure VI-82) et concentration COD (voir Figure VI-84), cette chute s'explique par les conditions de filtration et de RL, qui s'observent à travers le rapport élevé de 73% entre le flux net obtenu (environ $22 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) et le flux brut ($30 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$). Ce rapport élevé traduit une durée de filtration relativement longue (20 min), et une durée et un flux de RL relativement faibles (60 s et $75 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$). Par conséquent, le flux de RL a été augmenté dans la suite de l'étude et maintenu à $131 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ pour s'approcher du flux de dimensionnement (cf. Chapitre V).

Après cette première chute de perméabilité, un premier CEB a été réalisé et a révélé que la perméabilité initiale était, en réalité, proche de $280 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$. La différence avec la perméabilité du jour 0 a pu être expliquée par le fait que les premiers essais à l'eau du réseau, quelques semaines auparavant, aient pu commencer à colmater la membrane d'UF.

Par la suite, la perméabilité de la membrane n'est jamais descendue en dessous de $200 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ (pour un même rapport flux net/flux brut d'environ 63% et des conditions de RL identiques) jusqu'au jour 25. Sur cette période, la qualité de l'eau en entrée d'UF (sortie de CAG) a été relativement constante (en termes de turbidité, COD et bactéries - voir paragraphes précédents). Après ce jour 25 durant lequel le filtre CAG a été rétrolavé, des chutes de perméabilité plus abruptes ont été observées nécessitant de nombreux CEB jusqu'au jour 40, pour des rapports flux net/flux brut similaires aux jours précédents.

Du jour 40 jusqu'au by-pass du filtre CAG (jour 48), afin de réduire les pertes en eau, un rapport flux net/flux brut plus grand d'environ 75% a alors été mis en place, en augmentant la durée de

filtration à 20 ou 25 min (au lieu de moins de 18 min auparavant), les conditions de RL restant inchangées. Comme on pouvait s'y attendre, des chutes de perméabilité encore plus grandes ont alors été constatées et les CEB ne permettaient plus de revenir à la perméabilité initiale.

Ces conditions ont donc contribué à l'apparition d'un colmatage irréversible. Colmatage irréversible qui s'est ensuite confirmé après l'arrêt du prétraitement par filtre CAG (qualité de l'eau moins bonne – voir paragraphes suivants) et ce, quel que soit le rapport de flux net/flux brut de 75% (pour les jours 48 à 54) ou de 63% (pour les jours 54 à 62). Le dernier CEB a permis de retrouver une perméabilité de $200 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ soit environ une perte de 30% sur toute la durée de l'étude (2 mois) par rapport à la perméabilité initiale au jour 0. Seul un lavage chimique (acide/base) aurait éventuellement permis de retrouver la perméabilité initiale.

Jezowska et al. (2009) ont constaté une réduction de perméabilité d'une membrane UF en PES de $250 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ à $150 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ en seulement trois jours de fonctionnement sur eau de mer pour un flux brut de $60 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ et des durées de filtration et de RL respectivement de 20 min et 70 s. Ils n'ont pas conclu à un bénéfice du CEB toutes les 4h pendant 2 min à 20-100 ppm. Xu et al. (2008) ont montré une chute de perméabilité d'une membrane UF en PES (150 kDa) de $700 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ à $150 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ en 8 jours sans CEB sur eau de mer. Quant à Brehant et al. (2002), la chute de perméabilité constatée en 3 jours a été de $200 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ à $100 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ avec des durées de filtration de 30 min et des RL chlorés à 5 ppm.

Dans toutes ces études, la qualité de l'eau de mer brute était bien meilleure que celle de cette étude. Néanmoins, des comportements similaires à ceux obtenus ici ont pu être observés ce qui démontre que le filtre CAG pourrait prévenir le colmatage de l'UF avec une eau de mer chargée en MOD.

Sur la période où l'UF a été prétraitée par le filtre CAG non rétrolavé, il a semblé qu'un rapport flux net/flux brut de 63%, ou moins, était nécessaire pour empêcher des chutes de perméabilité trop rapides. Les CEB permettaient de revenir à la perméabilité initiale. Après le premier RL manuel du CAG, même des rapports flux net/flux brut de 63% n'ont pas empêché les chutes de perméabilités trop rapides et les CEB ont commencé à ne plus pouvoir garantir un retour à la perméabilité initiale. Ceci s'est logiquement aggravé pour des rapports flux net/flux brut de l'ordre de 75%.

Sur la période où l'UF n'a plus été prétraitée par le filtre CAG, les CEB ne permettaient plus du tout le retour à la perméabilité initiale et des chutes de perméabilité importantes ont même été observées pour de rapports flux net/flux brut d'environ 63%.

L'intérêt du filtre CAG avait été démontré à l'échelle laboratoire (cf. Chapitre IV) pour prévenir le colmatage de l'UF. Il semble que cela soit confirmé à l'échelle semi-industrielle sur plusieurs jours, et ce d'autant plus si le CAG n'est pas rétrolavé.

Les différences de qualité de l'eau en entrée de l'UF au cours du temps ainsi que l'impact de l'UF sur cette qualité d'eau vont être présentées dans les parties suivantes afin de mieux comprendre les chutes de perméabilités de la membrane d'UF.

VI.2.2.3. *Rétention des particules et colloïdes*

L'un des avantages majeurs de l'UF est de pouvoir retenir toutes les particules d'une eau (cf. Chapitre I, III et IV). La Figure VI-96 présente les mesures de turbidité avant et après l'UF sur la période de l'étude.

Sur la période étudiée, l'UF a permis de garantir une turbidité comprise entre 0,07 NTU et 0,52 NTU avec une valeur moyenne de 0,18 NTU, et ce quelles que soient les turbidités en entrée. Ces résultats sont en cohérence avec d'autres études d'UF d'eaux de mer (voir Chapitre I) et confirment l'intérêt de l'UF à garantir une qualité d'eau constante en matière de quantité de particules.

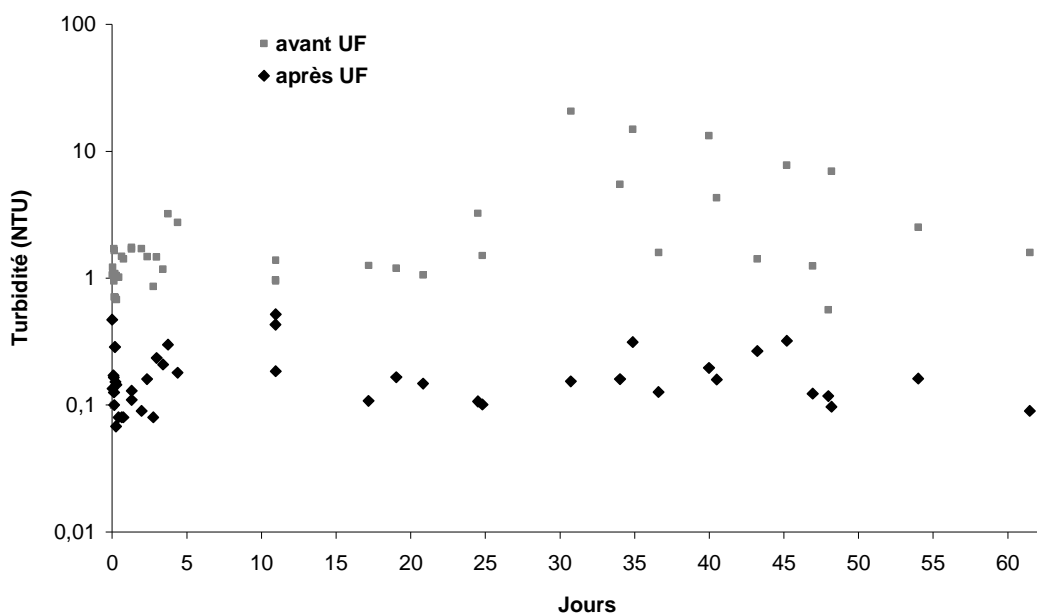


Figure VI-96 : Variations de la turbidité avant et après l'UF au cours de l'étude (échelle log)

En complément de la mesure de la turbidité, des mesures de SDI ont aussi été réalisées. L'étape d'UF étant la dernière du prétraitement avant OI, il a été important de comparer les valeurs de SDI en sortie d'UF à celles préconisées par les fabricants d'OI. Il est considéré qu'un SDI_{15min} supérieur à 5 est inacceptable et qu'un SDI_{15min} inférieur à 3 permet un fonctionnement de l'OI sur plusieurs mois sans lavage chimique (cf. Chapitre I).

La Figure VI-97 présente l'évolution du SDI_{5min} et la Figure VI-98 celle du SDI_{15min} avant et après l'UF. Certaines mesures n'ont pas pu être effectuées pour le SDI_{15min} car la quantité d'échantillon nécessaire était trop grande (plus de 15 L parfois) ou en raison du fait que le flux était proche de 0, ce qui signifiait que le SDI est très grand (c'est le cas de l'eau avant UF après le jour 48).

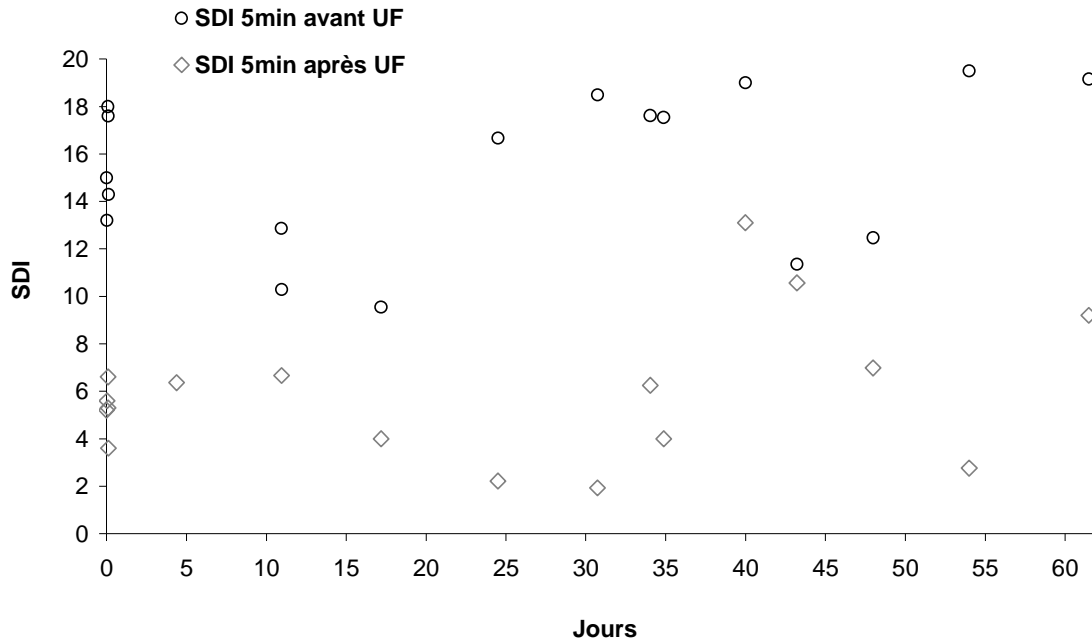


Figure VI-97 : Variations du SDI_{5min} avant et après UF au cours de l'étude

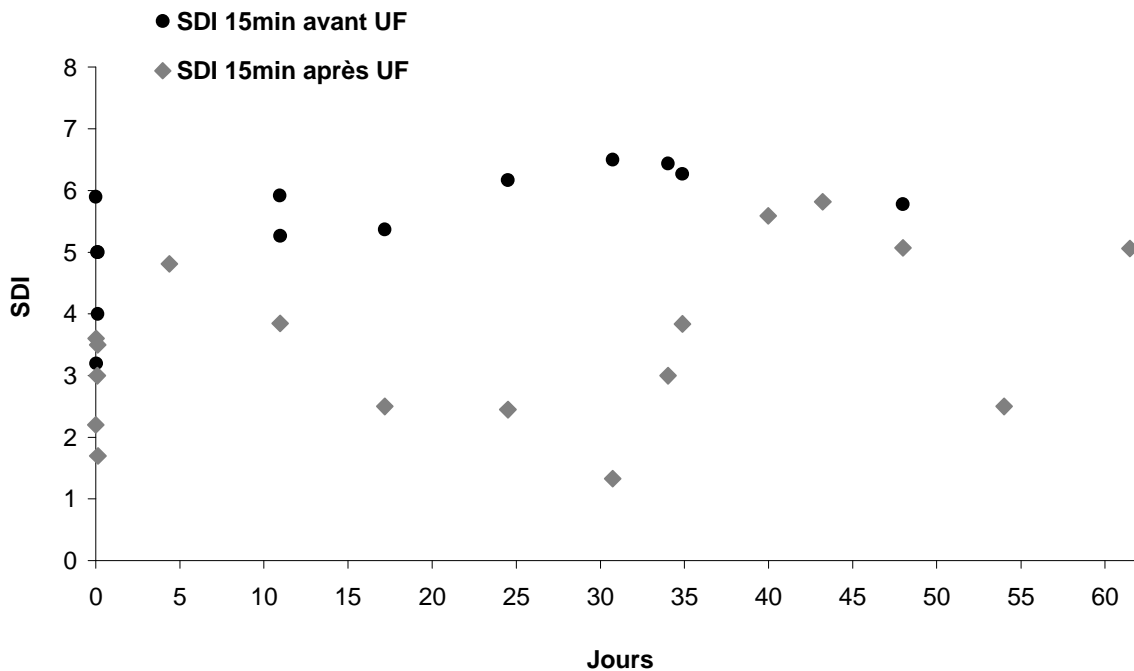


Figure VI-98 : Variations du SDI_{15min} avant et après UF au cours de l'étude

Il a été observé que l'UF permettait une réduction du SDI dans tous les cas, mais dans des proportions différentes selon les jours. Le SDI_{5min} après l'UF est toujours en dessous de 13 et le SDI_{15min} en dessous de 6. Ces résultats sont plutôt en contradiction avec les résultats obtenus dans d'autres études d'UF d'eau de mer où les SDI_{15min} sont toujours en dessous de 3,2 pour des membranes PES (Chua et al., 2003 ; Lorain et al., 2007 ; Xu et al., 2008 ; Jezowska et al., 2009) voire en dessous de 4 lorsque l'alimentation de l'UF est constituée d'eaux très chargées en particules et colloïdes (Pearce et al., 2004).

Néanmoins, il est important de préciser que les mesures de SDI ont été réalisées dans l'eau à température ambiante, comme précisé dans le paragraphe VI.2.1.2.1 et ces températures peuvent varier entre 17°C et 27°C. Ces variations de température influent grandement sur les flux à travers la membrane de MF du SDI à cause de la viscosité, ce qui impacte grandement les résultats. Afin de confirmer cette hypothèse, les trois dernières mesures après UF ont été réalisées à deux températures, comme présenté sur la Figure VI-99.

Il a été confirmé que la valeur du SDI_{15min} peut varier entre 27% (pour le jour 61) à plus de 80% (pour le jour 54) en fonction de la variation de température (de 16°C à 21°C). Au vu de ces variations, il a été décidé de prendre avec précaution les résultats obtenus à différentes températures rendant difficile l'interprétation.

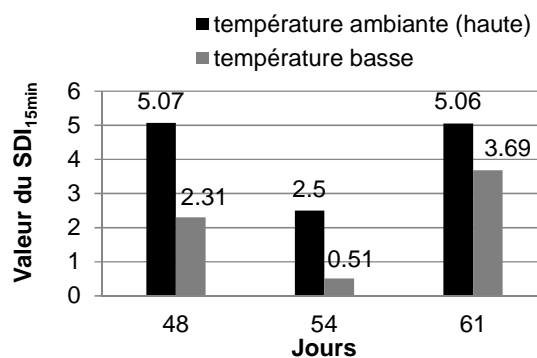


Figure VI-99 : Influence de la température sur la mesure du SDI_{15min} après UF: les températures ambiantes sont dans l'ordre : 24,5°C ; 20,7°C et 22,5°C et les températures basses correspondantes sont 3°C ; 4,4°C et 1°C.

VI.2.2.4. Rétenition des MODs

La Figure VI-100 présente les concentrations en COD en entrée et en sortie d'UF. Jusqu'au jour 48, les concentrations en entrée ont correspondu à celles en sortie du filtre CAG (entre 0,7 mg.L⁻¹ et 3 mg.L⁻¹ voire plus de 4,5 mg.L⁻¹ après RL manuel du filtre CAG au jour 45). A partir du jour 48 après by-pass du filtre CAG, les concentrations en entrée d'UF sont celles de l'eau brute après préfiltre à disques. Les concentrations avant l'UF à la fin de l'utilisation du filtre CAG (au jour 48) et celles obtenues dans l'eau brute avant UF (après le jour 48) sont quasiment identiques autour de 3 mg.L⁻¹.

Sur toute la période d'étude, les taux d'abattement en COD par l'UF ont été compris entre 0 et 38% avec une moyenne de 7%. L'UF a donc permis de retenir une petite quantité de COD, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus à l'échelle laboratoire (chapitre IV) et ceux de la littérature (Teng et al., 2003 ; Zhang et al., 2006 ; Sun et al., 2015).

Le fait que le filtre CAG ait été by-passé à partir du jour 48 a contribué à l'augmentation de la concentration en COD en entrée d'UF. Cette observation a pu expliquer que les CEB devenaient de moins en moins efficaces pour revenir à la perméabilité initiale de l'UF : la probabilité que les MODs puissent s'adsorber sur la membrane a augmenté au cours du temps.

Le comportement de l'UF sur les taux d'abattement en absorbance UV à 254 nm, non présentés ici, ont été assez similaires à ceux obtenus pour le COD, avec des taux entre 0 et 40% avec une moyenne de 12%. Ces résultats signifient que l'UF a permis de retenir certains composés contenant des cycles aromatiques, tels que les substances humiques.

