



HAL
open science

Élimination du bore contenu dans l'eau de mer par un système hybride de sorption par résines échangeuses d'ions et de microfiltration

Assma Ahmed Alharati

► **To cite this version:**

Assma Ahmed Alharati. Élimination du bore contenu dans l'eau de mer par un système hybride de sorption par résines échangeuses d'ions et de microfiltration. Génie des procédés. Université de Lyon, 2018. Français. NNT : 2018LYSE1051 . tel-02002940

HAL Id: tel-02002940

<https://theses.hal.science/tel-02002940>

Submitted on 1 Feb 2019

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.



N°d'ordre NNT : 2018LYSE1051

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1

Ecole Doctorale N° 206
(Ecole Doctorale de Chimie de Lyon)

Spécialité de doctorat : Génie des Procédés
Discipline : Procédés membranaires

Soutenue publiquement le 26/03/2018, par :

MME ALHARATI Assma Ahmed

Elimination du bore contenu dans l'eau de mer par un système hybride de sorption par résines échangeuses d'ions et de microfiltration

Devant le jury composé de :

GIROIR-FENDLER Anne	Professeur/ Université Lyon 1	Présidente/Examinatrice
MOULIN Philippe	Professeur/ Université d'Aix Marseille	Rapporteur
PUEL François	Professeur/Centrale Supélec	Rapporteur
LINOSSIER Isabelle	Professeur/ Université de Bretagne Sud	Examinatrice
CHARCOSSET Catherine	Directrice de Recherches/CNRS	Directrice de thèse
FIATY Koffi	Maître de Conférences/Université Lyon 1	Co-Directeur de thèse

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Président du Conseil Académique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire

Vice-président de la Commission Recherche

Directrice Générale des Services

M. le Professeur Frédéric FLEURY

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Didier REVEL

M. le Professeur Philippe CHEVALIER

M. Fabrice VALLÉE

Mme Dominique MARCHAND

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur G.RODE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mé-
rieux

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Faculté d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. X. PERROT

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie
Humaine

Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. F. DE MARCHI

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme C. FELIX

Département GEP

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique

Directeur : M. le Professeur J-C PLENET

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. Y.VANPOULLE

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Polytech Lyon

Directeur : M. le Professeur E.PERRIN

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. N. LEBOISNE

Résumé

Le dessalement de l'eau de mer par osmose inverse connaît un intérêt croissant depuis une vingtaine d'années afin de répondre aux besoins en eau potable et en eau d'irrigation dans de nombreuses régions dans le monde. Cependant, le bore contenu dans l'eau de mer est incomplètement éliminé par osmose inverse et des concentrations supérieures à la valeur limite de 0,3 mg/L, fixée par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), sont obtenues. A une concentration plus élevée, le bore peut être dangereux pour les humains, les plantes et les animaux. Dans cette étude, nous présentons des résultats sur l'élimination du bore de l'eau de mer en utilisant une technique hybride de résine échangeuse d'ions/microfiltration sans addition continue de résine. Une membrane de microfiltration en céramique a été utilisée pour retenir la résine échangeuse d'ions dans le réservoir d'alimentation et la boucle de circulation tandis que la solution modèle de bore ou l'eau de mer était continuellement ajoutée. Tout d'abord, des résines fines de taille moyenne 40 - 60 μm ont été obtenues par broyage et tamisage de résines commerciales (Amberlite IRA743, Diaion CRB05 et Purolite S108). Les résines ont ensuite été testées en système batch pour obtenir les cinétiques de sorption et par la technique hybride de sorption/microfiltration pour mesurer les courbes de perçage et le flux de perméat. L'effet de la dose de résine, de la concentration initiale en bore, de la pression transmembranaire et de la taille des pores de la membrane a été étudié. De plus, la résine échangeuse d'ions et la membrane de microfiltration ont été efficacement régénérées avec une solution de HCl (0,37%) suivi de NaOH (1%) et réutilisées. Dans une deuxième partie, l'effet de la taille des particules de résine sur les courbes de perçage en sortie d'une colonne a été déterminé et une comparaison entre les performances d'une colonne et d'un système hybride a été proposée. Pour la résine Amberlite IRA743, le procédé complet a été testé : osmose inverse suivie de sorption/microfiltration. Aux conditions expérimentales testées (3,33 g/L de résine, taille de pores de la membrane de microfiltration 0,1 μm), l'élimination du bore de l'eau de mer ou d'une solution modèle était presque complète ainsi que l'élimination des cellules bactériennes et phytoplanctoniques. Le procédé hybride permet de réduire la concentration de cellules bactériennes et phytoplanctoniques grâce au rejet stérique par la membrane de microfiltration, suggérant que la même membrane pourrait être utilisée comme prétraitement avant osmose inverse dans une usine de dessalement. Dans une dernière partie, les isothermes et cinétiques de sorption expérimentales sont comparées à des équations classiques, et les courbes de perçage en colonne et en système hybride sont modélisées. En conclusion, il est suggéré que le procédé hybride de résine échangeuse d'ions et microfiltration sans ajout continu de résines peut être une technique possible pour l'élimination du bore.

Mots-clés : Elimination du bore, résine échangeuse d'ions, Amberlite IRA743, microfiltration, procédé membranaire hybride, régénération.

Abstract

The maximum concentration suggested by the World Health Organization (WHO) is 0.3 mg/L. In this study, we investigated a hybrid process for boron removal from water which associates sorption on ion exchange resin and microfiltration, without continuous resin addition. First, fine resins were obtained by grinding and sieving at 40 and 60 μm commercial resins (Amberlite IRA743, Diaion CRB05 and Purolite S108). The resins were then tested in batch to obtain the kinetics and in the hybrid sorption/microfiltration process to measure breakthrough curves and permeate flux. A ceramic microfiltration membrane was used to retain the ion exchange resin in the feed tank and the circulation loop while the boron solution was continuously added and the permeate collected for analysis. The effect of resin dosage, boron initial concentration, transmembrane pressure and membrane pore size was studied. Moreover, the ion exchange resin and the microfiltration membrane were efficiently regenerated with a solution of HCl (0.37 %) followed by NaOH (1 %) and reused. In a second part, the effect of the size of the resin particles on the breakthrough curves measured at the outlet of a column was determined and a comparison between the performances of a column and a hybrid system are proposed. For the Amberlite IRA743 resin, the overall process was tested: reverse osmosis followed by hybrid sorption/microfiltration. At the experimental conditions used (3.33 g/L resin, microfiltration membrane pore size 0.1 μm), the removal of boron from seawater was almost complete as well as bacterial and phytoplankton cells removal. The hybrid process was able to reduce concentration of bacterial and phytoplankton cells thanks to the steric rejection by the microfiltration membrane, suggesting that the same membrane can be used as a pretreatment before reverse osmosis in a desalination plant. In a final part, the experimental isotherms and kinetics are compared with classical models, and the breakthrough curves obtained with a column and with the hybrid system are modelised. Overall, it is suggested that the hybrid process of ion exchange resin and microfiltration without continuous addition of resin may be a possible technique for boron removal.

Keywords: Boron removal, ion exchange, Amberlite IRA743 resin, microfiltration, hybrid membrane process, regeneration

Table des matières

Résumé	iii
Abstract	iv
Liste des Figures	viii
Liste de Tableaux	11
Chapitre 1	19
1.1 Généralités	20
1.2 Propriétés physiques et chimiques du bore	20
1.3 Importance du bore	21
1.4 Toxicité du bore et effet sur la santé	21
1.5 Toxicité du bore et effet sur les plantes	22
1.6 Le bore dans l'eau de mer	22
1.7 Technologies d'élimination du bore dans l'eau de mer	23
1.8 L'osmose inverse	24
1.8.1 Principes de l'osmose inverse	24
1.8.2 Elimination du bore par osmose inverse.....	26
1.8.3 Nouveaux systèmes utilisant l'osmose inverse	27
1.9 Procédés d'échange d'ions	28
1.9.1 Généralités sur les résines échangeuses d'ions	28
1.9.2 Résines complexantes ou chélatantes pour l'élimination du bore.	29
1.9.3 Elimination du bore par résines échangeuses d'ions	30
1.9.3.1 Sorption en batch.....	30
1.9.3.2 Sorption en colonne	34
1.10 Adsorption du bore	38
1.11 Les procédés membranaires hybrides	38
1.11.1 Généralités sur les procédés hybrides.....	38
1.11.2 Généralités sur les procédés d'ultrafiltration et microfiltration	39
1.11.3 Elimination du bore par procédés hybrides.....	41
1.12 Équilibre et cinétique de sorption	45
1.12.1 Isotherme de Langmuir.....	46
1.12.2 Isotherme de Freundlich.....	46
1.12.3 Isotherme de Langmuir – Freundlich.....	46
1.12.4 Isotherme de Redlich-Peterson	47
1.12.5 Cinétique de sorption du bore.....	47
1.12.5.1 Modèles du pseudo m-ordre.....	47
1.12.5.2 Modèle de diffusion de particule homogène (HDPM)	48
1.13 Conclusion générale de l'étude bibliographique	50