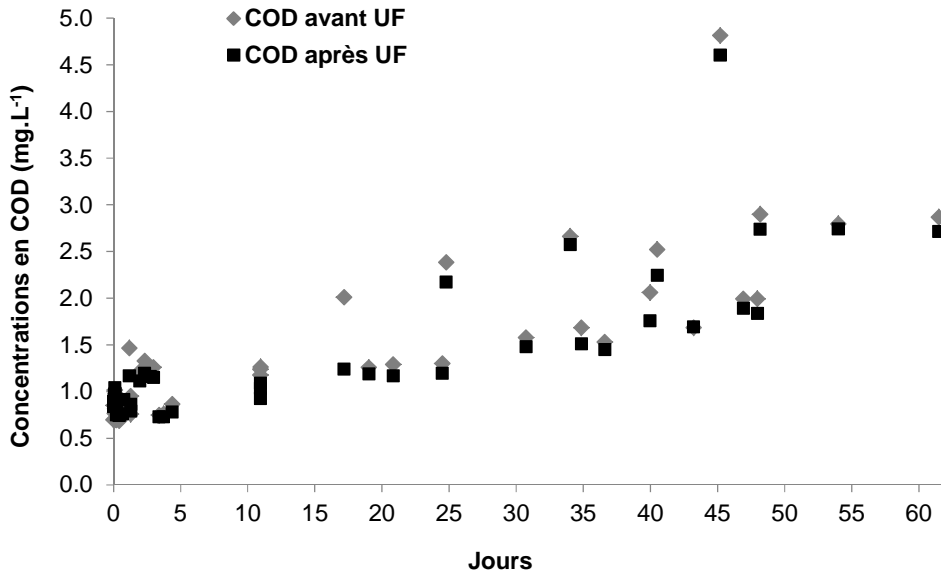


Figure VI-100 : Influence de l'UF sur les concentrations en COD

Des analyses LC-OCD ont été réalisées au jour 11 (prétraitement par filtre CAG opérationnel) et au jour 62 (sans prétraitement par filtre CAG) afin de quantifier et qualifier les différentes fractions de COD retenues par l'UF. Ces analyses sont présentées sur les Figure VI-101 et Figure VI-102.

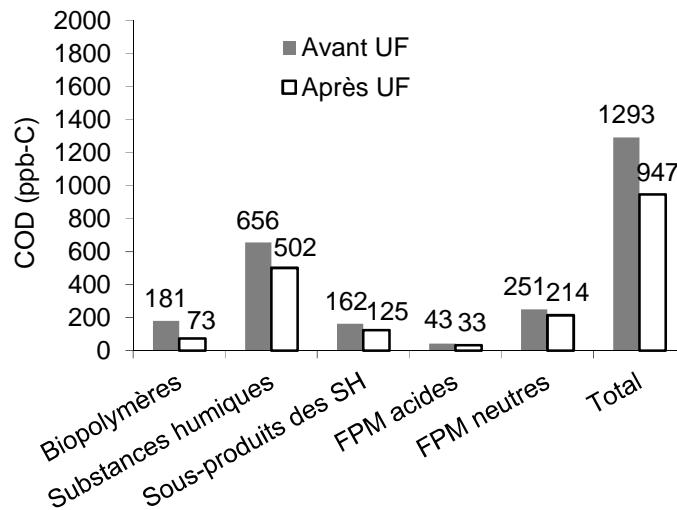


Figure VI-101 : Analyse LC-OCD avant et après UF au jour 11

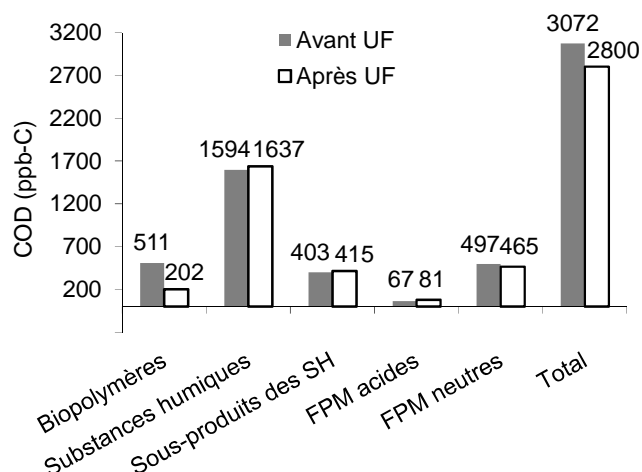


Figure VI-102 : Analyse LC-OCD avant et après UF au jour 62

L'analyse de la Figure VI-101 montre qu'au jour 11, le taux d'abattement global en COD est d'environ 27%. Toutes les fractions de COD sont réduites après UF avec en majeure partie les biopolymères (60% de réduction), les substances humiques et sous-produits (23% de réduction).

L'observation précédente sur la réduction de l'absorbance UV à 254 nm après UF est en adéquation avec l'observation de la réduction des substances humiques et sous-produits. Théoriquement, la taille des pores de l'UF est de l'ordre de 0,01 µm (seuil de coupure de 200 kDa). Les biopolymères sont des substances qui ont des poids moléculaires supérieurs à 10 kDa, c'est pourquoi ce type de MOD est particulièrement bien retenu par la membrane d'UF.

Pour ce qui est des autres substances plus petites néanmoins retenues, telles que sous-produits des substances humiques (taux de rétention de 23%), l'hypothèse la plus probable est la diminution artificielle du seuil de coupure en raison de l'apparition d'une couche de colmatage sur la membrane au fur et à mesure de la filtration (l'échantillon au jour 11 n'a pas été pris en début de cycle de filtration). De plus, l'établissement d'un biofilm sur la membrane d'UF est plausible vu les faibles concentrations en chlore appliquées pendant le RL. Par ailleurs, ce biofilm pourrait contribuer à la biodégradation de certaines MODs (Chomiak et al., 2015).

La réduction des composés à FPM neutres est d'environ 15%, ce qui peut être compris dans l'incertitude de la mesure (cf. Chapitre II). La mesure des cPTE (composante des biopolymères) a donné 56 ppb avant l'UF et seulement 3 ppb après l'UF, soit une réduction de 95%. Par conséquent, cette grande réduction de la concentration en cPTE devrait réduire le potentiel de biocolmatage de l'eau de mer avant OI.

La Figure VI-102 présente l'analyse LC-OCD au jour 62. Une réduction globale en COD par l'UF de 9% a été obtenue. Comme dit précédemment, la concentration en entrée d'UF sans prétraitement par filtre CAG est plus de deux fois supérieure à celle avec filtre CAG. Cette première observation a sans doute permis d'expliquer les chutes de perméabilité de l'UF plus rapides. L'échantillon au jour

62 a peut-être été pris au début d'un cycle de filtration, ce qui pourrait expliquer les faibles taux d'abattement quasiment nuls (en considérant l'incertitude sur la mesure, cf. Chapitre II) observées pour les substances humiques, sous-produits et FPM acides. Toutefois, une grande réduction des biopolymères a aussi été observée (plus de 60%) complétée par une mesure des cPTE de 273 ppb avant UF et de 14 ppb après soit une réduction de 95% à nouveau.

Les résultats de réduction des biopolymères de l'eau de mer par l'UF sont cohérents avec les résultats de la littérature (Ye et al., 2010 ; Di Profio et al., 2011) et du chapitre IV. Le fait que 95% des cPTE soient retenus par l'UF et que certaines autres fractions (notamment substances humiques) puissent être réduites par l'UF au fur à mesure de la constitution du gâteau de filtration constituent d'autres faits majeurs mis en évidence dans cette étude.

Avec le couplage du filtre CAG et de l'UF, au jour 11, moins de 1 mg.L⁻¹ de COD avec seuls 3 ppb de cPTE et 214 ppb de FPM neutres entraînent dans la composition de l'eau d'alimentation de l'OI. L'influence de ces qualités d'eau sur les performances de l'OI a été étudiée dans le paragraphe VI.1. Ce paragraphe avait démontré qu'une telle qualité d'eau prétraitée permettait un comportement stable des membranes d'OI sur plusieurs semaines de fonctionnement.

Avec l'UF seule, au jour 62, ce sont 2,8 mg.L⁻¹ de COD avec 14 ppb de cPTE et 465 ppb de FPM neutres qui entraînent dans la composition de l'eau d'alimentation de l'OI, pouvant engendrer probablement des changements dans les performances des membranes d'OI. Cependant, du fait de l'arrêt du pilote, cela n'a pas pu être observé.

En complément de l'analyse LC-OCD, des matrices fluorescence ont aussi été réalisées pour les eaux avant et après UF.

La Figure VI-103 présente les spectres obtenus au jour 1 : une intensité de fluorescence relativement vive est obtenue dans les deux cas. Les composants identifiés selon l'analyse PARAFAC sont ceux présentés précédemment sur la Figure VI-89. Par conséquent, les substances humiques identifiées qui fluorescent ne sont pas retenues par l'UF au jour 1.

La Figure VI-104 présente les spectres obtenus au jour 11 : le pic d'intensité vive avant UF (a) a disparu après UF (b). Le composant associé présenté précédemment sur la Figure VI-91 a été appelé substance humique marine mais l'hypothèse que certains biopolymères fluorescent aux longueurs d'onde caractéristique de ce composant avait été soulevée. La question se pose à nouveau ici, où plus aucune intensité de fluorescence n'est obtenue après UF (b). Cela pourrait correspondre à la grande réduction des biopolymères mise en avant par l'analyse LC-OCD de la Figure VI-101.

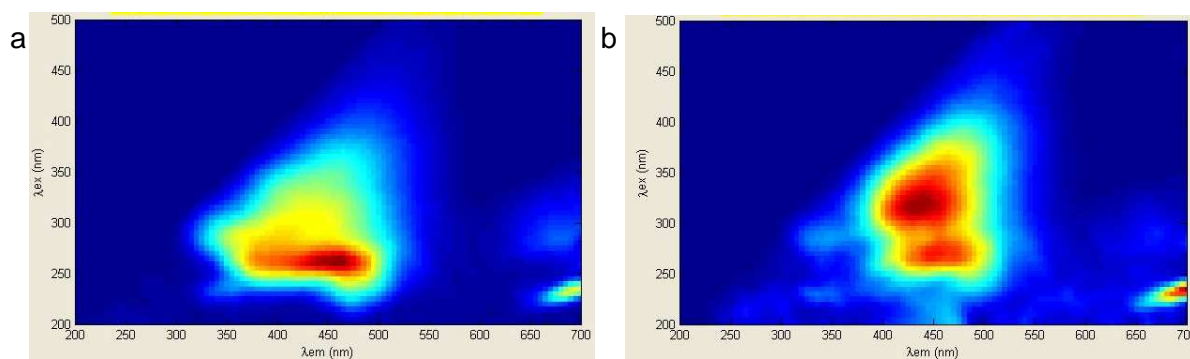


Figure VI-103 : Matrices de fluorescence (a) avant et (b) après UF au jour 1

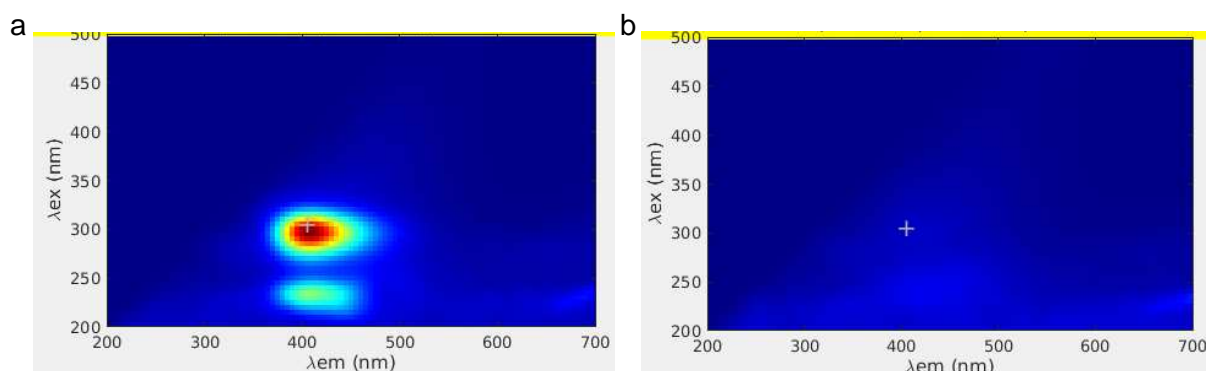


Figure VI-104 : Matrices de fluorescence (a) avant et (b) après UF au jour 11

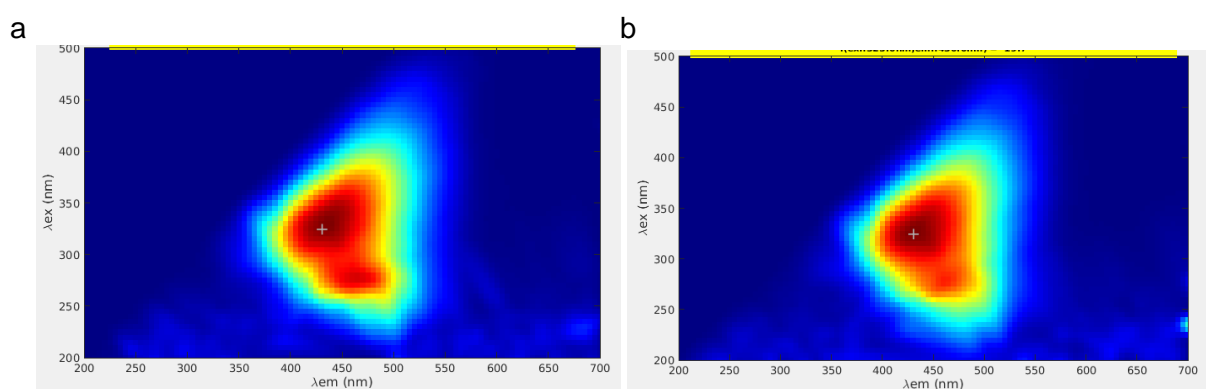


Figure VI-105 : Matrices de fluorescence (a) avant et (b) après UF au jour 62

Au jour 62, les deux spectres présentés sur la Figure VI-105, ont été quasiment identiques et l'analyse PARAFAC a fait ressortir les trois composants identifiés précédemment au jour 11 et présentés sur la Figure VI-91. *A priori*, ce résultat démontre qu'au jour 62, l'UF, alimentée en eau de mer brute, ne changerait pas la composition en MODs fluorescentes de l'eau de mer, ni leur concentration.

L'analyse LC-OCD avait démontré que la concentration en COD au jour 62 était environ trois fois plus grande après UF qu'au jour 11, ce qui peut expliquer la différence d'intensité de fluorescence. La concentration en biopolymères après UF était également environ trois fois plus grande au jour 62 qu'au jour 11, ce qui pourrait expliquer que le pic M associé aux substances humiques marines soit présent après UF au jour 62 et non au jour 11.

Il est aussi possible qu'une partie seulement des biopolymères détectés par LC-OCD fluorescent. Ces résultats peuvent également mettre en avant un changement de composition de l'eau de mer brute entre les jours de l'étude (changement de climats et saisons). Le pic M associé aux substances humiques marines est présent dans l'eau de mer brute au jour 62, alors qu'il avait été attribué à l'activité biologique (relargage de biopolymères) du CAG au jour 11. Par ailleurs, il n'était pas présent dans l'eau brute au jour 1. Dehwah et al. (2015) ont par exemple démontré la variabilité des concentrations et des types de matières organiques dans les eaux de mer alimentant les usines de dessalement.

Les conclusions majeures de cette partie sur la rétention des MODs par l'UF sont les suivantes :

- quelle que soit la qualité d'eau en entrée d'UF, la rétention moyenne en COD est de 7% et ce sont les biopolymères (dont cPTE) qui sont majoritairement retenus et en grande quantité (à plus de 95%) ;
- au cours du cycle de filtration, la couche de colmatage peut contribuer à une faible élimination de MODs de tailles inférieures telles que les substances humiques ;
- l'analyse des matrices de fluorescence des MODs apporte des informations complémentaires à celle de l'analyse LC-OCD et un lien entre les deux peut parfois exister (ici, il a été suggéré que lien existait pour les biopolymères et les substances humiques).

VI.2.2.5. *Analyse de la présence bactérienne*

L'UF est présentée comme une barrière contre tous les microorganismes présents dans l'eau. Afin de confirmer cela, des mesures de comptage cellulaire sur boîtes de Pétri ont été effectuées.

La Figure VI-106 présente le nombre de colonies obtenues avant et après UF au cours de l'étude. Moins de 15 UFC/0,1mL et une moyenne de 4 UFC/0,1mL ont été comptabilisées après UF, quelle que soit la quantité de bactéries avant UF et quels que soient les jours.

Deux exceptions ont été observées aux jours 17 et 34 avec respectivement 54 et 173 UFC/0,1mL. Ces exceptions ne démontrent pas nécessairement une détérioration des fibres de l'UF puisque des valeurs normales sont à nouveau obtenues par la suite. Ces exceptions signifient plutôt qu'il est possible que les canalisations côté perméat soient contaminées, et il ne suffit que d'une bactérie et de nutriments apportés par l'eau pour qu'elle se multiplie. Cet effet avait déjà été observé par Zhang et al. (2006) ou Jezowska et al. (2009) qui ont obtenu entre 0-40 UFC/0,1mL après UF (PVDF ou PES) de l'eau de mer. La confirmation que l'origine de la contamination se trouve dans les canalisations a été donnée par exemple par Pavanello et al. (2011). L'autre explication possible est l'habilité de certaines bactéries à changer de forme (de sphère à filament) et à passer à travers les pores de la membrane même si leur taille approximative est supérieure à 0,1 µm. Cet effet a été plutôt particulièrement observé en MF (Lebleu et al., 2009).

La présence de bactéries en sortie d'UF a eu pour conséquence une contamination de la cuve tampon, située entre l'UF et l'OI. Des comptages bactériens dans cette cuve ont été réalisés (Figure VI-107) : plus de 2000 UFC/0,1mL ont pu être comptées. Cette contamination de la cuve tampon entre UF et OI a déjà été mise en avant par d'autres auteurs (Dionisio-Ruiz et al., 2014).

Des nettoyages de cette cuve au chlore (entre 75 et 100 ppm pendant 2 à 3h) aux jours 25, 35, 47 ont alors été réalisés. Un simple rinçage (sans chlore) et une vidange complète de la cuve ont été effectués au jour 48. Ces nettoyages au chlore ont permis de revenir à des quantités de bactéries de moins de 50 UFC/0,1mL.