Chapitre 2	52
2.1 Produits chimiques utilisés	53
2.2 Préparation et caractérisation des résines échangeuses d'ions	54
2.2.1 Préparation des résines.....	54
2.2.2 Mesure de la taille des particules.....	54
2.3 Dosage du bore dans l'eau	55
2.3.1 Principe.....	55
2.3.2 Protocole	56
2.4 Autres méthodes d'analyse	57
2.4.1 Mesure du pH.....	57
2.4.2 Mesure de la conductivité.....	57
2.4.3 Mesure de la concentration en bactéries et picophytoplanctons	57
2.4.4 Mesure du carbone organique total	58
2.5 Montages et protocoles expérimentaux	58
2.5.1 Système batch	58
2.5.2 Montage expérimental sorption/microfiltration	59
2.5.3 Protocole expérimental du procédé de sorption/microfiltration	60
2.5.4 Colonne de résines échangeuses d'ions.....	62
2.5.5 Montage expérimental et protocole d'osmose inverse.....	62
Chapitre 3	64
3.1 Caractérisation des résines	65
3.1.1 Résines originales et tamisées	65
3.1.2 Résines broyées et tamisées	68
3.2 Sorption en batch	69
3.2.1 Cinétiques des trois résines commerciales	69
3.2.2 Influence du type de résine et de la taille sur la cinétique	70
3.2.3 Isothermes de sorption	73
3.3 Elimination du bore contenu dans une eau modèle par le procédé hybride sorption/microfiltration	74
3.3.1 Introduction	74
3.3.2 Effet de la dose de résine	74
3.3.3 Effet de la concentration initiale en bore	76
3.3.4 Effet de la pression transmembranaire.....	77
3.3.5 Effet de la taille des pores de la membrane.....	78
3.3.6 Régénération du système hybride (résines + membrane)	79
3.3.7 Conclusion	85
3.4 Elimination du bore par sorption en colonne	85
3.4.1 Introduction	85
3.4.2 Influence de la taille de particule de résines.....	86
3.4.3 Influence du type de résine sur la sorption en colonne	87
3.4.4 Comparaison de la sorption en colonne et dans le système hybride	90
3.4.5 Conclusion	92
3.5 Elimination du bore contenu dans l'eau de mer par le procédé hybride sorption/microfiltration	93
3.5.1 Introduction	93
3.5.2 Cinétique de sorption du bore de l'eau de mer	93

3.5.3	Elimination du bore par le système hybride sorption/microfiltration	94
3.5.4	Osmose inverse	97
3.5.1	Traitement du perméat obtenu par osmose inverse par le procédé hybride de sorption/microfiltration.	98
3.5.5	Conclusion	100
3.6	Modélisation	100
3.6.1	Modélisation du système batch (Réacteur discontinu).....	101
3.6.2	Modélisation du système hybride membranaire	102
3.6.3	Modélisation des courbes de perçage dans la colonne	103
3.6.1	Résultat et discussion sur la modélisation	104
3.6.1.1	Isothermes	104
3.6.1.1	Etude cinétique en système batch	107
3.6.1.2	Modèle cinétique de pseudo ordre m	110
3.6.1.3	Modélisation du réacteur batch.....	113
3.6.1.4	Comparaison des données expérimentales et prédites pour le système hybride membranaire	117
3.6.1.5	Prédiction des courbes de perçage pour l'élimination du bore dans une colonne à lit fixe	119
Chapitre 4	125
Références	129
Annexes	137

Liste des Figures

Figure 1-1 : Exemple de l'effet du bore à concentration élevée sur les plantes [26]	Erreur !
Signet non défini.	
Figure 1-2 Comparaison entre filtration frontale (classique) et filtration tangentielle	41
Figure 1-3: Schéma de modèle de diffusion de particule homogène	48
Figure 2-1 : Mastersizer 3000	55
Figure 2-2 : Mesure de la concentration en bore par la méthode spectrophotométrique à l'Azométhine	57
Figure 2-3 : Montage expérimental du système batch	59
Figure 2-4 : Montage expérimental du système hybride / microfiltration	60
Figure 2-5 : Montage expérimental de la colonne de résines échangeuses d'ions	62
Figure 2-6 Montage expérimental du système d'osmose inverse	63
Figure 3-1 Distributions de taille des particules de résines	66
Figure 3-2 Distribution des tailles des trois résines broyées et tamisées	68
Figure 3-3 Comparaison des cinétiques de sorption des trois résines	70
Figure 3-4 : Cinétiques de sorption du bore pour les trois résines < 500 μm	71
Figure 3-5 : Cinétiques de sorption du bore pour les résines Amberlite IRA743 de différentes tailles	71
Figure 3-6 : Cinétiques de sorption du bore pour les résines Diaion de différentes tailles	72
Figure 3-7 : Cinétiques de sorption du bore pour les résines Purolite de différentes tailles	72
Figure 3-8 Isothermes de sorption du bore pour les résines originales non tamisées (a) Amberlite (b) Purolite (c) Diaion	73
Figure 3-9 Isotherme de sorption du bore pour la résine Amberlite IRA743 (40-60 μm)	73
Figure 3-10 Effet de la dose de résine sur la variation de concentration	75
Figure 3-11 Système hybride sans résine	76
Figure 3-12 Effet de la concentration initiale en bore sur la variation de concentration et flux de perméat au cours du temps, dose de résine 3,33 g/L, PTM= 1 bar, diamètre des pores de la membrane = 0.1 μm .	77
Figure 3-13 Effet de la pression transmembranaire	78
Figure 3-14 Effet de la taille des pores de la membrane à dose de résine 2,33 g/L	79
Figure 3-15 : Effet de la taille des pores de la membrane à dose de résine 3,33 g/L	79
Figure 3-16 Effet des volumes d'acide et de base (V_1) et de l'eau (V_2)	80

Figure 3-17 Régénération après saturation complète de la résine par 25 L de solution de bore,	81
Figure 3-18 : Régénération après 3 cycles, effet sur la variation de concentration en bore dans le perméat	81
Figure 3-19: Effet de la taille des résines sur les courbes de perçage en colonne : a) Amberlite IRA743,	87
Figure 3-20: Effet du type de résine dans une colonne sur les courbes de perçage	89
Figure 3-21 : Comparaison de l'élimination du bore dans la colonne et dans le système hybride	91
Figure 3-22: Cinétiques de sorption en bore pour les trois résines broyées et tamisées avec l'eau de mer. Comparaison avec une solution modèle en bore pour la résine Amberlite IRA 743	94
Figure 3-23 : Elimination du bore par sorption/microfiltration de l'eau de mer pour les trois résines broyées et tamisées. Comparaison avec une solution modèle en bore pour la résine Amberlite IRA 743	95
Figure 3-24 : Comparaison des flux de filtration obtenus avec le système hybride pour l'eau de mer et le perméat obtenu par osmose inverse	96
Figure 3-25. Organigramme général pour la modélisation des procédés.	101
Figure 3-26 : Système batch (Réacteur discontinu)	102
Figure 3-27 : Système hybride membranaire	103
Figure 3-28 : Système colonne	103
Figure 3-29 Isothermes d'équilibre de bore : Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich et Redlich-Peterson sur l'Amberlite IRA743 (40-60 μm).	105
Figure 3-30 : Isothermes d'équilibre du bore sur les résines d'origine non tamisées (a) Amberlite (b) Purolite (c) Diaion (d) trois résines avec le modèle de Langmuir	107
Figure 3-31 : Etude cinétique basée sur le modèle de SCM	109
Figure 3-32 : Etude cinétique basée sur le modèle de HPDM	110
Figure 3-33 : Modèle de cinétique du pseudo-premier ordre (a) et du pseudo-deuxième ordre (b) de Lagergren pour la sorption du bore sur l'Amberlite (40-60 μm).	111
Figure 3-34 : Modèle de cinétique du pseudo-premier ordre (a) et du pseudo-deuxième ordre (b) de Lagergren pour la sorption du bore sur l'Amberlite originale	111
Figure 3-35 : Modèle de cinétique du pseudo-premier ordre (a) et du pseudo-deuxième ordre (b) de Lagergren pour la sorption du bore pour la résine originale Diaion	112
Figure 3-36 : Modèle de cinétique du pseudo-premier ordre (a) et du pseudo-deuxième ordre (b) de Lagergren pour la sorption du bore pour la résine originale Purolite	112
Figure 3-37 : Comparaison des cinétiques de 1 et 2 ordre pour les résine Amberlite (a) 40-60 μm (b) originale	113
Figure 3-38 : Comparaison des cinétiques de 1 et 2 ordre pour les résines (a) Purolite (originale) (b) Diaion (originale)	113