Cependant, les conditions n'étant pas stériles, la contamination est réapparue au bout de quelques jours après le nettoyage. L'efficacité du nettoyage dans la durée est variable, soulignant le fait que la croissance bactérienne et la constitution du biofilm dans la cuve tampon dépendent de nombreux paramètres, tels que la température ou la concentration en COD.

Cette observation a été confirmée par Pavanello et al. (2011). Une illustration des colonies obtenues sur boîte de Pétri est proposée sur la Figure VI-108 où il est possible de constater que le milieu de culture est quasiment exempt de colonies après 7 jours d'incubation à 20°C pour l'échantillon de perméat UF (a), alors qu'il en est rempli pour l'échantillon pris dans la cuve tampon le même jour (b).

Par conséquent, l'utilisation d'une cuve tampon entre l'UF et l'OI semble être assujettie au nettoyage régulier au chlore de cette cuve et ce, afin de ne pas mettre éventuellement en contact les membranes d'OI avec de nombreuses bactéries pouvant contribuer à leur biocolmatage. Cependant, dans notre cas, il a été démontré que sur la durée de l'étude, ces contaminations n'ont pas eu d'influence directe sur les performances de l'OI.

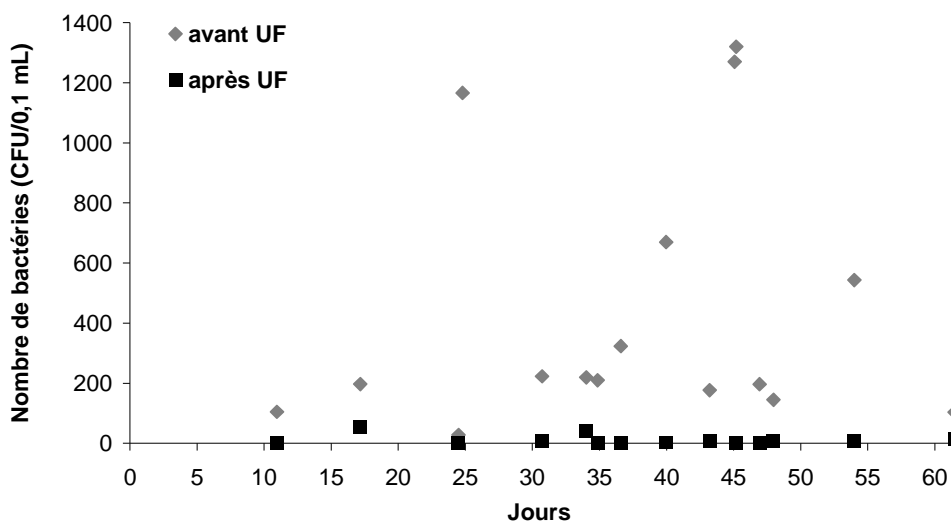


Figure VI-106 : Influence de l'UF sur le nombre de bactéries hétérotrophes marines

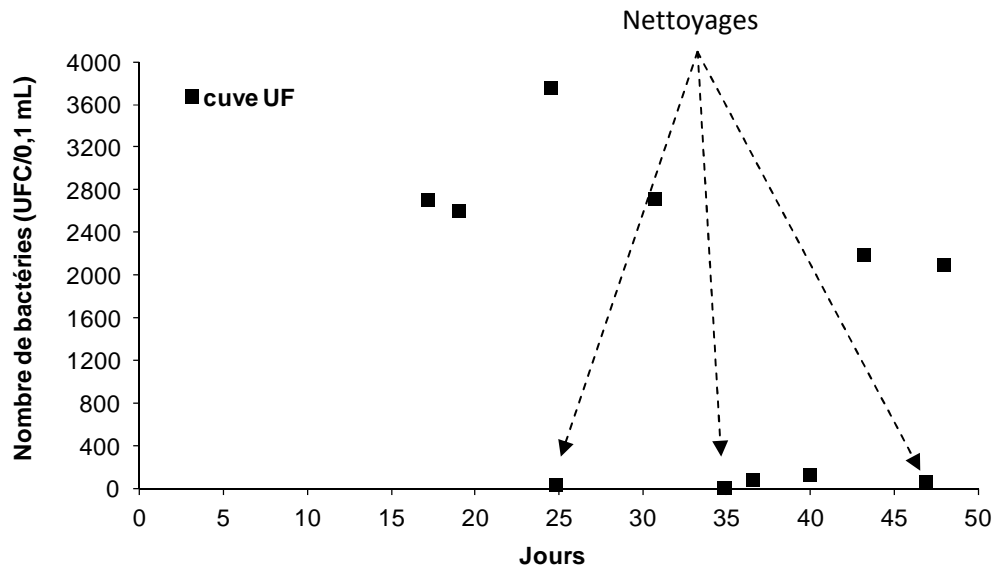


Figure VI-107 : Variations du nombre de bactéries dans la cuve tampon entre l'UF et l'OI

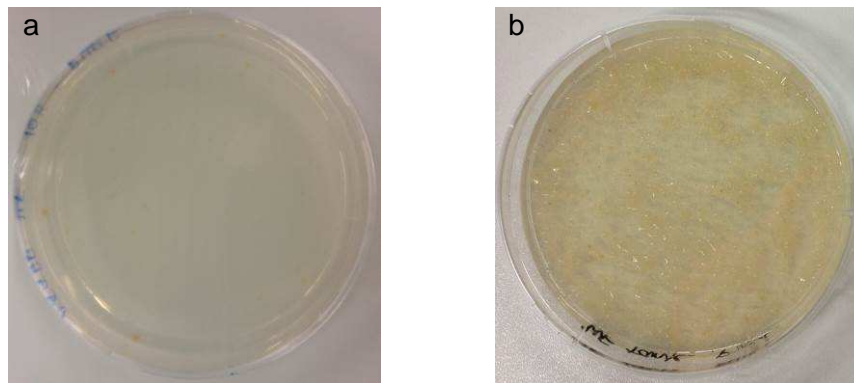


Figure VI-108 : Photos des boîtes de Pétri au jour 31 (a) du perméat UF et (b) de la cuve tampon

VI.2.2.6. Variation du pH

Le pH est un autre paramètre physico-chimique important dans le traitement de l'eau par OI.

La Figure VI-109 présente la mesure du pH avant et après le filtre CAG au cours des 48 jours de fonctionnement. Seul l'effet du filtre CAG est présenté, car l'UF n'a eu aucune influence sur le pH de l'eau de mer.

Le pH de l'eau de mer brute avant le filtre CAG est d'environ 8 sur toute la période. Les quatre premiers jours de fonctionnement, une légère augmentation du pH (à 8,5 ou 9) est observée après passage de l'eau par le filtre CAG. Cet effet avait déjà été observé à l'échelle laboratoire (cf. Chapitre III et IV). Les grains de CAG contiennent des groupements de surface légèrement basiques ce qui a dû contribuer à cette augmentation du pH.

Par la suite, aucune influence du filtre CAG sur le pH n'a été observée, malgré sa saturation et le développement d'un biofilm autour des grains le constituant.

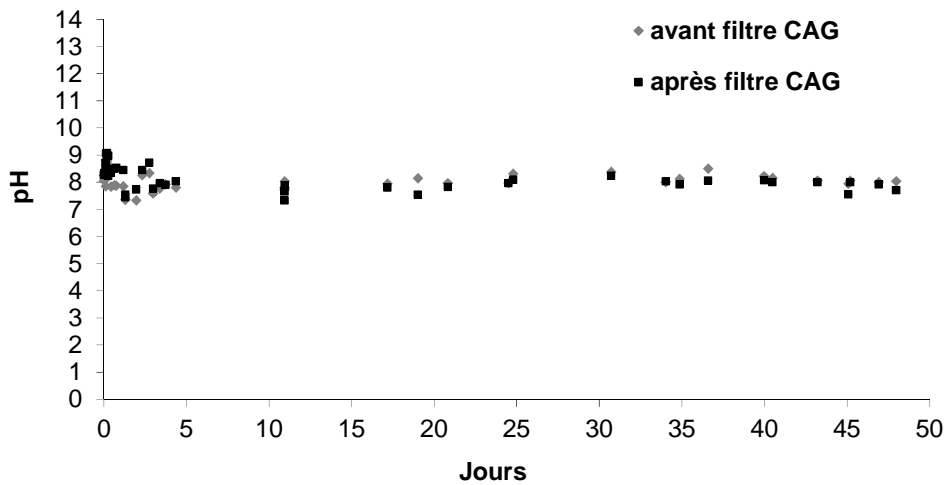


Figure VI-109 : Impact du filtre CAG sur le pH de l'eau de mer

La qualité de l'eau prétraitée, d'abord par le couplage filtre CAG et UF jusqu'au jour 48, puis seulement par l'UF ensuite a été très variable. Le couplage des prétraitements a permis une réduction complète de la turbidité ainsi qu'une réduction importante de toutes les fractions de COD. Cependant, l'élimination des MODs réalisée en grande partie par le lit fixe de CAG, a été décroissante en fonction de la durée de fonctionnement du filtre CAG. Elle semble avoir tout de même évité l'apparition de colmatage irréversible sur la membrane d'UF dans les 48 premiers jours.

L'UF a permis d'éliminer plus de 90% des cPTE qui sont considérés comme initiateurs ou accélérateurs de biocolmatage en OI. L'UF a également permis d'éliminer la plupart des bactéries de l'eau de mer. Néanmoins, la cuve tampon avant l'OI a été contaminée et des nettoyages de la cuve ont été nécessaires.

De telles performances sur les 48 premiers jours de la filière de prétraitement ont été suffisantes pour garantir un fonctionnement de l'OI dans les meilleures conditions d'après les résultats obtenus dans la partie VI.1.

VI.3. Consommation en produits chimiques, retour d'expérience et propositions d'amélioration de l'installation pour un éventuel développement commercial

VI.3.1. Consommation en produits chimiques

Un aspect important du développement de l'installation était l'utilisation la plus faible possible de produits chimiques pour la rendre la plus autonome possible et faciliter son exploitation. En outre, les avantages économiques et environnementaux induits sont indéniables. Les deux produits chimiques utilisés au cours des 2 mois de fonctionnement de l'installation ont été le CAG et des pastilles de dichloroisocyanurate de sodium $C_3Cl_2N_3NaO_3$ (appelé chlore précédemment).

Le CAG utilisé a été physiquement activé par le fabricant par traitement thermique (pas d'utilisation de produits chimiques pour sa fabrication mais une forte consommation énergétique). Il n'a pas été renouvelé au cours des 2 mois de fonctionnement. Environ 100 kg de CAG a été nécessaire pour remplir le filtre. Le renouvellement du CAG peut être préconisé lorsqu'il est saturé (cela a été probablement le cas après 4 jours de fonctionnement) mais ce travail a démontré qu'il pouvait se comporter comme un biofiltre par la suite. Par conséquent, il peut être estimé que le renouvellement du CAG pourrait être réalisé tous les ans seulement. Le CAG doit être rapporté au fabricant pour effectuer sa régénération par voie thermique. Le coût du CAG neuf est d'environ 800€ les 100 kg.

Quant au chlore, 450 g de pastilles de chlore ont été consommées pendant les 2 mois de fonctionnement pour les RL de l'UF, les CEB de l'UF, la décontamination de la cuve tampon et la chloration de la cuve de stockage. La production totale d'eau dessalée pendant cette période a été d'environ 256 m^3 soit $4,2 \text{ m}^3 \cdot \text{j}^{-1}$ en moyenne. La consommation en chlore s'élève à environ $1,8 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ d'eau dessalée produite. Le coût est d'environ 5€ le kg.

Aucun nettoyage chimique n'a été réalisé pendant la période de l'étude. Cependant, il apparaît qu'un nettoyage chimique de l'UF semble nécessaire après les 2 mois de fonctionnement. La nécessité de ce nettoyage chimique a été accélérée par des conditions de fonctionnement défavorables (arrêt du filtre CAG, diminution des pertes en eau de l'UF). Un nettoyage chimique nécessiterait de l'acide (chlorhydrique par exemple) et de la base (soude). Il en est de même pour un éventuel lavage chimique des membranes d'OI.

VI.3.2. Retour d'expériences et propositions d'amélioration de l'installation pour un éventuel développement commercial

L'ensemble des résultats présentés dans les paragraphes précédents de ce chapitre a permis de dégager certaines pistes d'amélioration. Ces pistes ont été référencées pour un éventuel développement commercial de l'installation optimale voire pour améliorer l'efficacité et l'autonomie du pilote en modifiant certains équipements.

La mise en place d'un préfiltre (avant filtre CAG) lavable automatiquement est apparue indispensable pour une autonomie maximale. Son seuil de filtration devrait être au moins de l'ordre de 55 µm pour éviter un colmatage trop rapide du filtre CAG.

Un préfiltre à disques (d'au moins 130 µm) pourrait être installé entre le filtre CAG et l'UF pour protéger l'UF des éventuels relargage de particules fines de grains de CAG.

Quel que soit le préfiltre installé avant le filtre CAG, la mise en place d'un circuit de RL du filtre CAG pourrait être nécessaire pour rétrolaver le filtre CAG facilement lorsque cela est nécessaire. L'eau de RL pourrait être celle après UF (pour éviter de grandes pertes en eau dessalée). Ce circuit pourrait être géré manuellement ou automatiquement en fonction de la fréquence des RL et du souhait de l'utilisateur.

Le comptage des bactéries dans la cuve tampon entre l'UF et l'OI a démontré que cette cuve était régulièrement contaminée même si l'UF retient effectivement la plupart des bactéries. Dans les cas où des cuves tampons sont utilisées dans l'industrie, elles sont fréquemment décontaminées au chlore (une fois par semaine par exemple). D'autre part, il pourrait être envisagé de réduire son volume de moitié et de ne jamais l'ouvrir en dehors des nettoyages afin de gagner en compacité et de réduire les contaminations éventuelles. En outre, certains chercheurs ont récemment démontré que le filtre à cartouche de 5 µm installé entre les prétraitements et l'OI pouvait aussi être une source de contamination bactérienne et de relargage de PTE (Li et al., 2016). Une attention devra aussi être portée à ce niveau-là. Une filière sans cuve tampon serait également envisageable si au moins deux modules d'UF sont mis en place pour garantir une alimentation en continu des modules d'OI lorsque l'un des modules d'UF est rétrolavé. Néanmoins, il faudrait prévoir un certain volume de stockage de perméat UF pour les RL, ce qui pose à nouveau la question de la contamination de cette eau au cours du temps. Une autre option serait aussi d'utiliser les concentrats de l'OI pour réaliser les RL de l'UF. Par exemple, une filière UF – OI intégrée sans cuve tampon a été étudiée récemment en utilisant les concentrats d'OI pour les RL de l'UF et en installant plusieurs modules UF en parallèle pour garantir une alimentation en continu de l'OI (Gao et al., 2016).

Quant à la qualité du perméat d'OI, il conviendrait de vérifier les normes en vigueur dans les pays où l'installation pourrait être placée et de prévoir les ajustements nécessaires pour les respecter. Dans le cas où l'installation serait installée en France, il faudrait prévoir une étape de reminéralisation à la chaux ou par calcite (cf. Annexe 1) pour ramener l'eau à l'équilibre calco-carbonique (en augmentant la concentration en ions Ca^{2+} sans trop augmenter la salinité globale). Ceci implique l'usage d'un produit chimique supplémentaire. Enfin, la concentration en bore dans

l'eau dessalée est au-dessus des limites de qualité françaises. Une première option pour empêcher ce dépassement consiste à augmenter le pH de l'eau de mer après UF au-delà de 9 pour augmenter le taux de rejet en bore (cf Annexe 1) mais augmente le risque d'entartrage. Ceci implique également l'ajout de produits chimiques (soude par exemple). Une seconde option serait de prévoir une seconde passe pour les modules d'OI (le perméat d'OI repasse par un ou plusieurs modules d'OI pour augmenter le taux de rejet en bore), ce qui implique de revoir tout le dimensionnement de la partie OI.

Concernant le taux de conversion de l'OI, le fonctionnement à un taux d'environ 50% a semblé adéquat. Une attention devra être portée quant au respect des limites du fabricant en matière de débit de concentrat minimal pour éviter tout risque d'entartrage.

Enfin, pour diminuer encore la consommation énergétique, il pourrait être envisagé d'installer un récupérateur d'énergie (utilisation de la pression des concentrats). Ce type de système peut désormais fonctionner à n'importe quel taux de conversion (ce qui n'était pas le cas au début du projet).

VI.4. Conclusions

Ce chapitre clôture les études réalisées dans le cadre de cette thèse portant sur le développement d'une installation autonome de dessalement d'eau de mer par OI avec la caractéristique de pouvoir être alimentée par énergie photovoltaïque. Le prétraitement avant OI, sélectionné et étudié à l'échelle laboratoire dans les chapitres III et IV, a consisté en un filtre pressurisé de CAG suivi par un module d'UF à fibres creuses interne-externe en PES à 200 kDa en mode frontal. La configuration de l'OI, choisie dans le chapitre V, a consisté en 6 modules 2540 en série. L'un des objectifs principaux du prétraitement avant OI est d'empêcher la formation d'un biofilm sur les membranes d'OI qui réduit considérablement leurs performances. Les deux éléments indispensables à l'établissement d'un biofilm est la présence de bactéries et de nutriments pour celles-ci, naturellement présents dans l'eau de mer. Si les prétraitements peuvent éliminer l'une des deux composantes, voire les deux, alors le potentiel de biocolmatage de l'eau est considérablement réduit. Le principal nutriment ciblé dans ce travail a été le COD constitutif des MODs de l'eau de mer mais aussi, dans une moindre mesure, les cPTE et les composés à FPM.

Ce chapitre a présenté les performances réelles en matière de paramètres des procédés et de qualité d'eau de la filière complète de dessalement à l'échelle semi-industrielle. Les principaux résultats sont synthétisés sur la Figure VI-110.