Figure 3-39 : Evolution de la concentration adimensionnelle pour la sorption du bore sur la résine originale et Amberlite (40-60 μm)	116
Figure 3-40 : Evolution de la concentration adimensionnelle pour la sorption du bore pour les résines originales Purolite et Diaion	116
Figure 3-41 : Evolution de la concentration adimensionnelle pour la sorption du bore pour les résines originales Amberlite, Purolite et Diaion	116
Figure 3-42 : Coefficient de transfert de masse globale en fonction de la masse de résine	118
Figure 3-43 : Comparaison entre les profils de concentration expérimentale et prédite dans le système hybride	119
Figure 3-44 : Comparaison entre les modèles de Yoon et Nelson, Thomas, le modèle du second ordre et modèle Dp	120
Figure 3-45 : Courbe de perçage expérimentale et prédite : Effet de la taille de la résine	122
Figure 4-1 : Pilote proposé pour l'élimination en continu du bore par un procédé hybride de sorption/microfiltration	128

Liste de Tableaux

Tableau 1-1 : Propriétés physiques et chimiques du bore [16]	21
Tableau 1-2 : Résumé des membranes utilisées en osmose inverse pour l'élimination du bore [18]	28
Tableau 1-4 : Etudes sur l'élimination du bore par résines échangeuses d'ions en mode batch	33
Tableau 1-4: Influence des différents paramètres opératoires	35
Tableau 1-5 : Etudes sur l'élimination du bore par résines échangeuses d'ions en mode colonne	37
Tableau 1-7: Etudes sur l'élimination du bore par procédés	45
Tableau 1-7 : Équations cinétiques utilisées dans le cas du modèle de diffusion-réaction (shrinking core model : SCM, Homogeneous particle diffusion model : HPDM)	49
Tableau 2-1 : Caractéristiques des résines utilisées (données par les fabricants)	53
Tableau 3-1 Caractéristiques des résines originales et tamisées	67
Tableau 3-2 Caractéristiques des trois résines broyées et tamisées	69
Tableau 3-3: Résumé des paramètres utilisés et résultats obtenus	83
Tableau 3-4 : Elimination du bore avec différentes résines échangeuses d'ions dans une colonne	90
Tableau 3-5 : Conditions expérimentales et résultats de la comparaison entre le procédé hybride et la sorption en colonne	92
Tableau 3-6 : Traitement de l'eau de mer par le procédé hybride de sorption/ microfiltration: Variation des paramètres en fonction du temps	97
Tableau 3-7 : Traitement de l'eau de mer par osmose inverse: Variation des paramètres en fonction du temps	98
Tableau 3-8 : Traitement du perméat obtenu par osmose inverse par le procédé hybride de sorption/microfiltration: Variation des paramètres en fonction du temps	100
Tableau 3-9 : Paramètres d'équilibre du bore sur Amberlite IRA743 (40-60 μm)	106
Tableau 3-10 : Paramètres de l'isotherme de Langmuir du bore pour les résines originales	107
Tableau 3-11 : Regression linéaire du modèle $-\ln(1-X^2)=f(t)$ (HPDM).	108
Tableau 3-12 : Constantes de vitesse et q_e déterminées pour les résines Amberlite, Purolite et Diaon dans le cas d'une cinétique de pseudo 2nd ordre.	113
Tableau 3-13 : Paramètres obtenus pour les études de cinétique pour le modèle développé système batch	117

Tableau 3-14 : Données utilisées dans les calculs du modèle pour le système hybride (Amberlite 40-60μm).	117
Tableau 3-15 : Optimisation du système hybride avec quatre masses de résines	118
Tableau 3-16 : Données utilisées pour la simulation	121
Tableau 3-17 : Paramètres obtenus avec le modèle Yoon–Nelson pour prédire les courbes de perçage avec la résine Amberlite IRA743	121
Tableau 3-18 : Résumé de l'estimation des paramètres pour les trois résines	123

Remerciements

Ce travail de Thèse de Doctorat a été réalisé au Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés (LAGEP) à l'Université Claude Bernard Lyon 1. Au cours de ces trois années, j'ai eu la chance d'être encadrée par Madame Catherine Charcosset et Monsieur Koffi Fiaty, respectivement Directrice de Recherche CNRS et Maître de Conférences à l'Université Claude Bernard Lyon 1.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à Madame Catherine Charcosset pour son investissement tout au long de ce travail. J'ai largement profité de sa rigueur scientifique et de son inépuisable patience. J'adresse aussi ma plus vive reconnaissance à Monsieur Koffi Fiaty pour la qualité de son encadrement scientifique.

Je souhaite aussi remercier Monsieur Hatem Fessi pour m'avoir accueillie au sein du LAGEP dont il était directeur lorsque j'ai débuté ma thèse ainsi que Madame Stéphanie Briançon, directrice actuelle du LAGEP. Je remercie également Madame Nadia Chapel, Directrice Administrative du LAGEP pour son aide, sa bonne humeur et sa patience.

Je remercie l'ambassade de Libye en France pour m'avoir accordé un financement pendant ma Thèse de Doctorat.

Je remercie également Madame Anne Giroir-Fendler, Monsieur Denis Mangin et Madame Elodie Chabanon pour leur participation au jury de mes comités de suivi de thèse pendant ces trois années et pour leurs commentaires et conseils intéressants.

Je remercie l'équipe technique du LAGEP: Madame Géraldine Agusti, Monsieur Jean-Pierre Valour, Monsieur Olivier Garrigues, Monsieur Sébastien Urbaniak et Monsieur Quentin Lelong. Merci de votre patience, votre compréhension et votre savoir-faire.

Je remercie également Mesdames Laurence Retailleau-Mével et Antoinette Boréave (IRCELYON, Villeurbanne, France) pour les mesures de surface spécifique, Monsieur Patrick Jame et Monsieur Erik Bonjour (Institut des Sciences Analytiques, Villeurbanne, France) pour les mesures de composé organique total, ainsi que Monsieur Sébastien Dussurgey (Plateau technique AniRA- Cytométrie,

SFR Bio Sciences, Lyon, France) pour les mesures de cytométrie de flux. J'adresse également mes sincères remerciements à Monsieur Laurent Intertaglia (Observatoire Océanologique de Banyuls sur Mer, France) pour les envois d'eau de mer.

J'exprime toute ma reconnaissance envers Messieurs Philippe Moulin et François Puel, pour avoir accepté de rapporter mon mémoire, Madame Anne Giroir-Fendler qui m'a fait l'honneur d'être présidente de mon jury de thèse, et Madame Isabelle Linossier, pour avoir acceptée de faire partie du jury.

A ceux que je connais, je les remercie pour leurs encouragements et leur souhaite d'atteindre leurs objectifs, en particulier Mesdames Thouaiba Htira et Alatab Zinabe.

Je remercie mon père, mes sœurs et mes frères pour m'avoir encouragé à terminer mes études.

Je remercie mon mari Yousef Swesi qui m'a encouragé et soutenu à poursuivre mes études dans le domaine de la recherche.

Je terminerai enfin par une pensée particulière à ma famille qui m'a soutenue tout au long de mes études.