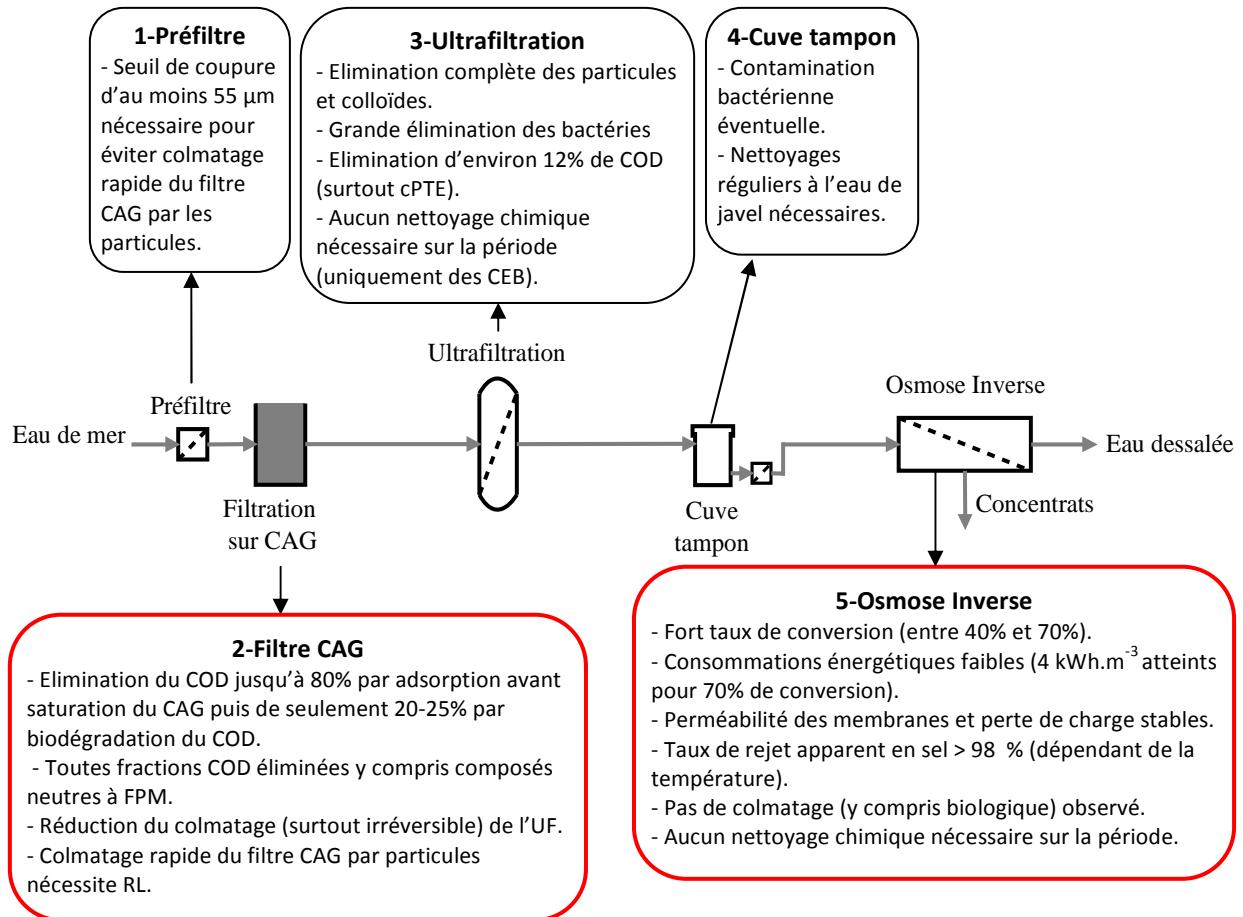


Figure VI-110 : Principaux résultats des performances des différents procédés de la filière de dessalement d'eau de mer

L'analyse de la qualité de l'eau dessalée de l'installation a révélé que l'eau respectait l'ensemble des limites et références de qualité françaises à l'exception de la concentration en bore et de l'équilibre calco-carbonique. Ces deux critères sont des problèmes récurrents en OI qui imposent des post-traitements (reminéralisation pour l'équilibre calco-carbonique), ou une modification de la configuration d'OI (seconde passe pour meilleure rétention du bore).

Le prétraitement innovant CAG puis UF avant OI est apparu satisfaisant pour garantir des performances stables de l'OI avec une utilisation de produits chimiques en très faible quantité. Ceci rend compte des intérêts majeurs de l'intensification de la filière par les procédés membranaires. Cependant, le seul moyen d'être certain de la présence ou non d'un biofilm sur les membranes d'OI serait de réaliser une autopsie destructive des modules d'OI.

L'alimentation en énergie photovoltaïque de l'installation n'a pas pu être étudiée dans le temps imparti mais la consommation énergétique de la filière de procédés est compatible avec l'établissement d'une surface raisonnable de panneaux photovoltaïques avec batteries. Il serait intéressant d'étudier ce couplage à l'avenir. L'étude du comportement des modules d'OI prétraités par le couplage CAG et UF ou seulement UF sur le plus long terme pourrait aussi compléter les résultats de ces travaux. De plus, grâce au retour d'expérience, un certain nombre d'améliorations ont été rédigés afin d'envisager un développement commercial à partir du prototype. Cette commercialisation étant l'objectif de notre partenaire industriel.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Ce travail de thèse avait pour objectif l'étude et la conception d'une filière de dessalement d'eau de mer par OI prétraitée par le couplage d'un lit fixe de CAG et d'une UF pour la réduction du biocolmatage des membranes d'OI. Il se place dans le contexte du développement de filières intensifiées de dessalement d'eau de mer, destinées à de petites unités fiables et autonomes. Ces travaux, réalisés à plusieurs échelles de taille et de temps, se sont attachés à répondre à plusieurs questions traitées dans les différents chapitres.

A l'échelle laboratoire avec eau de mer réelle, quelles sont les caractéristiques que doit avoir le CAG pour une adsorption rapide d'une grande quantité de COD ?

Des expériences menées en mode batch, sur de l'eau de mer réelle et avec six charbons actifs différents, montrent que, quel que soit le CAG utilisé, la cinétique d'adsorption du COD de l'eau de mer suit parfaitement le modèle cinétique de pseudo-second ordre de Ho et Mc Kay en atteignant l'équilibre de fin de cinétique en 2 à 4 h. Les isothermes d'adsorption du COD pour les six CAG testés présentent des allures défavorables et suivent le modèle de Freundlich.

A l'équilibre, environ 80% du COD marin est adsorbé par tous les CAGs. Néanmoins, deux CAGs présentent des capacités d'adsorption plus importantes en fin de cinétique ou sur leurs isothermes. Pour l'un d'eux, activé chimiquement à l'acide, une grande diminution du pH (autour de 2) est observée lors de son utilisation. Cet effet peut avoir des conséquences non désirées sur le procédé d'UF prévu en aval du filtre CAG, aussi, pour la suite de l'étude, le choix s'est porté sur le deuxième. Il s'agit d'un CAG de diamètre compris entre 0,43 et 1,7 mm, à base de houille, activé physiquement ($pH_{PCN}=9,7$), avec une surface spécifique de $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et un grand volume poreux ($0,57 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$).

A l'échelle pilote sur le court terme, comment mettre en œuvre un lit fixe de CAG et quelle est son influence sur la qualité d'eaux de mer réelles et sur le fractionnement du COD ?

Le CAG choisi a alors été placé en lit fixe dans une colonne de 8 cm de diamètre et 95 cm de hauteur en mode gravitaire et prétraitée par un préfiltre à $55 \mu\text{m}$. Des essais de filtration, à court terme, ont permis d'évaluer l'influence de ce lit de CAG sur la qualité de deux eaux de mer, présentant des salinités et des concentrations en COD différentes. Des analyses LC-OCD permettent de mettre en évidence que le COD est fractionné par le filtre CAG selon la taille des molécules (hydrophiles) qui le constituent. En particulier, parmi ces fractions, la partie colloïdale des particules transparentes d'exopolymères (cPTE) et les composés neutres à faible poids moléculaires (FPM) ont fait l'objet d'une attention particulière puisqu'ils ont été récemment identifiés comme particulièrement responsables du biocolmatage en OI. Sur plus de 24 h, avec un temps de contact en fût vide compris entre 13 et 20 min, une élimination de plus de 70 % du COD, plus de 90 % des cPTE et plus de 75 % des composés FPM est obtenue grâce à l'adsorption sur ce filtre CAG, pour les deux types d'eau. Aucune percée du filtre n'est observée sur la période d'étude.

A cette échelle, l'intérêt de la filtration sur CAG en tant qu'étape de prétraitement avant OI est donc démontré en matière de réduction de la quantité de nutriments pour les microorganismes et de facilité de mise en œuvre.

A l'échelle laboratoire, quel est le comportement de l'UF d'eau de mer après filtre CAG ? Quels sont les mécanismes de colmatage associés ?

L'UF des deux eaux de mer étudiées, prétraitées ou non par le filtre CAG, a ensuite été mise en œuvre à l'échelle laboratoire au moyen de cellules Amicon. Deux PTM (0,5 et 0,7 bar) et deux seuils de coupure de membranes en PES (50 et 200 kDa) ont été testés. Pour toutes ces conditions expérimentales, il est mis en évidence que les chutes de flux et les vitesses de colmatage sont significativement plus faibles dans le cas des eaux prétraitées par le filtre CAG. De plus, les mécanismes de colmatage de l'UF sont différents en fonction des qualités d'eaux de mer ou des seuils de coupure. En effet, la membrane de 50 kDa permet de retenir les cPTE et de réduire ainsi notablement leur concentration dans l'eau de mer, ce qui rend le colmatage de l'UF plus irréversible en comparaison avec celui de la membrane de 200 kDa qui n'en retient pas. Pour la membrane de 200 kDa, une diminution de la valeur absolue de la résistance irréversible par rapport à la filtration de l'eau brute est observée et la proportion de colmatage irréversible est la même avant et après filtre CAG.

La filtration sur CAG prévient donc la formation du colmatage de l'UF en plus de réduire la quantité de nutriments disponible pour les microorganismes.

Comment passer de l'échelle laboratoire à l'échelle semi-industrielle en dimensionnant un prototype de dessalement d'eau de mer par OI comportant la filière de prétraitement CAG + UF ?

Un prototype automatisé de dessalement d'eau de mer par OI destiné à être alimenté par énergie photovoltaïque et comportant une filière de prétraitement CAG + UF a été entièrement dimensionné et conçu dans ces travaux de thèse. La capacité de production a été fixée à $5 \text{ m}^3 \cdot \text{J}^{-1}$ d'eau dessalée. L'utilisation de récupérateurs d'énergie des concentrats a été écartée car les seuls disponibles pour cette capacité ne pouvaient fonctionner qu'à taux de conversion fixe et faible. Un intérêt particulier a été porté sur le choix et la configuration des modules commerciaux d'OI afin d'augmenter le taux de conversion de l'installation et ainsi réduire les consommations énergétiques (et donc les surfaces de panneaux photovoltaïques à installer). Pour ce faire, un modèle de simulation des performances, permettant de tester différentes configurations et différents modules commerciaux, a été développé sous Matlab.

Ce modèle a permis de déterminer que six modules 2540 en série était la configuration qui permettrait de fonctionner au taux de conversion maximal, d'environ 47%, pour une eau de mer standard, tout en respectant les préconisations des fabricants (débit d'alimentation maximum, débit de concentrat minimum, taux de conversion par module maximum...).

Les autres éléments de l'installation ont également été dimensionnés, tels que le filtre de CAG, réalisé sur mesure afin de contenir environ 250 L de CAG, ainsi que le module d'UF, constitué de

fibres creuses interne-externe en PES d'une surface de filtration de 16 m². Le prototype a alors été réalisé par des sous-traitants et installé sur site avec une alimentation continue d'eau de mer, provenant d'un étang salé directement relié à la Mer Méditerranée.

Quel est l'impact de la filière intensifiée à l'échelle semi-industrielle sur les membranes d'OI et sur leur colmatage éventuel ?

Le pilote a fonctionné pendant 62 jours cumulés du mois d'octobre 2014 au mois de juillet 2015. Au cours de ces jours de fonctionnement, toutes les performances des modules d'OI sont stables : perméabilité, taux de rejet apparent en sel supérieur à 98%, pertes de charges longitudinales côté concentrat autour de 2 bar. Aucun nettoyage chimique n'a donc été nécessaire. Le taux de conversion moyen est de 53% avec des pointes à 70% permettant des consommations énergétiques spécifiques de l'OI de 4 kWh.m⁻³ et une réduction du volume des concentrats à rejeter. De plus, la quasi-totalité des paramètres de qualité de l'eau dessalée (perméat d'OI) respectent les préconisations de l'OMS pour l'eau destinée à la consommation humaine à part l'équilibre calco-carbonique puisqu'aucune étape de reminéralisation adéquate n'a été mise en place.

Ces observations démontrent qu'au bout de 2 mois, aucun colmatage notable, y compris biologique, des membranes d'OI n'apparaît. La stabilité de ces performances est notamment attribuée à l'efficacité des étapes de prétraitement : CAG + UF.

Quelle est l'influence des prétraitements sur le potentiel de biocolmatage de l'eau de mer réelle sur site et sur plusieurs semaines ?

Il est mis en évidence que, comme à l'échelle laboratoire, la qualité de l'eau est grandement améliorée après les étapes de prétraitement, avec une diminution en moyenne sur la période de plus de 60 % de la concentration en COD (et plus de 90 % de cPTE en particulier). En outre, des conclusions complémentaires importantes sur ces étapes de prétraitement et relatives au changement d'échelle de taille et de temps sont tirées:

- 80% du COD est éliminé par adsorption pendant les 4 premiers jours avant saturation du filtre CAG soit un volume traité d'environ 40 m³ d'eau de mer. Sur toute la suite de la période d'étude, un taux d'élimination en COD d'environ 20-25 % attribué à la biodégradation est obtenu ; cette biodégradation a été révélée par la présence de bactéries et d'activité bactérienne à l'intérieur du filtre CAG.

- Le filtre CAG permet de stabiliser les performances de l'UF en matière de chute de perméabilité puisqu'il permet de réduire la concentration en particules et biopolymères. Cela a été démontré en le by-passant pendant les 14 derniers jours de fonctionnement du pilote.

- L'UF garantit l'élimination d'une grande proportion de cPTE qu'elle soit prétraînée ou non par filtre CAG et elle ne retient pas les autres fractions du COD à cause de la taille de ses pores. Elle permet aussi la rétention des bactéries hétérotrophes marines.

Finalement, la filière intensifiée mise en œuvre dans ce prototype n'a consommé que très peu de produits chimiques (chlore et CAG) sur les 2 mois cumulés de fonctionnement.

Tous ces résultats démontrent le potentiel d'une telle filière pour de petites installations autonomes de dessalement en lieux isolés.

Quelles observations faites lors du fonctionnement sur site peuvent nous guider sur l'amélioration de la filière ?

- Un préfiltre d'au moins 55 μm avant le filtre CAG est indispensable pour éviter un colmatage rapide et en profondeur du lit dû à l'accumulation de particules.
- Une attention doit être portée sur la cuve de perméat d'UF et son nettoyage car de nombreuses bactéries se sont développées à cause de l'impossibilité de garantir des conditions stériles.

L'ensemble de ces résultats ouvre la voie à l'exploration de plusieurs perspectives intéressantes que l'on peut lister de manière non exhaustive.

- La confirmation de l'intérêt de la filière de prétraitement CAG+UF avant OI nécessiterait l'étude des performances de l'OI sur le plus long terme. En effet, des essais de plus longue durée permettraient de s'assurer de l'absence de biocolmatage et également de comparer les performances de l'OI lorsqu'elle est prétraitée par UF seule (by-pass du filtre CAG), dans les mêmes conditions de qualité d'eau et de filtration. D'autres paramètres de suivi de la qualité d'eau pourraient appuyer ces études tels que la mesure du carbone organique assimilable (COA) ou de la chlorophylle α . Le plus long terme pourrait aussi permettre d'observer le comportement de la filière de prétraitement face aux épisodes d'efflorescence algale (algal bloom). Finalement, une autopsie des membranes d'OI devrait améliorer la compréhension des divers phénomènes.
- L'étape de biodégradation du COD par les bactéries à l'intérieur du filtre CAG est finalement une étape prédominante qu'il conviendrait d'améliorer afin de trouver un compromis entre un plus grand développement du biofilm pour une meilleure dégradation des matières organiques et une stabilisation des pertes de charge à l'intérieur du lit grâce à une maîtrise de son fonctionnement.
- La finalité de la filière étant d'être alimentée par énergie photovoltaïque, il est indéniable que la faisabilité de ce couplage devrait être investiguée sur le long terme. Il conviendrait en effet de tester la compatibilité du fonctionnement des panneaux photovoltaïques et des batteries avec celui du procédé d'OI, très sensibles aux variations de débits. L'ajout d'une étape de reminéralisation adéquate pourrait finaliser la possibilité de développement commercial.
- L'étude de l'influence de la qualité de l'eau de mer brute (salinité, concentration et type de matières organiques, population en microorganismes...) sur les différentes étapes unitaires de la filière pourrait enfin permettre d'améliorer les connaissances des interactions entre procédés de séparation (sur média ou membranaires) et fluides biologiques complexes.

Annexes

Annexe 1 : Bref état de l'art sur la reminéralisation et l'élimination du bore

Après les étapes de prétraitements et d'OI, deux dernières étapes composent généralement une filière de dessalement par OI : le traitement du bore le cas échéant et la reminéralisation.

Comme énoncé dans le Chapitre I, le bore dans l'eau de mer est principalement sous forme d'acide borique H_3BO_3 , mais peut être dissocié en fonction du pH en ion borate $H_2BO_3^-$. Le pKa pour cette dissociation est de 9,14, et le pH de l'eau de mer est compris entre 8,0 et 8,4. Le bore est présent dans l'eau de mer à une concentration autour de 4,5-5 $mg.L^{-1}$. L'OMS recommande une concentration maximale de 2,4 $mg.L^{-1}$ (0,5 $mg.L^{-1}$ auparavant) et la norme européenne fixe une concentration maximale de 1 $mg.L^{-1}$.

Pour une eau de mer standard à une température de moins de 25°C, un dessalement en une seule passe suffit pour respecter ces normes. Par contre, pour des eaux plus salines et, ou plus chaudes, la solution souvent adoptée est d'utiliser un système à deux passes (c'est-à-dire que tout ou une partie du perméat du premier module d'OI ou groupe de modules en série repasse à travers un deuxième module ou groupe de modules en série) en modifiant le pH entre les deux passes en le portant au-delà de 10 pour que le bore se trouve sous la forme d'ion borate $H_2BO_3^-$ beaucoup mieux retenu que l'acide borique. L'augmentation du pH favorise cependant l'apparition des précipités en diminuant leur solubilité et l'ajout d'antitartres spécifiques est parfois indispensable. L'alternative connue est de fixer le bore du perméat sur une résine adsorbante spécifique régénérée par de la soude puis un acide. Dans l'industrie, seule une comparaison économique, au cas par cas, permet de décider entre les deux techniques (Degremont, 2005).