Nomenclature

A	Surface de la membrane	(m ²)
a	Constante de l'isotherme de Redlich-Peterson	(L/mg)
A _x	Surface d'écoulement en coupe transversale	(m ²)
B	Perméabilité moyenne de la membrane au soluté	(m/s)
b	Constante de Langmuir-Freundlich	(mg/L) ⁻ⁿ
BV	Volume de solution divisé par le volume du lit de particules	(mL solution/mL de résine)
C	Concentration en soluté	(mol/m ³) ou (mg/L)
C ₀	Concentration en soluté dans l'alimentation ou initiale	(kg/m ³) ou (mg/L)
C _L	Concentration dans la phase liquide	(kg/m ³) ou (mg/L)
C _P	Concentration en soluté dans le perméat	(kg/m ³) ou (mg/L)
D _s	Coefficient de diffusion dans le solide	(m ² /s)
d	Diamètre intérieur de la membrane tubulaire	(m)
d _h	Diamètre hydraulique du module plan d'osmose inverse	(m)
d ₁₀ , d ₅₀ , d ₉₀	Diamètres correspondants respectivement à 10, 50, et 90% du volume de la suspension caractérisée	(m)
H _c	Hauteur de canal du module d'osmose inverse	(mm)
J	Flux volumique d'un solvant traversant la membrane	(L/h.m ²) ou (m/s)
J _{soluté}	Flux massique de soluté traversant la membrane	(kg/m ² .s)
k	Constante cinétique	(s ⁻¹)
k	Constante cinétique de sorption d'ordre m	(mg ⁻¹ .mg ^{1-m} .min ⁻¹).
k _f	Constante de l'isotherme de Freundlich	(mg/g)
K _T	Constante de vitesse de Thomas	(mL/ (mg.min))
K _L	Constante de Langmuir	(L/mg)
K _{YN}	Constante de vitesse	(min ⁻¹)
L	Perméabilité de la membrane au solvant	(m ² .s/kg)
L _c	Longueur de la membrane d'osmose inverse	(cm)
m	Masse de résine	(g)
n	Coefficient d'hétérogénéité	(--)
pKa	Constante de dissociation de l'acide borique	(--)
PTM	Pression transmembranaire	(Pa) ou (bar)
Q _e	Débit d'entrée de la solution de bore dans le réacteur	(mL/min)
Q _e	Débit volumique du fluide circulant tangentiellement à la surface de la membrane	(m ³ /s)
Q _p	Débit volumique de solvant traversant la membrane	(m ³ /s)
q _e	Quantité adsorbée à l'équilibre sur le sorbant	(mg/g sorbant)
q _s	Capacité maximale de fixation	(mg/g)

R	Constante des gaz parfaits	8,31 J/mol.K
Re	Nombre de Reynolds	(--)
Span	Paramètre indiquant la distribution en taille d'une suspension	(--)
T	Température	(K)
t	Temps	(s)
v	Vitesse tangentielle moyenne	(m /s)
V	Volume de solution de bore	(mL)
W_c	Largeur de la membrane d'osmose inverse	(cm)

Symboles

ΔP	Différence de pression de part et d'autre de la membrane	(Pa) ou (bar)
$\Delta \Pi$	Différence de pression osmotique de part et d'autre de la membrane	(Pa) ou (bar)
ν	Viscosité cinématique	(m ² /s)
Π	Pression osmotique	(Pa) ou (bar)
ρ_p	Densité apparente du solide	(kg/m ³)

Abréviations

BET	Mesure de la surface spécifique par la technique basée sur la théorie de Brunauer, Emmett et Teller
CI	Carbone inorganique
COT	Carbone organique total
CT	Carbone total
MF	Microfiltration
OI	Osmose inverse
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
SV	Space Velocity (mLsolution/h.mLrésine) en h ⁻¹

Introduction générale

Le dessalement de l'eau de mer connaît un intérêt croissant depuis une vingtaine d'années afin de répondre aux besoins en eau potable et en eau d'irrigation dans de nombreuses régions du monde. Dans l'eau de mer, le bore est présent principalement sous forme d'acide borique $B(OH)_3$. La concentration moyenne du bore dans les océans est comprise entre 4 et 5 mg/L. Le bore est une substance nutritive essentielle pour les humains, les animaux et les plantes. Cependant, il peut devenir toxique si la teneur est légèrement plus grande que nécessaire [1-3]. Par ailleurs, l'exposition chronique au bore à grande concentration peut entraîner des effets indésirables tels que des troubles cutanés, une croissance retardée et un impact négatif sur la reproduction. En 1998, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a recommandé que la concentration en bore dans l'eau potable soit au maximum de 0,3 mg/L. Cette concentration a été révisée à 0,5 puis à 2,4 mg/L en 2011 [4]. Toutefois, certains pays mettent toujours en œuvre leur propre norme, par exemple la teneur en bore recommandée est de 1,0 mg/L par l'Union Européenne, le Royaume-Uni, la Corée du Sud, Singapour et le Japon. Aux USA, la teneur en bore est fixée entre 0,6 mg/L et 1,0 mg/L. En Nouvelle-Zélande, la concentration est de 1,4 mg/L et en Arabie Saoudite de 0,5 mg/L [5].

En raison de la demande croissante en eau potable et d'irrigation dans le monde, associée à l'augmentation de la population, la production d'eau de bonne qualité à bas prix est fortement nécessaire. L'osmose inverse de l'eau de mer est de plus en plus mise en œuvre dans le monde, particulièrement dans les régions du Moyen-Orient et d'Afrique du Nord [5]. Cependant, l'élimination de bore par osmose inverse n'est pas complète car l'acide borique peut diffuser à travers la membrane. Les membranes disponibles pour le dessalement de l'eau de mer rejettent environ 60-90 % du bore [6]. Actuellement, de nombreux chercheurs travaillent pour améliorer l'efficacité de l'osmose inverse conventionnelle et développer des techniques alternatives comme l'échange d'ions et des systèmes hybrides membranaires. L'objectif de cette étude est de présenter et d'optimiser un procédé hybride combinant la sorption sur résines échangeuses d'ions et la microfiltration en utilisant une membrane céramique, sans ajout continu de résines.

Le mémoire s'articule autour de quatre chapitres principaux: le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur la problématique liée à la présence du bore dans l'eau et les différents procédés existants pour son élimination. Dans le deuxième chapitre, nous présentons les différentes mé-

thodes et matériels utilisés pour effectuer les tests avec deux procédés : le système hybride de résine échangeuse d'ions/microfiltration et une colonne de sorption de résine échangeuse d'ions. Le troisième chapitre présente les résultats expérimentaux et de modélisation ainsi qu'une discussion des résultats obtenus. Ce chapitre se compose de quatre parties. Dans une première partie, nous avons étudié le système hybride résine échangeuse d'ions/microfiltration pour l'élimination du bore présent dans une eau modèle. Le rejet en bore ainsi que le flux de perméat sont mesurés. L'influence de différents paramètres (concentration initiale en bore, pression transmembranaire, taille des pores de la membrane, ect.) est étudiée. Dans une deuxième partie, nous nous sommes intéressés à la fixation du bore par des résines échangeuses d'ions dans une colonne. Une attention particulière est portée à l'influence de la taille des particules de résine sur les courbes de perçage. Une comparaison de l'élimination du bore par colonne et procédé hybride est également proposée. La troisième partie concerne l'élimination du bore à partir d'eau de mer ou bien de perméat obtenu par osmose inverse. La rétention de cellules bactériennes et phytoplanctoniques est en particulier mesurée. La dernière partie propose une modélisation des procédés étudiés pour l'élimination du bore : colonne et procédé hybride. Enfin, une conclusion générale sur les procédés étudiés et certaines perspectives sont proposées.

Chapitre 1

Etude bibliographique

1.1 Généralités

Le bore est un micronutriment essentiel pour la croissance des plantes et la santé des êtres vivants. A fortes doses, il devient toxique : ainsi, il peut provoquer l'apparition de taches jaunâtres sur les fruits et légumes altérant leurs qualités gustatives et commerciales. De même, il peut provoquer l'infertilité chez les êtres humains et être à l'origine de certaines maladies nerveuses. Sa concentration dans la nature est très faible. Dans le sol, la concentration moyenne est de 30 mg/kg. Dans l'eau de mer, la concentration en bore est d'environ 4 à 5 mg/L, alors que la concentration en bore dans une eau de source est de 0,3 à 100 mg/L.