L'eau produite par dessalement contient peu de minéraux. Elle est habituellement agressive envers les matériaux avec lesquels elle rentre en contact, tels que les matériaux utilisés pour les tuyaux de distribution, de stockage et de plomberie. Elle n'est pas à l'équilibre calco-carbonique. Pendant le post-traitement, l'eau doit être stabilisée ou reminéralisée avant distribution pour réduire sa nature corrosive dangereuse pour la santé. La reminéralisation est généralement réalisée à l'aide des techniques suivantes ou une combinaison de celles-ci (Birnhack et al., 2011) :

Le dosage direct de produits chimiques correspond à l'injection de produits dans l'eau sous forme de pâte (typiquement de la chaux hydratée $Ca(OH)_2$) ou sous forme dissoute (sels de calcium...) ou sous forme condensée, liquide ($CO_2(l)$) qui se transforme en gaz et se dissout dans l'eau). C'est une méthode simple et assez flexible par rapport à l'eau produite mais qui est relativement onéreuse (produits chimiques).

Le mélange des eaux prétraitées et dessalées permet d'augmenter la concentration en ions désirés dans l'eau dessalée. Elle est considérée comme une méthode bon marché, cependant elle apporte également des ions indésirables. Ces concentrations dépendent de la composition de l'eau prétraitée mélangée ainsi que du facteur de dilution. Cette méthode n'est généralement pas

recommandée pour de l'eau à destination d'usages domestiques ou agricoles. Si elle est toutefois utilisée à ces fins, elle doit être suivie d'une correction de pH.

La dissolution de calcite ou dolomite est conduite dans des réacteurs avec des temps de rétention de l'ordre de quelques minutes. C'est une méthode d'introduction des ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} (ou Mg^{2+} pour la dolomite) dans l'eau par dissolution et elle demande une correction de pH.

Annexe 2 : Hypothèses et détails des estimations pour les coûts d'investissement hors taxes de la filière de dessalement.

Devis ou prix internet considérés datés de fin 2012

Hypothèses et équations générales pour tous les cas

Flux de perméation d'OI : $J_{OI} = 10 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$

Flux de perméation d'UF : $J_{UF} = 80 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$

Débits d'eau dessalée considérés : 220 L.h^{-1} (avec batteries) ou 650 L.h^{-1} (sans batterie)

Taux de conversion Y considérés : 30% ou 45%

Débit d'eau de mer à pomper $Q_0 = \frac{Q_p}{Y}$

Surface membrane OI nécessaire $S_{OI} = \frac{Q_0}{J_{OI}}$

Surface membrane UF nécessaire $S_{UF} = \frac{Q_0}{J_{UF}}$

Puissance nécessaire estimée $\dot{W}_{total} = \dot{W}_{pompegavage} + \dot{W}_{pompelavage} + \dot{W}_{pompehaute pression}$

Avec $\dot{W}_{pompe} = \frac{\text{débit} \times \text{pression}}{\eta = 0,9}$

Puissance nécessaire pour panneaux PV avec batteries : $\dot{W}_{PV} = \dot{W}_{total} \times 3$

Energie consommée par pompe $E_{pompe} = \dot{W}_{total} \times \text{temps fonctionnement}$

Energie électrique spécifique consommée estimée : $SEC = \frac{\sum_{pompes} \text{Energie consommée}}{5 \text{ m}^3.\text{j}^{-1}}$

Cas n°1.

Avec batteries sans récupérateur d'énergie, taux de conversion 30%

POMPE DE GAVAGE		
Débit entrée L.h ⁻¹	712.3	Calculé avec conversion 45%
Débit sortie L.h ⁻¹	712.3	
Pression entrée bar	1.0	
Pression sortie bar	3.0	
Coût moyen	1 822 €	Devis ou prix internet : PCM MOINEAU modèle 1110. Montage horizontal 2811€ et SALMSON MULTI-V105-FXV- T/2 834€
Temps de fonctionnement en h	24	
Puissance estimée kW	0.085	Calcul théorique avec rendement 0,7
Energie consommée en kWh.j ⁻¹	2.0	
ETAPE ADSORPTION		
Débit entrée L.h ⁻¹	712.3	
Débit sortie L.h ⁻¹	712.3	
Coût moyen	1 791 €	Devis ou prix internet : BELKRAFT JUMBO Activated Carbon Cartridge 1110€ et Lenntech sur mesure 2220 €
ULTRAFILTRATION MODE FRONTAL		
Débit perméat L.h ⁻¹	712.3	
Conversion	100%	
Débit alimentation L.h ⁻¹	712.3	
Débit concentrat L.h ⁻¹	0.0	
Flux de perméation en L.h ⁻¹ .m ⁻²	80.0	hypothèse
Surface membranaire nécessaire m ²	5.9	
Nombre de module nécessaire	2.0	12 m ² disponible
Coût moyen	1 989 €	Devis ou prix internet : Polymem 2x 100XL 1447€ et Hydranautics HYDRACAPMAX40 2500€
POMPE RECIRCULATION LAVAGE/RETROLAVAGES		
Débit entrée L.h ⁻¹	2000.0	
Débit sortie L.h ⁻¹	2000.0	
P sortie bar	1.0	
Coût moyen	1 768 €	Devis ou prix internet : PCM MOINEAU Modèle 2.6I10 montage horizontal 2 703€ et SALMSON MULTI-V105-FXV-T/2 834€
Temps de fonctionnement en h	0.6	
Puissance estimée kW	0.08	calcul théorique avec rendement 0,7
Energie consommée en kWh	0.05	

POMPE HAUTE PRESSION		
Débit entrée L.h ⁻¹	712.3	
Débit sortie L.h ⁻¹	712.3	
Pression entrée bar	1.0	
P sortie bar	60.0	pertes de charge négligées
Coût moyen	2 750 €	Devis ou prix internet : DANFOSS APP 1.0 : 3000€ et PURE AQUA Pompe APP DANFOSS 1.0 : 2500€
Temps de fonctionnement en h	23.4	
Puissance estimée en kW	1.7	calcul théorique avec rendement 0,7
Energie estimée en kWh	39.7	
ETAPE OSMOSE INVERSE MODE TANGENTIEL		
Débit perméat L.h ⁻¹	213.68	
Conversion	45%	hypothèse
Débit alimentation L.h ⁻¹	712.3	
Débit concentrat L.h ⁻¹	498.6	
Flux de perméation en L.h ⁻¹ .m ⁻²	10.0	hypothèse
Surface membranaire nécessaire m ²	21	
Nombre de module nécessaire	3	caractéristiques, fournisseurs
Pression entrée bar	60	hypothèse
Pression sortie perméat bar	1	
Coût moyen	2 119 €	Devis ou prix internet 6,9m ² /module : KOCH Membrane: 2667€ et Polymem 1572€ et Hydranautics : 986€
Temps de fonctionnement en h	23.4	
RESERVOIR EAU DESSALEE		
Volume m ³	5.0	
Coût moyen	710 €	Devis ou prix internet : TANKS DIRECT – UK : 920€ et CITERNE VERTE Amboise France : 500€
RESERVOIR CONCENTRATS		
Volume m3	15.0	
Coût moyen	1 750 €	Devis ou prix internet : TANKS DIRECT – UK : 2800€ et CITERNE VERTE Amboise France : 700€

Cas n°2.**Avec batteries avec récupérateur d'énergie, taux de conversion 30%****Mêmes hypothèses que cas n°1 sauf remplacement de la POMPE HAUTE PRESSION PAR LA POMPE RECUPERATION D'ÉNERGIE :**

POMPE RECUPERATION D'ENERGIE		
Débit entrée L/h	712.3	
Débit sortie L/h	712.3	
Pression entrée bar	1.0	
P sortie bar	60.0	pertes de charge négligées
Coût moyen	3 500 €	Devis ou prix internet : SPECTRA WATERMAKERS - Clark pump : 3 500€ et ECO SISTEMS Modelo Efficient 2000 : 3 500€
Temps de fonctionnement en h	23.5	
Puissance moyenne kW	1.02	Calcul E/tps
Energie consommée en kWh	24.0	donnée constructeur/m3 produit

Cas n°3.**Avec batteries sans récupérateur d'énergie, taux de conversion 45%**

POMPE DE GAVAGE		
Débit entrée L.h ⁻¹	474.8	Calculé avec conversion 45%
Débit sortie L.h ⁻¹	474.8	
Pression entrée bar	1.0	
Pression sortie bar	3.0	
Coût moyen	1 822 €	Devis ou prix internet : PCM MOINEAU modèle 1I10. Montage horizontal 2811€ et SALMSON MULTI-V105-FXV-T/2 834€
Temps de fonctionnement en h	24	
Puissance estimée kW	0.06	Calcul théorique avec rendement 0,7
Energie consommée en kWh.j ⁻¹	1.4	
ETAPE ADSORPTION		
Débit entrée L.h ⁻¹	474.8	
Débit sortie L.h ⁻¹	474.8	
Coût moyen	1 791 €	Devis ou prix internet : BELKRAFT JUMBO Activated Carbon Cartridge 1110€ et Lenntech sur mesure 2220 €
ULTRAFILTRATION MODE FRONTAL		
Débit perméat L.h ⁻¹	474.8	
Conversion	100%	
Débit alimentation L.h ⁻¹	474.8	

Débit concentrat L.h ⁻¹	0.0	
Flux de perméation en L.h ⁻¹ .m ⁻²	80.0	hypothèse
Surface membranaire nécessaire m ²	5.9	
Nombre de module nécessaire	2.0	12 m ² disponible
Coût moyen	1 589 €	Devis ou prix internet : Polymem 100XL 724€ et Hydranautics HYDRACAPMAX40 2500€
POMPE RECIRCULATION LAVAGE/RETROLAVAGES		
Débit entrée L.h ⁻¹	2000.0	
Débit sortie L.h ⁻¹	2000.0	
P sortie bar	1.0	
Coût moyen	1 768 €	Devis ou prix internet : PCM MOINEAU Modèle 2.6110 montage horizontal 2 703€ et SALMSON MULTI-V105-FXV-T/2 834€
Temps de fonctionnement en h	0.6	
Puissance estimée kW	0.08	calcul théorique avec rendement 0,7
Energie consommée en kWh	0.05	
POMPE HAUTE PRESSION		
Débit entrée L.h ⁻¹	474.8	
Débit sortie L.h ⁻¹	474.8	
Pression entrée bar	1.0	
P sortie bar	60.0	pertes de charge négligées
Coût moyen	2 750 €	Devis ou prix internet : DANFOSS APP 1.0 : 3000€ et PURE AQUA Pompe APP DANFOSS 1.0 : 2500€
Temps de fonctionnement en h	23.4	
Puissance estimée en kW	1.1	calcul théorique avec rendement 0,7
Energie estimée en kWh	26.5	
ETAPE OSMOSE INVERSE MODE TANGENTIEL		
Débit perméat L.h ⁻¹	213.68	
Conversion	45%	hypothèse
Débit alimentation L.h ⁻¹	474.8	
Débit concentrat L.h ⁻¹	261.2	
Flux de perméation en L.h ⁻¹ .m ⁻²	10.0	hypothèse
Surface membranaire nécessaire m ²	21	
Nombre de module nécessaire	3	caractéristiques, fournisseurs
Pression entrée bar	60	hypothèse
Pression sortie perméat bar	1	
Coût moyen	2 119 €	Devis ou prix internet 6,9m ² /module : KOCH Membrane: 2667€ et Polymem 1572€ et Hydranautics : 986€
Temps de fonctionnement en h	23.4	

RESERVOIR EAU DESSALEE		
Volume m ³	5.0	
Coût moyen	710 €	Devis ou prix internet : TANKS DIRECT – UK : 920€ et CITERNE VERTE Amboise France : 500€
RESERVOIR CONCENTRATS		
Volume m3	15.0	
Coût moyen	1 750 €	Devis ou prix internet : TANKS DIRECT – UK : 2800€ et CITERNE VERTE Amboise France : 700€

Cas n°4.**Sans batterie sans récupérateur d'énergie, taux de conversion 30%**

POMPE DE GAVAGE		
Débit entrée L.h ⁻¹	2136.8	Calculé avec conversion 45%
Débit sortie L.h ⁻¹	2136.8	
Pression entrée bar	1.0	
Pression sortie bar	3.0	
Coût moyen	1 900 €	Devis ou prix internet : PCM MOINEAU modèle 2.6110. Montage horizontal : 2966€ et SALMSON MULTI- V105-FXV-T/2 : 834€
Temps de fonctionnement en h	8	
Puissance estimée kW	0.25	Calcul théorique avec rendement 0,7
Energie consommée en kWh.j ⁻¹	2.0	
ETAPE ADSORPTION		
Débit entrée L.h ⁻¹	2136.8	
Débit sortie L.h ⁻¹	2136.8	
Coût moyen	2 505 €	Devis ou prix internet : BELKRAFT JUMBO Activated Carbon Cartridge 1110€ et Lenntech sur mesure : 3900 €
ULTRAFILTRATION MODE FRONTAL		
Débit perméat L.h ⁻¹	2136.8	
Conversion	100%	
Débit alimentation L.h ⁻¹	2136.8	
Débit concentrat L.h ⁻¹	0.0	
Flux de perméation en L.h ⁻¹ .m ⁻²	80.0	hypothèse
Surface membranaire nécessaire m ²	26.7	
Nombre de module nécessaire	1.0	12 m ² disponible
Coût moyen	3 051 €	Devis ou prix internet : Polymem UF80S : 3647€ et Hydranautics HYDRACAPMAX40 2500€

POMPE RECIRCULATION LAVAGE/RETROLAVAGES		
Débit entrée L.h ⁻¹	2000.0	
Débit sortie L.h ⁻¹	2000.0	
P sortie bar	1.0	
Coût moyen	1 768 €	Devis ou prix internet : PCM MOINEAU Modèle 2.6110 2 703€ et SALMSON MULTI-V105-FXV-T/2 834€
Temps de fonctionnement en h	0.6	
Puissance estimée kW	0.08	calcul théorique avec rendement 0,7
Energie consommée en kWh	0.05	
POMPE HAUTE PRESSION		
Débit entrée L.h ⁻¹	2136.8	
Débit sortie L.h ⁻¹	2136.8	
Pression entrée bar	1.0	
P sortie bar	60.0	pertes de charge négligées
Coût moyen	4 500 €	Devis ou prix internet : DANFOSS APP 2.6 : 5 000€ et PURE AQUA Pompe APP DANFOSS 2.5 : 4 000€
Temps de fonctionnement en h	7.8	
Puissance estimée en kW	5.1	calcul théorique avec rendement 0,7
Energie estimée en kWh	39.7	
ETAPE OSMOSE INVERSE MODE TANGENTIEL		
Débit perméat L.h ⁻¹	641.03	
Conversion	30%	hypothèse
Débit alimentation L.h ⁻¹	2136.8	
Débit concentrat L.h ⁻¹	1495.7	
Flux de perméation en L.h ⁻¹ .m ⁻²	10.0	hypothèse
Surface membranaire nécessaire m ²	64.1	
Nombre de module nécessaire	2	caractéristiques, fournisseurs
Pression entrée bar	60	hypothèse
Pression sortie perméat bar	1	
Coût moyen	3 744 €	Devis ou prix internet - 6,9m ² /module : KOCH Membrane: 6937€ et Polymem :2392€ et Hydranautics : 1904€
Temps de fonctionnement en h	7.8	
RESERVOIR EAU DESSALEE		
Volume m ³	5.0	
Coût moyen	710 €	Devis ou prix internet : TANKS DIRECT : 920€ et CITERNE VERTE : 500€
RESERVOIR CONCENTRATS		
Volume m3	15.0	
Coût moyen	1 750 €	Devis ou prix internet : TANKS DIRECT : 2800€ et CITERNE VERTE : 700€

Cas n°5.

Sans batterie avec récupérateur d'énergie, taux de conversion 30%

Mêmes hypothèses que cas n°4 sauf remplacement de la POMPE HAUTE PRESSION PAR LA POMPE RECUPERATION D'ENERGIE :

POMPE RECUPERATION D'ENERGIE		
Débit entrée L/h	2136.8	
Débit sortie L/h	2136.8	
Pression entrée bar	1.0	
P sortie bar	60.0	pertes de charge négligées
Coût moyen	6 000 €	Devis ou prix internet : SPECTRA WATERMAKERS - Pearson pump : 8 500€ et ECO SISTEMS Modelo Efficient 2000 : 3 500€
Temps de fonctionnement en h	7.8	
Puissance moyenne kW	2.08	Calcul E/tps
Energie consommée en kWh	16.3	donnée constructeur/m3 produit

Annexe 3 : Liste et références des équipements de l'installation de dessalement

Équipement	Marque/Fabricant	Référence
Pompe d'alimentation P1	Liverani	EP 25 MF Bronze
Pompe haute pression P2	Danfoss	APP 0.8
Pompe de lavage P3	Lowara	BGM3
Pompe booster P5	Iwaki	70 RZ (M)
Pompes doseuses P4 et P6	Prominent	Gamma/L GALa 0413 (P4) et 1005 (P6)
Module d'ultrafiltration	Aquasource	Module Alteon PS116
Modules et membranes d'osmose inverse	CSM (modules) Plasticon France (carters)	RE 2540-SHN (membranes) TRI-OSMOTEX 70.25 (carters)
Préfiltres	Arkal	1" long 55 ou 200 microns
Filtre charbon actif en grain	Pentair (colonne) Chemviron (CAG)	18 x 65 Carbsorb 40
Soupape de sécurité 80 bar	H+ valves	150 IRBP/MP/HP type 5 IN
Cuves	Astro Prominent	CVC 10 (C2)
		CVC 06 (C4)
		CVC 30 (C6)
		Réservoir dosage PE 60 L (C7)
Débitmètre haute pression FI2	Endress+Hauser	Proline Promag 50 W
Débitmètres FI1, FI3 et FI4	Bürkert	Type 8030+8022
Capteurs pH	Hamilton (sonde) Bürkert (transmetteur)	Polilyte Plus VP 120 (sonde) Multicell 8619 (transmetteur)
Capteurs conductivité	Bürkert	8226
Capteurs pression, niveau et température	Endress+Hauser	Omnigrad M TR10 (température) Cerabar M PMP 51 (pression) ou PMC 51 (niveau)
Vannes manuelles et clapet anti-retour	Tecval (haute pression) +GF+ (vannes manuelles PVC + clapets)	VB-12 Duplex (haute pression à bille) CP-01 Duplex (haute pression débit variable)
Electrovannes	Bürkert	0142 (EV2, 3, 5, 6, 7,8) 0131 (EV1, 4)

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- A**lhadidi, A., Kemperman, A.J.B., Schurer, R., Schippers, J.C., Wessling, M., van der Meer, W.G.J., 2012. Using SDI, SDI+ and MFI to evaluate fouling in a UF/RO desalination pilot plant. *Desalination* 285, 153–162. doi:10.1016/j.desal.2011.09.049
- Ali, M.T., Fath, H.E.S., Armstrong, P.R., 2011. A comprehensive techno-economical review of indirect solar desalination. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, 4187–4199. doi:10.1016/j.rser.2011.05.012
- Alizadeh Tabatabai, S.A., Schippers, J.C., Kennedy, M.D., 2014. Effect of coagulation on fouling potential and removal of algal organic matter in ultrafiltration pretreatment to seawater reverse osmosis. *Water Research* 59, 283–294. doi:10.1016/j.watres.2014.04.001
- Al-Mashharawi, S.K., Ghaffour, N., Al-Ghamdi, M., Amy, G.L., 2013. Evaluating the efficiency of different microfiltration and ultrafiltration membranes used as pretreatment for Red Sea water reverse osmosis desalination. *Desalination and Water Treatment* 51, 617–626. doi:10.1080/19443994.2012.699449
- Al-Qahtani, H., 1996. Feasibility of utilizing solar energy to power reverse osmosis domestic unit to desalinate water in the state of Bahrain. *Renewable Energy* 8, 500–504. doi:10.1016/0960-1481(96)88907-5
- Al-Sarkal, T., Arafat, H.A., 2013. Ultrafiltration versus sedimentation-based pretreatment in Fujairah-1 RO plant: Environmental impact study. *Desalination* 317, 55–66. doi:10.1016/j.desal.2013.02.019
- Ang, W.L., Mohammad, A.W., Hilal, N., Leo, C.P., 2015. A review on the applicability of integrated/hybrid membrane processes in water treatment and desalination plants. *Desalination* 363, 2–18. doi:10.1016/j.desal.2014.03.008
- ASTM International. D19 Committee, 2014. Test Method for Silt Density Index (SDI) of Water.
- Atkins, P.W., Jones, L., 1997. *Chemistry: molecules, matter & change*. W.H. Freeman and Company.
- Avlonitis, S.A., Pappas, M., Moutesidis, K., 2007. A unified model for the detailed investigation of membrane modules and RO plants performance. *Desalination* 203, 218–228. doi:10.1016/j.desal.2006.04.009
- B**aldock, J.A., Masiello, C.A., Gélinas, Y., Hedges, J.I., 2004. Cycling and composition of organic matter in terrestrial and marine ecosystems. *Marine Chemistry* 92, 39–64. doi:10.1016/j.marchem.2004.06.016

- Banat, F., Qiblawey, H., 2007. Membrane desalination driven by solar energy, in: *Solar Desalination for the 21st Century*. Springer, Dordrecht, Pays-Bas, pp. 271–291.
- Barna, L., 2011. Transparents de cours. Adsorption.
- Benner, R., Biddanda, B., Black, B., McCarthy, M., 1997. Abundance, size distribution, and stable carbon and nitrogen isotopic compositions of marine organic matter isolated by tangential-flow ultrafiltration. *Marine Chemistry* 57, 243–263. doi:10.1016/S0304-4203(97)00013-3
- Berman, T., Mizrahi, R., Dosoretz, C.G., 2011. Transparent exopolymer particles (TEP): A critical factor in aquatic biofilm initiation and fouling on filtration membranes. *Desalination* 276, 184–190. doi:10.1016/j.desal.2011.03.046
- Bilton, A.M., Wiesman, R., Arif, A.F.M., Zubair, S.M., Dubowsky, S., 2011. On the feasibility of community-scale photovoltaic-powered reverse osmosis desalination systems for remote locations. *Renewable Energy* 36, 3246–3256. doi:10.1016/j.renene.2011.03.040
- Birnhack, L., Voutchkov, N., Lahav, O., 2011. Fundamental chemistry and engineering aspects of post-treatment processes for desalinated water—A review. *Desalination* 273, 6–22. doi:10.1016/j.desal.2010.11.011
- Bjelopavlic, M., Newcombe, G., Hayes, R., 1999. Adsorption of NOM onto Activated Carbon: Effect of Surface Charge, Ionic Strength, and Pore Volume Distribution. *Journal of Colloid and Interface Science* 210, 271–280. doi:10.1006/jcis.1998.5975
- Boerlage, S.F.E., Kennedy, M., Aniye, M.P., Schippers, J.C., 2003. Applications of the MFI-UF to measure and predict particulate fouling in RO systems. *Journal of Membrane Science* 220, 97–116. doi:10.1016/S0376-7388(03)00222-9
- Boesch, W.W., 1982. World's first solar powered reverse osmosis desalination plant. *Desalination* 41, 233–237. doi:10.1016/S0011-9164(00)88726-3
- Bonnélye, V., Guey, L., Del Castillo, J., 2008. UF/MF as RO pre-treatment: the real benefit. *Desalination* 222, 59–65. doi:10.1016/j.desal.2007.01.129
- Bonnin, J., 1983. Ecoulements des fluides dans les tuyauteries. *Techniques de l'Ingénieur* A738, 22 pp.
- Brehant, A., Bonnelye, V., Perez, M., 2002. Comparison of MF/UF pretreatment with conventional filtration prior to RO membranes for surface seawater desalination. *Desalination* 144, 353–360. doi:10.1016/S0011-9164(02)00343-0
- Brown, E., Colling, A., Park, D., Phillips, J., Rothery, D., Wright, J., 2004. *Seawater: Its composition, Properties and Behaviour*, Second edition. ed. The Open University, Oxford, Angleterre.

Bucs, S.S., Radu, A.I., Lavric, V., Vrouwenvelder, J.S., Picioreanu, C., 2014. Effect of different commercial feed spacers on biofouling of reverse osmosis membrane systems: A numerical study. *Desalination* 343, 26–37.

Bu-Rashid, K.A., Czolkoss, W., 2007. Pilot Tests of Multibore UF Membrane at Addur SWRO Desalination Plant, Bahrain. *Desalination* 203, 229–242. doi:10.1016/j.desal.2006.04.010

Carta, J.A., González, J., Cabrera, P., Subiela, V.J., 2015. Preliminary experimental analysis of a small-scale prototype SWRO desalination plant, designed for continuous adjustment of its energy consumption to the widely varying power generated by a stand-alone wind turbine. *Applied Energy* 137, 222–239. doi:10.1016/j.apenergy.2014.09.093

Castaing, J.-B., Massé, A., Pontié, M., Séchet, V., Haure, J., Jaouen, P., 2010. Investigating submerged ultrafiltration (UF) and microfiltration (MF) membranes for seawater pre-treatment dedicated to total removal of undesirable micro-algae. *Desalination* 253, 71–77. doi:10.1016/j.desal.2009.11.031

Chinu, K.J., Johir, A.H., Vigneswaran, S., Shon, H.K., Kandasamy, J., 2009. Biofilter as pretreatment to membrane based desalination: Evaluation in terms of fouling index. *Desalination* 247, 77–84. doi:10.1016/j.desal.2008.12.014

Chomiak, A., Traber, J., Morgenroth, E., Derlon, N., 2015. Biofilm increases permeate quality by organic carbon degradation in low pressure ultrafiltration. *Water Research*. doi:10.1016/j.watres.2015.08.009

Chua, K.T., Hawlader, M.N.A., Malek, A., 2003. Pretreatment of seawater: Results of pilot trials in Singapore. *Desalination* 159, 225–243. doi:10.1016/S0011-9164(03)90075-0

Coble, P.G., 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry* 51, 325–346. doi:10.1016/0304-4203(95)00062-3

Côté, P., Cadera, J., Coburn, J., Munro, A., 2001. A new immersed membrane for pretreatment to reverse osmosis. *Desalination* 139, 229–236. doi:10.1016/S0011-9164(01)00314-9

Crini, G., Badot, P.-M., 2010. Wastewater treatment by sorption, in: *Sorption Processes and Pollution*. Presses universitaires de Franche-Comté, Besançon, pp. 59–73.

Daghetti, A., Lodi, G., Trasatti, S., 1983. Interfacial properties of oxides used as anodes in the electrochemical technology. *Materials Chemistry and Physics* 8, 1–90. doi:10.1016/0254-0584(83)90020-2

- Degrémont SA, 2005. Chapitre 15, in: *Mémento Technique de L'eau*. Degrémont, Rueil-Malmaison, p. 931 pp.
- Dehwah, A.H.A., Li, S., Al-Mashharawi, S., Winters, H., Missimer, T.M., 2015. Changes in feedwater organic matter concentrations based on intake type and pretreatment processes at SWRO facilities, Red Sea, Saudi Arabia. *Desalination* 360, 19–27. doi:10.1016/j.desal.2015.01.008
- Desclaux, S., Rémigy, J.-C., 2012. Christophe. *Filtration membranaire (OI, NF, UF)-Présentation des membranes et modules*. Techniques de l'Ingénieur W4090, 20 pp.
- Dionisio-Ruiz, E., Pérez, J., Plaza, F., Garralón, G., Garralón, A., Gómez, M.A., 2014. Biofilm evolution in the pretreatment line of a reverse osmosis system. *Desalination* 338, 33–38. doi:10.1016/j.desal.2014.01.024
- Di Profio, G., Ji, X., Curcio, E., Drioli, E., 2011. Submerged hollow fiber ultrafiltration as seawater pretreatment in the logic of integrated membrane desalination systems. *Desalination* 269, 128–135. doi:10.1016/j.desal.2010.10.051
- Drioli, E., Stankiewicz, A.I., Macedonio, F., 2011. Membrane engineering in process intensification—An overview. *Journal of Membrane Science* 380, 1–8. doi:10.1016/j.memsci.2011.06.043
- Duan, J., Wilson, F., Graham, N., Tay, J.H., 2003. Adsorption of humic acid by powdered activated carbon in saline water conditions. *Desalination* 151, 53–66. doi:10.1016/S0011-9164(02)00972-4

EI-Dessouky, H.T., 2002. *Fundamentals of salt water desalination*, 1st ed. ed. Elsevier, Amsterdam; New York.

Elovich, S.Y., Zhabrova, G.M., 1939. Mechanism of the Catalytic Hydrogenation of Ethylene on Nickel. I. Kinetics of the Process. *The Journal of Physical Chemistry (USSR)* 1761–1764.

Farhat, N.M., Staal, M., Siddiqui, A., Borisov, S.M., Bucs, S.S., Vrouwenvelder, J.S., 2015. Early non-destructive biofouling detection and spatial distribution: Application of oxygen sensing optodes. *Water Research* 83, 10–20.

Filella, M., 2014. Understanding what we are measuring: Standards and quantification of natural organic matter. *Water Research* 50, 287–293. doi:10.1016/j.watres.2013.12.015

Flemming, H.-C., 1997. Reverse osmosis membrane biofouling. *Experimental Thermal and Fluid Science* 14, 382–391. doi:10.1016/S0894-1777(96)00140-9

- Freeman, S., 2009. Seawater Pretreatment Operations. Presentation at the workshop On Coagulation for Seawater and Reuse applications, AWWA, water quality Technology Conference, Novembre 15, 2009, Sattle, WA.
- Freundlich, H., 1906. Over the adsorption in solution. *The Journal of Physical Chemistry* 385–470.
- Fritzmann, C., Löwenberg, J., Wintgens, T., Melin, T., 2007. State-of-the-art of reverse osmosis desalination. *Desalination* 216, 1–76. doi:10.1016/j.desal.2006.12.009
- Furry, Gimmi, 2002. Solute diffusion in *Methods of Soil Analysis*. Soil Science Society of America.
- Fuso Nerini, F., Valentini, F., Modi, A., Upadhyay, G., Abeysekera, M., Salehin, S., Appleyard, E., 2015. The Energy and Water Emergency Module; A containerized solution for meeting the energy and water needs in protracted displacement situations. *Energy Conversion and Management* 93, 205–214. doi:10.1016/j.enconman.2015.01.019
- G**ao, L.X., Rahardianto, A., Gu, H., Christofides, P.D., Cohen, Y., 2016. Novel design and operational control of integrated ultrafiltration — Reverse osmosis system with RO concentrate backwash. *Desalination* 382, 43–52. doi:10.1016/j.desal.2015.12.022
- Galloway, M., Mahoney, J., 2004. Ultrafiltration for seawater reverse osmosis pretreatment. *Membrane Technology* 2004, 5–8. doi:10.1016/S0958-2118(04)00063-1
- García-Rodríguez, L., 2003. Renewable energy applications in desalination: state of the art. *Solar Energy* 75, 381–393. doi:10.1016/j.solener.2003.08.005
- Garg, M.C., Joshi, H., 2014. Optimization and economic analysis of small scale nanofiltration and reverse osmosis brackish water system powered by photovoltaics. *Desalination* 353, 57–74. doi:10.1016/j.desal.2014.09.005
- Georgiou, D., Mohammed, E.S., Rozakis, S., 2015. Multi-criteria decision making on the energy supply configuration of autonomous desalination units. *Renewable Energy* 75, 459–467. doi:10.1016/j.renene.2014.09.036
- Gibert, O., Lefèvre, B., Fernández, M., Bernat, X., Paraira, M., Calderer, M., Martínez-Lladó, X., 2013a. Characterising biofilm development on granular activated carbon used for drinking water production. *Water Research* 47, 1101–1110. doi:10.1016/j.watres.2012.11.026
- Gibert, O., Lefèvre, B., Fernández, M., Bernat, X., Paraira, M., Pons, M., 2013b. Fractionation and removal of dissolved organic carbon in a full-scale granular activated carbon filter used for drinking water production. *Water Research* 47, 2821–2829. doi:10.1016/j.watres.2013.02.028

- Ghermandi, A., Messalem, R., 2009. Solar-driven desalination with reverse osmosis: the state of the art. *Desalination and Water Treatment* 7, 285–296. doi:10.5004/dwt.2009.723
- Glueckstern, P., Priel, M., Wilf, M., 2002. Field evaluation of capillary UF technology as a pretreatment for large seawater RO systems. *Desalination* 147, 55–62. doi:10.1016/S0011-9164(02)00576-3
- Greenlee, L.F., Lawler, D.F., Freeman, B.D., Marrot, B., Moulin, P., 2009. Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges. *Water Research* 43, 2317–2348. doi:10.1016/j.watres.2009.03.010
- Grubert, E.A., Stillwell, A.S., Webber, M.E., 2014. Where does solar-aided seawater desalination make sense? A method for identifying sustainable sites. *Desalination* 339, 10–17. doi:10.1016/j.desal.2014.02.004
- Guastalli, A.R., Simon, F.X., Penru, Y., de Kerchove, A., Llorens, J., Baig, S., 2013. Comparison of DMF and UF pre-treatments for particulate material and dissolved organic matter removal in SWRO desalination. *Desalination* 322, 144–150. doi:10.1016/j.desal.2013.05.005
- H**abimana, O., Semião, A.J.C., Casey, E., 2014. The role of cell-surface interactions in bacterial initial adhesion and consequent biofilm formation on nanofiltration/reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science* 454, 82–96. doi:10.1016/j.memsci.2013.11.043
- Halpern, D.F., McArdle, J., Antrim, B., 2005. UF pretreatment for SWRO: pilot studies. *Desalination* 182, 323–332. doi:10.1016/j.desal.2005.02.031
- Hamrouni, B., Dhahbi, M., 2001. Thermodynamic description of saline waters — Prediction of scaling limits in desalination processes. *Desalination* 137, 275–284. doi:10.1016/S0011-9164(01)00229-6
- Hassanshahian, M., Emtiazi, G., Caruso, G., Cappello, S., 2014. Bioremediation (bioaugmentation/biostimulation) trials of oil polluted seawater: A mesocosm simulation study. *Marine Environmental Research* 95, 28–38. doi:10.1016/j.marenvres.2013.12.010
- Hassellöv, M., 2005. Relative molar mass distributions of chromophoric colloidal organic matter in coastal seawater determined by Flow Field-Flow Fractionation with UV absorbance and fluorescence detection. *Marine Chemistry* 94, 111–123. doi:10.1016/j.marchem.2004.07.012
- Helal, A.M., Al-Malek, S.A., Al-Katheeri, E.S., 2008. Economic feasibility of alternative designs of a PV-RO desalination unit for remote areas in the United Arab Emirates. *Desalination* 221, 1–16. doi:10.1016/j.desal.2007.01.064