Plusieurs articles de synthèse bibliographique décrivent l'élimination du bore, par exemple : Güler et al. 2015 [7], Darwish et al. 2015 [8], Hilal et al. 2011 [5], Wolska et al. 2013 [9], Guan et al. 2016 [10], Xu et al. 2008 [11]. Certaines synthèses bibliographiques traitent d'un sujet spécifique, comme l'élimination du bore par procédés membranaires hybrides [12, 13]. Ce procédé associe une filtration membranaire (microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration ou osmose inverse) à d'autres techniques telles que la précipitation, l'échange d'ions, la sorption, etc. Les avantages de ce procédé sont liés à son efficacité élevée et à sa faible perte de charge. Tu et al. 2010 [14] considèrent l'élimination du bore par osmose inverse et nanofiltration. Leur synthèse bibliographique porte sur les différentes configurations proposées, la modélisation du rejet du bore, les paramètres expérimentaux modifiant le rejet du bore, le colmatage des membranes et leur nettoyage [14].

1.2 Propriétés physiques et chimiques du bore

Le bore a une valence de trois et se comporte comme un non-métal dans les composés. Cependant, pur, il conduit l'électricité. L'élément peut se présenter sous forme amorphe ou cristalline. La forme cristalline est un solide cassant, très dur. La forme amorphe est moins dense que la cristalline, c'est une poudre de couleur marron à noire. Dans le milieu naturel, il a deux isotopes ^{10}B et ^{11}B . L'isotope ^{10}B a une forte capacité de capture des neutrons thermiques [15, 16].

Numéro atomique	5
Masse atomique	10,81 g.mol ⁻¹
Masse volumique	2,3 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de fusion	2300 °C
Température d'ébullition	2550 °C
Rayon atomique	0,098 nm
Rayon ionique	0,027 nm
Configuration électronique	1S ² 2s ² 2p ¹
Energie de première ionisation	800,5 kJ.mol ⁻¹

Tableau 1-1 : Propriétés physiques et chimiques du bore [16]

D'un point de vue chimique, le bore n'a qu'un seul degré d'oxydation (+3). Dans la nature, il est systématiquement lié à 3 ou à 4 atomes d'oxygène.

1.3 Importance du bore

Le bore est un élément naturel qui se trouve sous forme de borate dans les océans, les roches sédimentaires, la houille, le schiste et certaines huiles minérales. Le bore est un micronutriment essentiel pour la croissance des plantes et leur développement. Ainsi, la concentration en bore dans l'eau d'irrigation ou dans les sols joue un rôle important dans le rendement et la qualité des cultures [17]. Le bore est également utilisé dans le domaine industriel [18-20]. L'industrie du verre est le plus grand utilisateur. Elle consomme plus de la moitié de la production mondiale totale de composés du bore. Le bore est aussi utilisé dans les produits de nettoyage, les semi-conducteurs, et les cosmétiques, etc. Le borax, (Na₂B₄O₇·10H₂O), raffiné, est un ingrédient important dans certaines variétés de détergents, de savons, d'adoucisateurs d'eau, de préparations pour bain et de cosmétiques.

1.4 Toxicité du bore et effet sur la santé

L'homme peut être exposé au bore par les fruits et légumes, l'eau, l'air, et les produits de consommation. L'exposition au bore présent dans l'air ou dans l'eau a peu de chance de se produire, mais le risque d'être exposé à des poussières de bore sur certains lieux de travail existe. Il est aussi possible d'être exposé au bore avec certains produits de consommation tels que les cosmétiques et les lessives.

Quand l'homme consomme de grandes quantités de nourriture contenant du bore, la concentration en bore dans notre organisme peut augmenter jusqu'à atteindre des niveaux nocifs à la santé. Le bore

peut ainsi endommager l'estomac, le foie, les reins et le cerveau et peut éventuellement entraîner la mort. Lorsque l'homme est exposé à de petites quantités de bore, il peut ressentir des irritations du nez, de la gorge ou des yeux [21].

La présence de bore dans l'eau potable, l'eau d'irrigation ou les eaux usées, même avec des quantités relativement faibles (quelques mg/L) peut être nocive pour les humains et les animaux [4]. L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a préconisé une teneur maximale en bore dans les eaux potables de 0,3 ou 0,5 mg/L jusqu'en 2011, puis à partir de cette date, la teneur maximale en bore a été fixée à 2,4 mg/L [4]. D'autre part, l'union européenne (UE) suggère toujours une concentration maximale en bore dans l'eau potable de 1,0 mg/L [7].

1.5 Toxicité du bore et effet sur les plantes

Le bore devient toxique pour les plantes lorsque la quantité en bore est légèrement supérieure à la concentration requise. Bien que le bore soit vital en tant qu'oligo-élément pour la croissance des plantes et est fourni par les engrais, il peut être préjudiciable à des concentrations plus élevées. Le bore joue un rôle dans le métabolisme des glucides, la translocation de sucre, l'action hormonale, la croissance normale et le fonctionnement du méristème apical (zone de croissance des racines des végétaux), la synthèse d'acides nucléiques et la structure biologique membranaire [22]. La carence en bore peut causer une série de dommages aux plantes, tels qu'un retard de la croissance des racines et des feuilles, le fractionnement de l'écorce, le retard des réactions enzymatiques et de la photosynthèse des feuilles, et peut même conduire à une mort des plantes [23, 24]. Par exemple, dans le cas du tournesol, une concentration de 0,5 mg/L permet une bonne croissance alors qu'une concentration de 1 mg/L est définitivement toxique. Dans la plupart des cultures, les symptômes de la toxicité du bore apparaissent comme des arêtes brûlées sur les feuilles plus anciennes, le jaunissement des pointes des feuilles, et finalement l'expiration de la plante. Ces symptômes dépendent fortement de la quantité en bore acquise [25].

1.6 Le bore dans l'eau de mer

Dans les environnements aqueux, le bore dissous est présent sous différentes formes en fonction de la concentration en bore et du pH. A concentration ≤ 216 mg/L, le bore dissous se trouve principalement sous forme de mononucléaires de bore, $B(OH)_3$ et $B(OH)_4^-$. A concentration plus élevée et pH

élevé, le bore se trouve sous forme de polynucléaires $B_2O(OH)_2^-$ ou B_3O_3 tel que $B_3O_3(OH)_4^-$ ou $B_4O_5(OH)_4$. Comme la concentration en bore dans l'eau de mer est d'environ 5 mg/L, seules les espèces acide borique $B(OH)_3$ et ion borate $B(OH)_4^-$ sont présentes. L'acide borique se comporte comme un acide de Lewis très faible en fonction de la réaction de dissociation de l'équation 1 [27]. En solution aqueuse, il se forme un couple acide/base entre l'acide borique $B(OH)_3$ et l'ion borate $B(OH)_4^-$ (équation 1). L'équilibre entre les deux se fait selon la réaction :



A force ionique nulle, à 25°C, et à pression atmosphérique, le pKa de l'acide borique est égal 9,23. La spéciation du bore en solution est donc simple, l'acide borique est majoritaire jusqu'à pH~9, puis l'ion borate prédomine aux pH supérieurs.

La présence des deux composants, acide borique et ion borate, dépend de la constante de dissociation de l'acide borique (pKa). Cette constante est fonction de la température, la pression, le pH, et la force ionique [5].

L'effet du pH sur la distribution de l'acide borique et l'ion borate, le pH est le paramètre le plus influent tant que l'effet de la pression est négligeable. En ce qui concerne la température et la salinité, l'acide borique est plus facilement dissocié lorsque la température et la salinité augmentent.

1.7 Technologies d'élimination du bore dans l'eau de mer

Il existe plusieurs technologies pour l'élimination du bore de l'eau de mer. L'osmose inverse est la technologie la plus utilisée. Cette méthode, avec une seule étape d'osmose inverse, permet de réduire la concentration en bore d'environ 60-90% dans le perméat. Deux étapes d'osmose inverse ne sont pas suffisantes pour réduire la concentration en bore à un seuil qui répond aux exigences de qualité de l'eau potable, soit plus de 90%.

Afin d'améliorer l'élimination du bore, plusieurs systèmes ont été développés comme :

- Effectuer le dessalement par un passage supplémentaire d'osmose inverse avec ajustement du pH après la première osmose inverse.

- Utiliser les procédés hybrides résines échangeuses d'ions pour traiter le filtrat obtenu par osmose inverse.
- Utiliser les résines échangeuses d'ions pour le traitement du perméat obtenu par osmose inverse.
- Adsorption

Les technologies suivantes seront présentées successivement : osmose inverse, procédés d'échange d'ions, adsorption et procédés membranaires hybrides.

1.8 L'osmose inverse

L'osmose inverse est un procédé de séparation en phase liquide par perméation à travers des membranes semi-sélectives sous l'effet d'un gradient de pression. Cette technique est utilisée principalement pour le dessalement des eaux de mer, le dessalement des eaux saumâtres et la production d'eau ultra pure.