- Henthorne, L., Boysen, B., 2015. State-of-the-art of reverse osmosis desalination pretreatment. *Desalination* 356, 129–139. doi:10.1016/j.desal.2014.10.039
- Herold, D., Horstmann, V., Neskakis, A., Plettner-Marliani, J., Piernavieja, G., Calero, R., 1998. Small scale photovoltaic desalination for rural water supply - demonstration plant in Gran Canaria. *Renewable Energy* 14, 293–298. doi:10.1016/S0960-1481(98)00080-9
- Herold, D., Neskakis, A., 2001. A small PV-driven reverse osmosis desalination plant on the island of Gran Canaria. *Desalination* 137, 285–292. doi:10.1016/S0011-9164(01)00230-2
- Hou, D., Dai, G., Wang, J., Fan, H., Luan, Z., Fu, C., 2013. Boron removal and desalination from seawater by PVDF flat-sheet membrane through direct contact membrane distillation. *Desalination* 326, 115–124. doi:10.1016/j.desal.2013.07.023
- Ho, Y., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 34, 451–465. doi:10.1016/S0032-9592(98)00112-5
- Huang, S., Voutchkov, N., Jiang, S.C., 2013. Investigation of environmental influences on membrane biofouling in a Southern California desalination pilot plant. *Desalination* 319, 1–9. doi:10.1016/j.desal.2013.03.016
- Huber, S.A., Balz, A., Abert, M., Pronk, W., 2011. Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography – organic carbon detection – organic nitrogen detection (LC-OCD-OND). *Water Research* 45, 879–885. doi:10.1016/j.watres.2010.09.023
- Hung, P.V.X., Oh, B.-S., Tung, B.X., Oh, S.-G., Kim, K.-S., Kim, S.-J., Moon, S.-H., Kim, I.S., Jang, A., 2013. Reflection of the structural distinctions of source—different humic substances on organic fouling behaviors of SWRO membranes. *Desalination* 318, 72–78. doi:10.1016/j.desal.2013.03.019
- International Desalination Association, 2014. IDA desalination yearbook 2014-2015 (Water desalination report). Oxford, Angleterre.
- International Desalination Association, 2015. IDA desalination yearbook 2015-2016 (Water desalination report). Oxford, Angleterre.
- Jamaly, S., Darwish, N.N., Ahmed, I., Hasan, S.W., 2014. A short review on reverse osmosis pretreatment technologies. *Desalination* 354, 30–38. doi:10.1016/j.desal.2014.09.017
- Jeong, S., Choi, Y.J., Nguyen, T.V., Vigneswaran, S., Hwang, T.M., 2012. Submerged membrane hybrid systems as pretreatment in seawater reverse osmosis (SWRO): Optimisation and fouling mechanism determination. *Journal of Membrane Science* 411-412, 173–181. doi:10.1016/j.memsci.2012.04.029

- Jeong, S., Bae, H., Naidu, G., Jeong, D., Lee, S., Vigneswaran, S., 2013a. Bacterial community structure in a biofilter used as a pretreatment for seawater desalination. *Ecological Engineering* 60, 370–381. doi:10.1016/j.ecoleng.2013.09.005
- Jeong, S., Kim, S.-J., Min Kim, C., Vigneswaran, S., Vinh Nguyen, T., Shon, H.-K., Kandasamy, J., Kim, I.S., 2013b. A detailed organic matter characterization of pretreated seawater using low pressure microfiltration hybrid systems. *Journal of Membrane Science* 428, 290–300. doi:10.1016/j.memsci.2012.11.019
- Jeong, S., Naidu, G., Vigneswaran, S., 2013c. Submerged membrane adsorption bioreactor as a pretreatment in seawater desalination for biofouling control. *Bioresource Technology* 141, 57–64. doi:10.1016/j.biortech.2013.01.021
- Jeong, S., Naidu, G., Vigneswaran, S., Ma, C.H., Rice, S.A., 2013d. A rapid bioluminescence-based test of assimilable organic carbon for seawater. *Desalination* 317, 160–165. doi:10.1016/j.desal.2013.03.005
- Jeong, S., Rice, S.A., Vigneswaran, S., 2014. Long-term effect on membrane fouling in a new membrane bioreactor as a pretreatment to seawater desalination. *Bioresource Technology* 165, 60–68. doi:10.1016/j.biortech.2014.03.098
- Jezowska, A., Bottino, A., Capannelli, G., Fabbri, C., Migliorini, G., 2009. Ultrafiltration as direct pretreatment of seawater – a case study. *Desalination* 245, 723–729. doi:10.1016/j.desal.2009.02.043
- Jørgensen, L., Stedmon, C.A., Kragh, T., Markager, S., Middelboe, M., Søndergaard, M., 2011. Global trends in the fluorescence characteristics and distribution of marine dissolved organic matter. *Marine Chemistry* 126, 139–148. doi:10.1016/j.marchem.2011.05.002
- K**ang, G.-D., Gao, C.-J., Chen, W.-D., Jie, X.-M., Cao, Y.-M., Yuan, Q., 2007. Study on hypochlorite degradation of aromatic polyamide reverse osmosis membrane. *Journal of Membrane Science* 300, 165–171. doi:10.1016/j.memsci.2007.05.025
- Keeper, B.G., Hembree, R.D., Schrack, F.C., 1985. Optimized matching of solar photovoltaic power with reverse osmosis desalination. *Desalination* 54, 89–103. doi:10.1016/0011-9164(85)80008-4
- Khawaji, A.D., Kutubkhanah, I.K., Wie, J.-M., 2008. Advances in seawater desalination technologies. *Desalination* 221, 47–69. doi:10.1016/j.desal.2007.01.067
- Kim, S., Chon, K., Kim, S.J., Lee, S., Lee, E., Cho, J., 2009. Uncertainty in organic matter analysis for seawater reverse osmosis (SWRO) desalination. *Desalination* 238, 30–36. doi:10.1016/j.desal.2008.01.032

- Knops, F., van Hoof, S., Futselaar, H., Broens, L., 2007. Economic evaluation of a new ultrafiltration membrane for pretreatment of seawater reverse osmosis. *Desalination* 203, 300–306. doi:10.1016/j.desal.2006.04.013
- Korak, J.A., Dotson, A.D., Summers, R.S., Rosario-Ortiz, F.L., 2014. Critical analysis of commonly used fluorescence metrics to characterize dissolved organic matter. *Water Research* 49, 327–338. doi:10.1016/j.watres.2013.11.025
- L**aaane, R.W.P.M., Koole, L., 1982. The relation between fluorescence and dissolved organic carbon in the Ems-Dollart estuary and the Western Wadden Sea. *Netherlands Journal of Sea Research* 15, 217–227. doi:10.1016/0077-7579(82)90005-9
- Lagergren, S., n.d. On the theory of so-called adsorption of dissolved substances. *The Royal Swedish Academy of Sciences* 1–13.
- Langmuir, I., 1917. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Journal of the Franklin Institute* 183, 102–105. doi:10.1016/S0016-0032(17)90938-X
- Lau, W.J., Goh, P.S., Ismail, A.F., Lai, S.O., 2014. Ultrafiltration as a pretreatment for seawater desalination: A review. *Membrane Water Treatment* 5, 15–29. doi:10.12989/mwt.2014.5.1.015
- Lebleu, N., Roques, C., Aimar, P., Causserand, C., 2009. Role of the cell-wall structure in the retention of bacteria by microfiltration membranes. *Journal of Membrane Science* 326, 178–185. doi:10.1016/j.memsci.2008.09.049
- Lee, H., Park, C., Kim, H., Park, H., Hong, S., 2015. Role of transparent exopolymer particles (TEP) in initial bacterial deposition and biofilm formation on reverse osmosis (RO) membrane. *Journal of Membrane Science* 494, 25–31. doi:10.1016/j.memsci.2015.06.049
- Lee, J., Kim, I.S., 2011. Microbial community in seawater reverse osmosis and rapid diagnosis of membrane biofouling. *Desalination* 273, 118–126. doi:10.1016/j.desal.2010.12.005
- Leparc, J., Rapenne, S., Courties, C., Lebaron, P., Croué, J.P., Jacquemet, V., Turner, G., 2007. Water quality and performance evaluation at seawater reverse osmosis plants through the use of advanced analytical tools. *Desalination* 203, 243–255. doi:10.1016/j.desal.2006.03.529
- Lesage, G., 2009. Etude de l'élimination de substances aromatiques dangereuses dans un procédé couplant adsorption et biodégradation. Université de Toulouse, INSA Toulouse.
- Li, K., Liang, H., Qu, F., Shao, S., Yu, H., Han, Z., Du, X., Li, G., 2014. Control of natural organic matter fouling of ultrafiltration membrane by adsorption pretreatment: Comparison of mesoporous adsorbent resin and powdered activated carbon. *Journal of Membrane Science* 471, 94–102. doi:10.1016/j.memsci.2014.08.006

- Li, S., Heijman, S.G.J., Verberk, J.Q.J.C., Amy, G.L., van Dijk, J.C., 2012. Seawater ultrafiltration fouling control: Backwashing with demineralized water/SWRO permeate. *Separation and Purification Technology* 98, 327–336. doi:10.1016/j.seppur.2012.07.002
- Li, S., Sinha, S., Leiknes, T., Amy, G.L., Ghaffour, N., 2016. Evaluation of potential particulate/colloidal TEP foulants on a pilot scale SWRO desalination study. *Desalination*. doi:10.1016/j.desal.2016.01.017
- Loeb S., Sourirajan S. Department of Engineering, University of California, Los Angeles, Report No. 60-60 (1961)
- Lopez-Ramon, M.V., Stoeckli, F., Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marin, F., 1999. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon* 37, 1215–1221. doi:10.1016/S0008-6223(98)00317-0
- Lorain, O., Hersant, B., Persin, F., Grasmick, A., Brunard, N., 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, 277–285. doi:10.1016/j.desal.2006.02.022
- Loulergue P., Weckert M., Reboul B., Cabassud C., Uhl W., Guigui C., 2014. Mechanisms of action of particles used for fouling mitigation in membrane bioreactors. *Water Research* 66, 40-52. doi:10.1016/j.watres.2014.07.035
- M**aqbool, T., Khan, S.J., Waheed, H., Lee, C.-H., Hashmi, I., Iqbal, H., 2015. Membrane biofouling retardation and improved sludge characteristics using quorum quenching bacteria in submerged membrane bioreactor. *Journal of Membrane Science* 483, 75–83. doi:10.1016/j.memsci.2015.02.011
- Mathioulakis, E., Belessiotis, V., Delyannis, E., 2007. Desalination by using alternative energy: Review and state-of-the-art. *Desalination* 203, 346–365. doi:10.1016/j.desal.2006.03.531
- Matin, A., Khan, Z., Zaidi, S.M.J., Boyce, M.C., 2011. Biofouling in reverse osmosis membranes for seawater desalination: Phenomena and prevention. *Desalination* 281, 1–16. doi:10.1016/j.desal.2011.06.063
- Maurel, A., 2006. Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres: et autres procédés non conventionnels d'approvisionnement en eau douce, 2ème édition. ed. Tec & Doc, Paris.
- Mccabe, W.K., Smith, J.C., Harriott, P., 2005. Adsorption and Fixed-Bed Separations, in: *Unit Operations of Chemical Engineering*. McGraw-Hill, New York, pp. p. 836–881.
- McCarthy, M.D., Hedges, J.I., Benner, R., 1993. The chemical composition of dissolved organic matter in seawater. *Chemical Geology* 107, 503–507. doi:10.1016/0009-2541(93)90240-J

- Mercado, J.M., Cortés, D., García, A., Ramírez, T., 2007. Seasonal and inter-annual changes in the planktonic communities of the northwest Alboran Sea (Mediterranean Sea). *Progress in Oceanography* 74, 273–293. doi:10.1016/j.pocean.2007.04.013
- Méricq, J.-P., 2009. Approche intégrée du dessalement d'eau de mer: Distillation membranaire sous vide pour la réduction des rejets salins et possibilités de couplage avec l'énergie solaire (thèse) Université de Toulouse, INSA Toulouse, France.
- Merle, T., 2009. Couplage des procédés d'adsorption et d'ozonation pour l'élimination de molécules bio-récalcitrantes (thèse) Université de Toulouse, INSA Toulouse, France.
- Ministerio de la Presidencia, 2003. Real Decreto 140/2003 de 7 de febrero, por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano.
- Mitrouli, S.T., Karabelas, A.J., Yiantsios, S.G., Kjølseth, P.A., 2009. New granular materials for dual-media filtration of seawater: Pilot testing. *Separation and Purification Technology* 65, 147–155. doi:10.1016/j.seppur.2008.10.041
- Mitrouli, S.T., Yiantsios, S.G., Karabelas, A.J., Mitrakas, M., Føllesdal, M., Kjolseth, P.A., 2008. Pretreatment for desalination of seawater from an open intake by dual-media filtration: Pilot testing and comparison of two different media. *Desalination* 222, 24–37. doi:10.1016/j.desal.2007.02.062
- Mohamed, E.S., Papadakis, G., Mathioulakis, E., Belessiotis, V., 2008. A direct coupled photovoltaic seawater reverse osmosis desalination system toward battery based systems — a technical and economical experimental comparative study. *Desalination* 221, 17–22. doi:10.1016/j.desal.2007.01.065
- Mohamed, E.S., Papadakis, G., Mathioulakis, E., Belessiotis, V., 2005. The effect of hydraulic energy recovery in a small sea water reverse osmosis desalination system; experimental and economical evaluation. *Desalination* 184, 241–246. doi:10.1016/j.desal.2005.02.066
- Monnot M., Laborie S., Cabassud C., 2016. Activated carbon selection for the adsorption of marine DOC and analysis of DOC fractionation. *Desalination and Water Treatment*, 1-15. doi: 10.1080/19443994.2016.1156584
- Monnot, M., Laborie, S., Cabassud, C., 2016b. Granular activated carbon filtration plus ultrafiltration as a pretreatment to seawater desalination lines: Impact on water quality and UF fouling. *Desalination* 383, 1–11. doi:10.1016/j.desal.2015.12.010
- Mounier, S., Zhao, H., Garnier, C., Redon, R., 2011. Copper complexing properties of dissolved organic matter: PARAFAC treatment of fluorescence quenching. *Biogeochemistry* 106, 107–116. doi:10.1007/s10533-010-9486-6

- N**aidu, G., Jeong, S., Vigneswaran, S., Rice, S.A., 2013. Microbial activity in biofilter used as a pretreatment for seawater desalination. *Desalination* 309, 254–260. doi:10.1016/j.desal.2012.10.016
- Newcombe, G., Drikas, M., 1997. Adsorption of NOM onto activated carbon: Electrostatic and non-electrostatic effects. *Carbon* 35, 1239–1250. doi:10.1016/S0008-6223(97)00078-X
- Nguyen, T.V., Jeong, S., Pham, T.T.N., Kandasamy, J., Vigneswaran, S., 2014. Effect of granular activated carbon filter on the subsequent flocculation in seawater treatment. *Desalination* 354, 9–16. doi:10.1016/j.desal.2014.09.025
- Ning, R.Y., Netwig, J.P., 2002. Complete elimination of acid injection in reverse osmosis plants. *Desalination* 143, 29–34. doi:10.1016/S0011-9164(02)00218-7
- P**assow, U. 2000. Formation of Transparent Exopolymer Particles, TEP, from dissolved precursor material. *Marine Ecology Progress Series*.192: 1–11.
- Pavanello, G., Faimali, M., Pittore, M., Mollica, A., Mollica, A., Mollica, A., 2011. Exploiting a new electrochemical sensor for biofilm monitoring and water treatment optimization. *Water Research* 45, 1651–1658. doi:10.1016/j.watres.2010.12.003
- Pearce, G.K., 2007. The case for UF/MF pretreatment to RO in seawater applications. *Desalination* 203, 286–295. doi:10.1016/j.desal.2006.04.011
- Pearce, G., Taló, S., Chida, K., Basha, A., Gulamhusein, A., 2004. Pretreatment options for large scale SWRO plants: case studies of OF trials at Kindasa, Saudi Arabia, and conventional pretreatment in Spain. *Desalination* 167, 175–189. doi:10.1016/j.desal.2004.06.127
- Peiris, R.H., Hallé, C., Budman, H., Moresoli, C., Peldszus, S., Huck, P.M., Legge, R.L., 2010. Identifying fouling events in a membrane-based drinking water treatment process using principal component analysis of fluorescence excitation-emission matrices. *Water Research* 44, 185–194. doi:10.1016/j.watres.2009.09.036
- Peldszus, S., Hallé, C., Peiris, R.H., Hamouda, M., Jin, X., Legge, R.L., Budman, H., Moresoli, C., Huck, P.M., 2011. Reversible and irreversible low-pressure membrane foulants in drinking water treatment: Identification by principal component analysis of fluorescence EEM and mitigation by biofiltration pretreatment. *Water Research* 45, 5161–5170. doi:10.1016/j.watres.2011.07.022
- Peñate, B., García-Rodríguez, L., 2012. Current trends and future prospects in the design of seawater reverse osmosis desalination technology. *Desalination* 284, 1–8. doi:10.1016/j.desal.2011.09.010

Pervov, A.G., Andrianov, A.P., Efremov, R.V., Desyatov, A.V., Baranov, A.E., 2003. A new solution for the Caspian Sea desalination: low-pressure membranes. *Desalination* 157, 377–384. doi:10.1016/S0011-9164(03)00420-X

Prihasto, N., Liu, Q.-F., Kim, S.-H., 2009. Pre-treatment strategies for seawater desalination by reverse osmosis system. *Desalination* 249, 308–316. doi:10.1016/j.desal.2008.09.010

Prisyazhniuk, V.A., 2007. Prognosticating scale-forming properties of water. *Applied Thermal Engineering* 27, 1637–1641. doi:10.1016/j.applthermaleng.2005.12.004

Ransom, B., Shea, K.F., Burkett, P.J., Bennett, R.H., Baerwald, R., 1998. Comparison of pelagic and nepheloid layer marine snow: implications for carbon cycling. *Marine Geology* 150, 39–50. doi:10.1016/S0025-3227(98)00052-8

Resosudarmo, A., Ye, Y., Le-Clech, P., Chen, V., 2013. Analysis of UF membrane fouling mechanisms caused by organic interactions in seawater. *Water Research* 47, 911–921. doi:10.1016/j.watres.2012.11.024

Richards, B.S., Schäfer, A.I., 2002. Design considerations for a solar-powered desalination system for remote communities in Australia. *Desalination* 144, 193–199. doi:10.1016/S0011-9164(02)00311-9

Saeed, M.O., 2002. Effect of dechlorination point location and residual chlorine on biofouling in a seawater reverse osmosis plant. *Desalination* 143, 229–235. doi:10.1016/S0011-9164(02)00261-8

Schäfer, A.I., Hughes, G., Richards, B.S., 2014. Renewable energy powered membrane technology: A leapfrog approach to rural water treatment in developing countries? *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 40, 542–556. doi:10.1016/j.rser.2014.07.164

Schippers, J.C., Verdouw, J., 1980. The modified fouling index, a method of determining the fouling characteristics of water. *Desalination* 32, 137–148. doi:10.1016/S0011-9164(00)86014-2

Schurer, R., Tabatabai, A., Villacorte, L., Schippers, J.C., Kennedy, M.D., 2013. Three years operational experience with ultrafiltration as SWRO pre-treatment during algal bloom. *Desalination and Water Treatment* 51, 1034–1042. doi:10.1080/19443994.2012.713739

Schwinge, J., Neal, P.R., Wiley, D.E., Fletcher, D.F., Fane, A.G., 2004. Spiral wound modules and spacers. *Journal of Membrane Science* 242, 129–153. doi:10.1016/j.memsci.2003.09.031

Service de Normalisation Industrielle Marocaine (SNIMA), 2006. Qualité des eaux d'alimentation humaine.