1.8.1 Principes de l'osmose inverse

Pression osmotique [28]

L'osmose est le transfert de solvant à travers une membrane sous l'effet d'un gradient de concentration. Pour un système à deux compartiments séparés par une membrane semi-sélective et contenant deux solutions de concentrations différentes, l'osmose se traduit par un flux d'eau dirigé de la solution diluée vers la solution concentrée. En appliquant une pression sur la solution concentrée, la quantité d'eau transférée par osmose diminue. A une pression suffisamment élevée, le flux d'eau s'annule: cette pression est nommée pression osmotique (en faisant l'hypothèse que la solution diluée est de l'eau pure). Lorsque la pression appliquée dépasse la valeur de la pression osmotique, le flux d'eau se dirige en sens inverse du flux osmotique: c'est le phénomène d'osmose inverse

La pression osmotique des électrolytes est donnée par la relation suivante:

$$\Pi = i.C.R.T \quad (1-1)$$

où i est le nombre d'ions constituant le soluté, C la concentration molaire du soluté (mol/m^3), T la température (K) et R la constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J/mol.K}$). La pression osmotique Π est exprimée en pascals (ou bar). Cette relation est valable pour des solutions diluées. Par exemple, la pression osmotique de l'eau de mer (3% en masse de chlorure de sodium) à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ est environ de 25 bars.

Mécanisme diffusionnel [28]

En osmose inverse, les transferts de solvant et de soluté se font par solubilisation - diffusion: toutes les espèces moléculaires (soluté et solvant) se dissolvent à travers la membrane et diffusent à l'intérieur de celle-ci comme dans un liquide sous l'action d'un gradient de concentration et de pression. Le transfert ne dépend donc plus de la dimension des espèces mais de leur solubilité dans le milieu membranaire. Les séparations sont donc d'origine chimique et sont liées au pouvoir solvant de la membrane. Le flux volumique J ($\text{m}^3/\text{m}^2.\text{s}$) ou (m/s) de solvant et le débit volumique de solvant Q_p (m^3/s) traversant la membrane sont donnés par les relations:

$$J = L(\Delta P - \Delta \Pi) \quad \text{et} \quad Q_p = A \times J \quad (1-2)$$

où L est la perméabilité de la membrane au solvant ($\text{m}^2.\text{s}/\text{kg}$), A la surface de la membrane (m^2), ΔP la différence de pression de part et d'autre de la membrane (Pa) et $\Delta \Pi$ la différence de pression osmotique de part et d'autre de la membrane (Pa). $\Delta \Pi$ est la pression osmotique du flux d'alimentation si le perméat est une solution très diluée. Les pressions sont exprimées en pascals ou bars.

Le flux massique $J_{\text{soluté}}$ ($\text{kg}/\text{m}^2.\text{s}$) de soluté traversant la membrane est donné par la relation:

$$J_{\text{soluté}} = B(C_0 - C_p) \quad (1-3)$$

où B est la perméabilité moyenne de la membrane au soluté (m/s), C_0 et C_p sont respectivement la concentration en soluté de l'alimentation et du perméat de part et d'autre de la membrane (kg/m^3).

Le flux de solvant est proportionnel à la pression efficace ($\Delta P - \Delta \Pi$) tandis que le flux de soluté en est indépendant, alors que le taux de rejet d'une membrane augmente lorsque la pression efficace augmente. Concernant la sélectivité des membranes d'osmose inverse pour les différentes espèces chimiques, elle dépend de leur possibilité de solvatation par l'eau. Les espèces les plus fortement solvatées ont un taux de rejet toujours plus important.

Les membranes d'osmose inverse sont le plus souvent fabriquées à partir d'acétate de cellulose ou de polymères de synthèse (polyamides, polysulfones). Elles peuvent être planes ou tubulaires (épaisseur de l'ordre de 200 μm) ou en fibres creuses obtenues en filant des polymères (diamètre intérieur de 25 à 800 μm et diamètre extérieur de 50 à 1000 μm). Les membranes sont caractérisées par leur stabilité chimique (au pH, oxydants), leur stabilité thermique (ce qui est important pour les utilisations biolo-

giques qui nécessitent une stérilisation en autoclave), leur stabilité microbiologique (dégradation bactérienne pour les membranes en acétate de cellulose) et leur résistance mécanique [28].

Polarisation et colmatage [28]

Le fonctionnement d'un procédé de filtration membranaire est conditionné par le colmatage, qui est le phénomène qui s'oppose à la filtration. En effet, au cours de l'utilisation, la matière retenue par la membrane s'accumule, réduisant ainsi le flux de perméation et donc la productivité du procédé. La polarisation, apparaissant en osmose inverse, est un phénomène réversible (disparaissant quand le gradient de concentration s'annule) caractérisé par une accumulation à la surface de la membrane des espèces retenues. La concentration étant à la surface plus élevée que dans le volume de la solution, il s'ensuit une augmentation de la pression osmotique près de la membrane et donc une diminution de la pression efficace ($\Delta P - \Delta \Pi$) et par conséquent du flux de perméat. En osmose inverse, le colmatage peut se produire quand est atteinte la limite de solubilité des sels au niveau de la membrane et conduire ainsi à une formation de tartre lors de la déminéralisation d'eaux salines.

Il est important de noter que ces mécanismes de colmatage peuvent être plus ou moins réversibles conditionnant alors l'efficacité des moyens de nettoyage. Ils peuvent être réversibles :

- par baisse de pression pour la polarisation,
- après lavage tangentiel pour un dépôt,
- après contre pression pour le blocage de pore ou le dépôt,
- après lavage chimique pour l'adsorption.

1.8.2 Elimination du bore par osmose inverse

L'eau de mer présente une concentration en bore d'environ 5 mg/L. Le procédé d'osmose inverse a un rejet élevé des espèces chargées (ion borate), dominant à valeurs de pH supérieures au pKa, alors que le rejet est faible pour les espèces non chargées (acide borique) qui dominent à un pH inférieur au pKa. Le procédé d'osmose inverse utilisé pour le dessalement de l'eau de mer a un rejet en bore compris entre 60 et 90%, cependant pour l'eau saumâtre, les membranes d'osmose inverse rejettent entre 30 et 80% du bore. Le rejet en bore dépend non seulement du pH, mais également des différentes conditions opératoires comme la température et la concentration en sel. A pH élevé, le rejet du bore augmente fortement en raison du passage à la forme chargée [29].

L'élimination du bore par les membranes d'osmose inverse dépend de plusieurs facteurs [30] :

- le pH. L'élimination du bore est d'autant meilleure que le pH est élevé, car l'acide borique est alors dissocié sous forme ionique, seule forme retenue par les membranes d'osmose inverse. Le pH optimum de l'eau d'alimentation doit se situer entre 9 et 10, ce qui nécessite donc un ajustement, le pH de l'eau de mer étant de 8 environ ;
- la concentration en bore de l'eau de mer, qui peut varier de 4,5 à plus de 5 mg/L ;
- la température de l'eau de mer. Plus la température est élevée, plus la viscosité diminue, ce qui augmente le passage en sels dissous ;
- la nature de la membrane. Il existe des membranes spécifiques présentant des taux de rejet en bore pouvant être supérieurs à 90 %.

La plupart des membranes d'osmose inverse utilisées pour le dessalement, ne sont pas assez efficaces pour l'élimination du bore, car l'acide borique peut être transporté à travers les membranes d'une manière similaire à l'eau. En général, le rejet du bore diminue avec la diminution de la perméabilité de la membrane.

1.8.3 Nouveaux systèmes utilisant l'osmose inverse

Différentes stratégies de dessalement ont été proposées pour augmenter l'élimination du bore par osmose inverse. La plupart d'entre elles sont conçues pour traiter des eaux avec une concentration relativement faible en bore (<5 mg/L), ce qui est le cas de l'eau de mer [31]. Ainsi, plusieurs systèmes peuvent être utilisés ou des combinaisons de différents procédés pour une élimination efficace du bore. Les principales options sont:

- utiliser l'osmose inverse seule avec des membranes à haut rejet en bore ;
- effectuer une osmose inverse avec une membrane destinée au traitement de l'eau de mer puis de l'eau saumâtre ;
- faire suivre l'osmose inverse par un traitement par résine échangeuse d'ions sélective ;
- faire suivre l'osmose inverse par un procédé hybride de résines échangeuses d'ions/filtration.

Ainsi, un second passage d'osmose inverse peut être ajouté après le premier passage. Généralement avant le second passage, le pH du perméat obtenu après la première osmose inverse doit être augmenté à une valeur d'environ 9-10 afin d'éliminer le bore [23]. Par ailleurs, Farhat et al. [32] ont mis

en œuvre un système avec deux passages à l'aide de nouvelles membranes d'osmose inverse sans ajustement du pH. Leurs résultats montrent un pourcentage élevé d'élimination du bore de 95%.

Récemment, de nombreuses études se sont axées sur l'amélioration de l'élimination du bore par osmose inverse grâce à de nouvelles générations de membranes. Le Tableau 1-2 montre un résumé des membranes d'osmose inverse avec le pourcentage de bore rejeté [18].

Type de membrane d'osmose inverse	pH	Composition de l'eau	Elimination maximum du bore (%)
UTC-80	8	4 mg/L bore	90
UTC80S	8,19	1,30-3,96 mg/L bore	61.4
SW-30	5,5	5,1 mg/L bore	55
SW30-380	8	32 g/L NaCl	88
SW-30-2540	8-8,2	39 g/L NaCl	85
SW30-2540	5,03-5,43	8,8–11,4 mg/L bore	84
BW-30	5,5	5,1 mg/L bore	75
TM-820A-400	8	32 g/L NaCl, 5 mg/L bore	93

Tableau 1-2 : Résumé des membranes utilisées en osmose inverse pour l'élimination du bore [18]

1.9 Procédés d'échange d'ions

1.9.1 Généralités sur les résines échangeuses d'ions

L'échange d'ions consiste à remplacer par permutation les ions présents dans la solution à traiter au contact du support de traitement (résine) par ceux fixés sur les groupements fonctionnels. Cette permutation permet de modifier la composition du liquide au contact de la résine et de réaliser ainsi le traitement. De nombreux composés naturels ont montré des propriétés échangeuses d'ions: argiles, acides, silico-aluminates, zéolithes, sols, boues et sédiments [33]. À l'échelle industrielle, les échangeurs d'ions les plus répandus utilisent des résines de synthèse (par exemple Diaion, Dowex, Amberlite et Purolite).

Les résines échangeuses d'ions synthétiques sont obtenues par polymérisation de divers monomères (styrène, acrylate, etc.) dont les chaînes peuvent être liées entre elles par un agent réticulant comme, par exemple, le divinylbenzène dans les résines polystyréniques, et sur lesquels des groupes fonc-

tionnels tels que les acides sulfoniques, carboxyliques et les ammoniums quaternaires peuvent être greffés. Les résines échangeuses d'ions existent sous deux formes : les résines cationiques, qui échangent des cations (calcium, magnésium, radium) et les résines anioniques, qui échangent des anions (nitrates, arsénates, arsénites ou chromates). Dans les deux cas, les résines peuvent être régénérées avec une solution de chlorure de sodium. Dans le cas des résines cationiques, l'ion sodium déplace les cations du site d'échange; pour les résines anioniques l'ion chlorure déplace les anions du site d'échange. En général, les résines à cations s'encrassent moins que les résines à anions. Les résines peuvent être conçues pour montrer une préférence pour certains ions, ce qui permet d'adapter le procédé à des contaminants spécifiques.

1.9.2 Résines complexantes ou chélatantes pour l'élimination du bore.

Les résines chélatantes sont les sorbants les plus efficaces et sont choisis généralement pour l'élimination du bore dans les solutions aqueuses. Ces résines possèdent des groupements fonctionnels spécifiques qui peuvent être présents naturellement, mais qui sont le plus souvent introduits par des méthodes chimiques et qui forment des complexes ou des « chélates » avec les ions métalliques. Les résines sélectives synthétisées ont une matrice macroporeuse de polystyrène, sur laquelle des groupements fonctionnels N-méthylglucamine sont attachés. L'élimination du bore par ces résines sélectives se fait par la complexation de l'ion borate avec les groupements diols vicinaux de la N-méthylglucamine. Par ailleurs, un proton est retenu par un site d'amine tertiaire qui fait que la résine se comporte aussi comme une résine échangeuse d'anions. Pour la fixation des ions borates, ces résines chélatantes de type N-méthylglucamine sont par exemple l'Amberlite PWA10, XE243 et IRA743, Diaion CRB01, CRB02, CRB03 et CRB05, Dowex BSR-1, Purolite S108 et S110. Elles sont disponibles commercialement comme résines sélectives au bore [34].

La majorité des études sur l'élimination du bore par résine échangeuse d'ions utilise des résines commerciales. Toutefois, certains travaux décrivent la synthèse de nouvelles résines. Par exemple, la préparation d'un nouveau matériau adsorbant pour l'élimination du bore a été étudiée par Liu et al. [35]. Ses performances ont été comparées à celles de la résine D564 à différentes températures et à faibles concentrations en bore. Le nouveau gel hybride contient des groupements fonctionnels sélectifs au bore. Il est préparé à partir de tétraéthoxysilane (TEOS), 3-glycidoxypropyl triméthoxysilane (GPTMS), et un nouveau précurseur synthétisé à partir de GPTMS et de N-méthylglucamine. La capacité maximale d'adsorption en bore est obtenue à pH 4-9. Par comparaison avec d'autres adsor-

bants pour le bore, le gel hybride est facile à préparer et a de bonnes résistance mécanique et capacité d'adsorption (1.15 mmol/g) [35].

1.9.3 Élimination du bore par résines échangeuses d'ions

1.9.3.1 Sorption en batch

L'élimination du bore par résines échangeuses d'ions est réalisée dans des expériences batch, en mettant sous agitation une certaine quantité de résine dans un volume de solution contenant du bore. L'élimination du bore peut être déterminée en fonction du temps (mesure de la cinétique) ou seulement à l'équilibre (par exemple pour déterminer l'isotherme de sorption). Les principales résines commerciales utilisées sont l'Amberlite IRA743, Diaion CRB05, Purolite S108 et Dowex 2×8 [34, 36-39].

Les expériences en batch ont pour objectifs de trouver la quantité optimale de résine nécessaire pour l'élimination du bore et d'optimiser différents paramètres comme le pH et la température. L'efficacité de l'élimination du bore dépend également de la résine utilisée et de la solution de bore (eau modèle, eau de mer, eau géothermale, etc.), en conséquence de la concentration en bore et en autres espèces présentes en solution. L'influence de différents paramètres opératoires est la suivante :

- la capacité spécifique de sorption en bore augmente avec la masse de bore dissous (jusqu'à 16 mg/g pour une solution mère de 600 mg /L) [40] ;
- la capacité de sorption est influencée par la valeur du pH (elle augmente légèrement jusqu'à un pH de 9,0, puis diminue fortement à un pH de 10,0 [40]) ;
- la capacité de sorption augmente lorsque la taille des particules diminue. Ceci a été montré par Darwish et al. [8] avec des résines Amberlite IRA743 de différentes tailles 1-45, 150-180 et 500-700 μm obtenues par broyage et /ou tamisage.

La majorité des études en batch sont réalisées avec des solutions modèles d'acide borique dissous dans de l'eau distillée, mais l'eau de mer, l'eau géothermale et des effluents riches en bore ont été également traités. Par exemple, Korkmaz et al. [41] étudient l'élimination du bore par la résine Purolite S108 dans un réacteur batch avec une concentration en bore très élevée de 400 mg/L similaire à la concentration d'une eau géothermale ou d'effluents industriels. La capacité de sorption de la résine obtenue est de 9,31 mg/g dans les conditions suivantes : pH 8,5, température 15 °C, vitesse d'agitation 300 tr/min, et rapport masse de résine/volume de solution 36 g/500 mL.

Un aspect important est également la régénération des résines. En batch, il est montré que deux étapes sont nécessaires pour régénérer la résine : i) un lavage acide (par exemple, par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique) pour éluer le bore; ii) un lavage basique (par exemple, par l'hydroxyde de sodium ou l'ammoniaque) afin de convertir l'ammonium en groupement amine et pour éliminer les sels résultants [40].

La mesure de la quantité de bore fixé pour des solutions à différentes concentration en bore permet de déterminer l'isotherme de sorption. Par exemple, l'isotherme a été obtenue avec la résine Amberlite IRA743 pour les conditions expérimentales : pH 9,5, 30° C et 140 tr/min pendant 2h [42]. Il est montré que l'isotherme suit le modèle de Langumir. Par ailleurs, la capacité maximale à l'équilibre est de 5 mg bore/g de résine.