- Sharon, H., Reddy, K.S., 2015. A review of solar energy driven desalination technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 41, 1080–1118. doi:10.1016/j.rser.2014.09.002
- Shatat, M., Worall, M., Riffat, S., 2013. Opportunities for solar water desalination worldwide: Review. *Sustainable Cities and Society* 9, 67–80. doi:10.1016/j.scs.2013.03.004
- Shon, H.K., Vigneswaran, S., Cho, J., 2008. Comparison of physico-chemical pretreatment methods to seawater reverse osmosis: Detailed analyses of molecular weight distribution of organic matter in initial stage. *Journal of Membrane Science* 320, 151–158. doi:10.1016/j.memsci.2008.03.063
- Shon, H.K., Vigneswaran, S., Zareie, M.H., Aim, R.B., Lee, E., Lee, J., Cho, J., Kim, I.S., 2009. Physico-chemical pretreatment to seawater reverse osmosis (SWRO): organic characterization and membrane autopsy. *Desalination* 236, 282–290. doi:10.1016/j.desal.2007.10.078
- Siavash Madaeni, S., Mohamamdi, T., Kazemi Moghadam, M., 2001. Chemical cleaning of reverse osmosis membranes. *Desalination* 134, 77–82. doi:10.1016/S0011-9164(01)00117-5
- Simon, F.X., Rudé, E., Llorens, J., Baig, S., 2013. Study on the removal of biodegradable NOM from seawater using biofiltration. *Desalination* 316, 8–16. doi:10.1016/j.desal.2013.01.023
- Soric, A., Cesaro, R., Perez, P., Guiol, E., Moulin, P., 2012. Eausmose project desalination by reverse osmosis and batteryless solar energy: Design for a 1m³ per day delivery. *Desalination* 301, 67–74. doi:10.1016/j.desal.2012.06.013
- Spotte, S., Adams, G., 1984. The type of activated carbon determines how much dissolved organic carbon is removed from artificial seawater. *Aquacultural Engineering* 3, 207–220. doi:10.1016/0144-8609(84)90015-3
- Srivathsan, G., Sparrow, E.M., Gorman, J.M., 2014. Reverse osmosis issues relating to pressure drop, mass transfer, turbulence, and unsteadiness. *Desalination* 341, 83–86. doi:10.1016/j.desal.2014.02.021
- Stedmon, C.A., Markager, S., Bro, R., 2003. Tracing dissolved organic matter in aquatic environments using a new approach to fluorescence spectroscopy. *Marine Chemistry* 82, 239–254. doi:10.1016/S0304-4203(03)00072-0
- Subramani, A., Badruzzaman, M., Oppenheimer, J., Jacangelo, J.G., 2011. Energy minimization strategies and renewable energy utilization for desalination: A review. *Water Research* 45, 1907–1920. doi:10.1016/j.watres.2010.12.032
- Sun, C., Xie, L., Li, X., Sun, L., Dai, H., 2015. Study on different ultrafiltration-based hybrid pretreatment systems for reverse osmosis desalination. *Desalination* 371, 18–25. doi:10.1016/j.desal.2015.05.020

Sun, L.-M., Meunier, F., 2003. Adsorption - Aspects théoriques. Techniques de l'Ingénieur J2730 v1, 16 pp.

Sweity, A., Ronen, Z., Herzberg, M., 2014. Induced organic fouling with antiscalants in seawater desalination. *Desalination* 352, 158–165. doi:10.1016/j.desal.2014.08.018

Tansakul, C., 2009. Procédés Hybrides à membranes pour le prétraitement d'eau de mer avant dessalement par osmose inverse (thèse) Université de Toulouse, INSA Toulouse.

Tansakul, C., Laborie, S., Cabassud, C., 2011. Adsorption combined with ultrafiltration to remove organic matter from seawater. *Water Research* 45, 6362–6370. doi:10.1016/j.watres.2011.09.024

Tansakul, C., Laborie, S., Cabassud, C., 2010. Study on performance of ultrafiltration membrane-based pretreatment for application to seawater reverse osmosis desalination. *Water Science & Technology* 62, 1984. doi:10.2166/wst.2010.483

Tchobanoglous, G., Burton, F.L., Stensel, H.D., Metcalf & Eddy, Inc (Eds.), 20. *Wastewater engineering: treatment and reuse*, 4. ed., internat. ed., [Nachdr.]. ed, McGraw-Hill series in civil and environmental engineering. McGraw-Hill, Boston, Mass.

Teng, C.K., Hawlader, M.N.A., Malek, A., 2003. An experiment with different pretreatment methods. *Desalination* 156, 51–58. doi:10.1016/S0011-9164(03)00324-2

Teuler, A., Glucina, K., Laîné, J.M., 1999. Assessment of UF pretreatment prior RO membranes for seawater desalination. *Desalination* 125, 89–96. doi:10.1016/S0011-9164(99)00126-5

The Regulation and Supervision Bureau for the Water, Wastewater and Electricity Sector in the Emirate of Abu Dhabi, (Prénom), 2014. *The Water Quality Regulations 2014*.

Thomson, M., 2003. Reverse-osmosis desalination of seawater powered by photovoltaics without batteries. Université de Loughborough, Angleterre.

Thomson, M., Infield, D., 2005. Laboratory demonstration of a photovoltaic-powered seawater reverse-osmosis system without batteries. *Desalination* 183, 105–111. doi:10.1016/j.desal.2005.03.031

Thomson, M., Infield, D., 2003. A photovoltaic-powered seawater reverse-osmosis system without batteries. *Desalination* 153, 1–8. doi:10.1016/S0011-9164(03)80004-8

Trambouze, P., 2002. *Les réacteurs chimiques: de la conception à la mise en oeuvre*, Publications de l'Institut français du pétrole. Editions Technip, Paris.

- Tzen, E., Morris, R., 2003. Renewable energy sources for desalination. *Solar Energy* 75, 375–379. doi:10.1016/j.solener.2003.07.010
- Tzen, E., Perrakis, K., Baltas, P., 1998. Design of a stand alone PV - desalination system for rural areas. *Desalination* 119, 327–333. doi:10.1016/S0011-9164(98)00177-5
- Tzen, E., Theofilloyianakos, D., Kologios, Z., 2008. Autonomous reverse osmosis units driven by RE sources experiences and lessons learned. *Desalination* 221, 29–36. doi:10.1016/j.desal.2007.02.048
- Tzen, E., Theofilloyianakos, D., Sigalas, M., Karamanis, K., 2004. Design and development of a hybrid autonomous system for seawater desalination. *Desalination* 166, 267–274. doi:10.1016/j.desal.2004.06.081
- V**an Hoof, S.C.J.M., Hashim, A., Kordes, A.J., 1999. The effect of ultrafiltration as pretreatment to reverse osmosis in wastewater reuse and seawater desalination applications. *Desalination* 124, 231–242. doi:10.1016/S0011-9164(99)00108-3
- Velten, S., Knappe, D.R.U., Traber, J., Kaiser, H.-P., von Gunten, U., Boller, M., Meylan, S., 2011. Characterization of natural organic matter adsorption in granular activated carbon adsorbers. *Water Research* 45, 3951–3959. doi:10.1016/j.watres.2011.04.047
- Verdugo, P., Alldredge, A.L., Azam, F., Kirchman, D.L., Passow, U., Santschi, P.H., 2004. The oceanic gel phase: a bridge in the DOM–POM continuum. *Marine Chemistry* 92, 67–85. doi:10.1016/j.marchem.2004.06.017
- Veza, J.M., Ortiz, M., Sadhwani, J.J., Gonzalez, J.E., Santana, F.J., 2008. Measurement of biofouling in seawater: some practical tests. *Desalination* 220, 326–334. doi:10.1016/j.desal.2007.01.037
- Vial, D., Doussau, G., 2003. The use of microfiltration membranes for seawater pre-treatment prior to reverse osmosis membranes. *Desalination* 153, 141–147. doi:10.1016/S0011-9164(02)01115-3
- Villacorte, L.O., Ekowati, Y., Calix-Ponce, H.N., Schippers, J.C., Amy, G.L., Kennedy, M.D., 2015a. Improved method for measuring transparent exopolymer particles (TEP) and their precursors in fresh and saline water. *Water Research* 70, 300–312. doi:10.1016/j.watres.2014.12.012
- Villacorte, L.O., Schurer, R., Kennedy, M.D., Amy, G.L., Schippers, J.C., 2010. The fate of transparent exopolymer particles (TEP) in seawater UF-RO system: A pilot plant study in Zeeland, The Netherlands. *Desalination and Water Treatment* 13, 109–119. doi:10.5004/dwt.2010.1054

- Villacorte, L.O., Tabatabai, S.A.A., Anderson, D.M., Amy, G.L., Schippers, J.C., Kennedy, M.D., 2015b. Seawater reverse osmosis desalination and (harmful) algal blooms. *Desalination* 360, 61–80. doi:10.1016/j.desal.2015.01.007
- Visvanathan, C., Boonthanon, N., Sathasivan, A., Jegatheesan, V., 2003. Pretreatment of seawater for biodegradable organic content removal using membrane bioreactor. *Desalination* 153, 133–140. doi:10.1016/S0011-9164(02)01114-1
- Voutchkov, N., 2010. Considerations for selection of seawater filtration pretreatment system. *Desalination* 261, 354–364. doi:10.1016/j.desal.2010.07.002
- Vrouwenvelder, J.S., Manolarakis, S.A., van der Hoek, J.P., van Paassen, J.A.M., van der Meer, W.G.J., van Agtmaal, J.M.C., Prummel, H.D.M., Kruithof, J.C., van Loosdrecht, M.C.M., 2008. Quantitative biofouling diagnosis in full scale nanofiltration and reverse osmosis installations. *Water Research* 42, 4856–4868. doi:10.1016/j.watres.2008.09.002
- Vrouwenvelder, J.S., van der Kooij, D., 2001. Diagnosis, prediction and prevention of biofouling of NF and RO membranes. *Desalination* 139, 65–71. doi:10.1016/S0011-9164(01)00295-8
- W**aly, T., Kennedy, M.D., Witkamp, G.-J., Amy, G., Schippers, J.C., 2012. The role of inorganic ions in the calcium carbonate scaling of seawater reverse osmosis systems. *Desalination* 284, 279–287. doi:10.1016/j.desal.2011.09.012
- Weber, C.I., Morris, W.J., n.d. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division American Society of Civil Engineers* 31–59.
- Wei, C.-H., Laborie, S., Ben Aim, R., Amy, G., 2012. Full utilization of silt density index (SDI) measurements for seawater pre-treatment. *Journal of Membrane Science* 405-406, 212–218. doi:10.1016/j.memsci.2012.03.010
- Wigmans, T., 1989. Industrial aspects of production and use of activated carbons. *Carbon* 27, 13–22. doi:10.1016/0008-6223(89)90152-8
- Wilf, M., Bartels, C., 2005. Optimization of seawater RO systems design. *Desalination* 173, 1–12. doi:10.1016/j.desal.2004.06.206
- Wilf, M., Schierach, M.K., 2001. Improved performance and cost reduction of RO seawater systems using UF pretreatment. *Desalination* 135, 61–68. doi:10.1016/S0011-9164(01)00139-4
- Withers, A., 2005. Options for recarbonation, remineralisation and disinfection for desalination plants. *Desalination* 179, 11–24. doi:10.1016/j.desal.2004.11.051
- Wolf, P.H., Siverns, S., Monti, S., 2005. UF membranes for RO desalination pretreatment. *Desalination* 182, 293–300. doi:10.1016/j.desal.2005.05.006

World Health Organization, 2011. Guidelines for drinking-water quality (No. 4th edition).

Xu, J., Gao, C., 2010. Study of critical flux in ultrafiltration of seawater: New measurement and sub- and super-critical flux operations. *Chemical Engineering Journal* 165, 102–110. doi:10.1016/j.cej.2010.08.071

Xu, J., Ruan, G., Chu, X., Yao, Y., Su, B., Gao, C., 2007. A pilot study of UF pretreatment without any chemicals for SWRO desalination in China. *Desalination* 207, 216–226. doi:10.1016/j.desal.2006.08.006

Xu, J., Ruan, G., Gao, X., Pan, X., Su, B., 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, 179–189. doi:10.1016/j.desal.2007.04.055

Xu, J., Ruan, L.G., Wang, X., Jiang, Y.Y., Gao, L.X., Gao, J.C., 2012. Ultrafiltration as pretreatment of seawater desalination: Critical flux, rejection and resistance analysis. *Separation and Purification Technology* 85, 45–53. doi:10.1016/j.seppur.2011.09.038

Yang, H.L., Huang, C., Lin, J.C.-T., 2010. Seasonal fouling on seawater desalination RO membrane. *Desalination* 250, 548–552. doi:10.1016/j.desal.2009.09.021

Ye, Y., Sim, L.N., Herulah, B., Chen, V., Fane, A.G., 2010. Effects of operating conditions on submerged hollow fibre membrane systems used as pre-treatment for seawater reverse osmosis. *Journal of Membrane Science* 365, 78–88. doi:10.1016/j.memsci.2010.08.038

Zeng, H., Zhang, J., Ye, C., 2009. Comparison of an ultrafiltration membrane fed with raw seawater, coagulated seawater and cooling tower blowdown. *Desalination* 244, 199–207. doi:10.1016/j.desal.2008.04.044

Zhao, H., 2011. Analyse de la matière organique et ses propriétés dans l'environnement naturel en spectroscopie de fluorescence 3D traitée par PARAFAC. (Thèse) Université du Sud Toulon Var.

Zhang, J.D., Liu, Y.W., Gao, S.M., Li, C.Z., Zhang, F., Zen, H.M., Ye, C.S., 2006. Pilot testing of outside-in UF pretreatment prior to RO for high turbidity seawater desalination. *Desalination* 189, 269–277. doi:10.1016/j.desal.2005.07.009

Conception d'une filière intensifiée par membrane pour le dessalement autonome d'eau de mer : étude du prétraitement et de son effet sur le biocolmatage.

Résumé :

Le dessalement d'eau de mer par osmose inverse (OI) constitue l'une des solutions majeures pour pallier le manque d'eau douce dans les zones côtières. Afin de rendre plus fiable et plus durable cette technologie, la réduction du biocolmatage de membranes d'OI reste un enjeu majeur. L'intérêt est d'autant plus important sur de petites unités de dessalement d'eau de mer destinées à l'alimentation en eau des lieux isolés. Dans ce contexte, ces travaux visent à concevoir une filière intensifiée par membrane destinée à de telles installations autonomes et mobiles. Cette filière a été constituée d'une filtration sur charbon actif en grain (CAG) suivie par ultrafiltration (UF) en tant que prétraitements avant OI pour la réduction de son biocolmatage. D'abord à l'échelle laboratoire, la réalisation des cinétiques et isothermes d'adsorption de différents CAGs a permis de sélectionner un CAG présentant les meilleures performances d'adsorption du carbone organique dissous (COD) présent dans l'eau de mer afin de réduire la quantité de nutriments pour les microorganismes. La mise en œuvre d'un pilote de lit fixe de CAG avec le CAG choisi a démontré sur le court terme que la concentration en COD d'eaux de mer réelles était grandement réduite et que toutes les fractions du COD étaient adsorbées. L'UF de l'eau après filtre CAG à l'échelle laboratoire a révélé que l'UF était moins sujette au colmatage qu'avec de l'eau brute. Ce couplage de procédés a ensuite été mis en place sur un prototype de dessalement par OI containerisé et alimenté en continu. La filtration sur CAG a permis l'élimination du COD par adsorption puis biodégradation. L'UF a ensuite éliminé particules et microorganismes. Les performances de l'OI sur le long terme ont été stables en matière de taux de rejet, flux de perméat et pertes de charge. De tels résultats ont été attribués à l'efficacité du prétraitement à réduire le potentiel de colmatage de l'eau de mer. Un taux de conversion de plus de 50% a aussi été fixé réduisant considérablement la consommation énergétique de l'installation.

Mots-clés : dessalement, eau de mer, membrane, biocolmatage, prétraitement, intensification

Design of a membrane-based intensified process for autonomous seawater desalination in remote areas: study of the pretreatment and its effect on biofouling.

Abstract :

Seawater reverse osmosis (RO) desalination appears to be one of the solutions to fresh water scarcity in coastal regions. In order to make the process more efficient, more reliable and more sustainable, the reduction of RO membrane biofouling remains a major scientific issue. The interest to solve this issue is especially important for small-scale seawater desalination plants powered by photovoltaic energy aimed at supplying water to remote regions. In this context, this work aimed at designing a membrane-based intensified process for these small stand-alone and mobile installations. This process was composed by a granular activated carbon (GAC) filtration followed by ultrafiltration (UF) as a pretreatment to RO for the reduction of its biofouling. First at lab-scale, adsorption kinetics and isotherms of six different GACs enabled to select the GAC with the best marine dissolved organic carbon (DOC) adsorption performance. This reduced the quantity of nutrients available for microorganisms. A semi-industrial fixed-bed GAC filter operated with the selected GAC showed on short-term that DOC concentration in real seawater was highly reduced and that all DOC fractions were adsorbed. The UF of GAC-pretreated seawater at lab-scale revealed that UF was less subject to fouling than with raw seawater. This combination of processes was then set up on a containerized RO desalination prototype continuously fed with seawater. The RO performance obtained over several weeks were stable in terms of rejection rate, permeate flux and pressure drop. Such results were attributed to the efficiency of the pretreatments to reduce the fouling potential of seawater. A recovery rate of over 50% has also been fixed which significantly reduced the energy consumption.

Keywords : desalination, seawater, membrane, biofouling, pretreatment, intensification