Enfin, les expériences réalisées en batch permettent de déterminer la cinétique de sorption. Plusieurs études ont été effectuées pour étudier les cinétiques de sorption et les modèles qui peuvent décrire de façon adéquate la cinétique, comme les modèles de Lagergren du pseudo-premier et pseudo-second ordre qui seront rappelés à la fin de ce chapitre. Par exemple, Kabay et al. [43] ont étudié la cinétique de deux résines sélectives (Diaion CRB02 et Dowex-Xus 43594,00). Les résultats montrent que les cinétiques de sorption de ces deux résines suivent le modèle du pseudo-second ordre. Kabay et al. [44] ont étudié les capacités maximales de fixation du bore sur des résines commerciales comme les Diaion CRB01, Diaion CRB02, Purolite S108-1 et Purolite S108-2. L'efficacité d'élimination est de 90% à pH 9,2, 30°C en 48 h sous agitation continue avec 3 g de résine/L. Il a été trouvé que la cinétique de pseudo-second ordre décrit bien les données expérimentales, et la quantité de bore adsorbé à l'équilibre est de 5,41 mg/g pour une concentration en bore initiale de 5,0 mg/L [8]. Par ailleurs, une étude cinétique de sorption de la résine Dowex XUS 43,594 a établi que la force ionique de la solution de bore affecte la performance cinétique de la résine [45]. Il a été constaté que la cinétique de sorption suivait un modèle de pseudo-second ordre. Le

Tableau 1-3 résume les études sur l'élimination du bore par résines échangeuses d'ions en mode batch.

Type de résines	Taille des particules de résine	Conditions expérimentales	Type d'eau traitée	[Bore] mg/L	Capacités de sorption		Références
					mg _B /mL _R	mg _B /g _R	
Dowex 2×8	0,149-0,074 mm	pH=9 T=25°C Dose=0,25-3g/50 mL	Solution aqueuse d'acide borique	600	-----	1,6,98	Öztürk et Kose [39]
P(VbNMDG) et Diaion CRB 02	0,180-0,250 mm 0,355-0,500 mm	Dose=1,6 à 3,2 g/L T=52 °C SV=15 h ⁻¹	Eau géothermale	8,8-11,4		2,33 2,46	Kabay et al, [52]
Diaion CRB 01 Diaion CRB 02 Purolite S 108	0,355-0,250 mm	T=30°C pH=9 SV=10-15 h ⁻¹	Eau géothermale	18-20	3,43 3,23 2,32 2,44		Kabay et al. [44]
Gel hybride et résine D564	250-830 µm 250-380 µm	pH=4-9 T=25 °C Dose=1 g/50 mL	Solution aqueuse d'acide borique			12,40 16,46	Liu et al. [35]
Polymère modifié - méthacrylate de glycidyle	110-120 µm	Dose : 1 g/30 mL	Solution aqueuse d'acide borique	23		23,3	Biçak et al. [53]
Polymère modifié - méthacrylate de glycidyle	315-800 µm	Dose : 1 g/100 mL	Saumure de lac salé	250		12,2	Wang et al. [54]
Amberlite IRA743	300-840 µm	pH=9,5 T=30 °C Dose : 1 g/100 mL	Solution aqueuse d'acide borique	40		7,45	Parsaei et al. [42]
Purolite S108		pH=8,5 T=15°C Dose 36 g/500 mL	Eaux usées de mines	400		9,31	Korkjmaz et al. [41]
Amberlite IRA743	1-45 µm	pH=8,5 T=25°C Dose 3 g/L	Solution aqueuse d'acide borique	5		5,41	Darwish et al. [8]

Tableau 1-3 : Etudes sur l'élimination du bore par résines échangeuses d'ions en mode batch

1.9.3.2 Sorption en colonne

Ce procédé physico-chimique est utilisé dans les filières d'eau potable pour retenir les substances difficiles à éliminer par un traitement classique. Pour l'élimination du bore à partir de solutions aqueuses, la sorption en colonne est souvent réalisée en utilisant des résines échangeuses d'anions afin de trouver les courbes de perçage et calculer la capacité totale de sorption de la colonne. L'efficacité de la colonne échangeuse d'ions pour l'élimination du bore dépend de plusieurs paramètres, comme :

- la concentration initiale en bore ;
- le débit d'alimentation ;
- le volume de lit, et rapport hauteur/diamètre de la colonne ;
- la température d'alimentation ;
- le pH.

L'effet de ces différents paramètres opératoires sur la capacité de sorption des résines échangeuses d'ions est résumé dans le Tableau 1-4 (Hilal et al. [5]).

Paramètres	Elimination du bore	Résine utilisée	Conditions opératoires	Réf.
Augmentation du pH	pas d'effet	Amberlite IRA743	pH de 5,5 à 8, concentration en bore 20 mg/L, force ionique 0–0.1 mol NaCl /L	[46]
	augmente	XSC-800		[47]
Augmentation du débit	diminue	Diaion CRB02	15 et 20 BV/h, concentration en bore 1,5–1,6 mg/L	[37]
		Dowex XUS 43594.00	5, 16, et 30 BV/h, concentration en bore 40 mg/L, 293 K, pH 10.	[47]
		XSC-800	39 and 45 mL/h, concentration en bore 600 mg/L, pH 5,8	[39]
		Dowex 2×8		
Augmentation de la température d'alimentation	augmente	XSC-800	293–323 K, concentration en bore 40 mg/L, débit 16 BV/h, pH 10, H/D 15	[47]
		Amberlite IRA743	concentration en bore 1–5 mg /L et 5–500 mg/L	[46]

Augmentation de la concentration initiale en bore	diminue	XSC-800	40, 50, et 100 mg /L, débit 16 BV/h, 293 K, pH 10, H/D 15	[47]
Augmentation de la force ionique	pas d'effet	Amberlite IRA743	0–0.1 mol NaCl/L, concentration en bore 20 mg/L, pH 5,5–8	[46]
	diminue	XSC-800	50, 75, and 100 g NaCl/L, concentration en bore 40 mg/L, débit 16 BV/h, pH 10, H/D 15	[47]
Augmentation du rapport hauteur/diamètre de la colonne	augmente	XSC-800	10, 12, and 15 H/D, concentration en bore 40 mg/L, débit 16 BV/h, pH 10	[47]

Tableau 1-4: Influence des différents paramètres opératoires sur l'élimination du bore pour différentes résines commerciales sur la capacité de sorption [5]

Le Tableau 1-4 montre un accord entre différentes études pour l'influence du débit et de la concentration en bore en solution. Cependant, il y a désaccord en ce qui concerne les effets du pH et de la force ionique.

Plusieurs études utilisent des solutions modèles obtenues par dissolution d'acide borique dans de l'eau distillée. D'autres études éliminent le bore à partir d'eau de mer [48], de perméat obtenu par osmose inverse [44, 49], d'eau géothermale riche en bore [38], ou bien d'effluents industriels (ou d'eau modèle) à fortes concentration en bore [50].

En ce qui concerne l'élimination du bore à partir de l'eau de mer ou du perméat obtenu par osmose inverse, plusieurs études ont montré l'efficacité des résines échangeuses d'ions. Par exemple, Baek et al. [48] ont étudié l'efficacité de l'élimination du bore de l'eau de mer avec un lit fixe de résine Amberlite IRA743. La valeur maximale de volume traité au début de la saturation a été obtenue à un pH optimal de 8,5. Kabay et al. [37] ont utilisé une colonne avec une hauteur de 10 cm et un volume de 0,5 ml de résines Diaion CRB02 et Dowex-XUS 43594.00 de diamètre 0.355–0.500 mm. L'eau à traiter avait une concentration en bore de 1,5 mg/L. La quantité optimale de résine pour l'élimination du bore par SWRO a été trouvée égale à 1g de résine/L pour les deux résines.

Une autre étude comparative de trois types de résines commerciales (Amberlite IRA743 , Purolite S108 et XU-43594,00) a été effectuée dans une usine pilote avec un débit de 160 L/h [51]. La capacité de fixation en bore des résines et leur performance ont été analysées pour l'eau issue de l'usine de dessalement du Canal Alicante. Pour les résines étudiées Amberlite IRA743, Purolite S108 et Dow XU-43594,00, le début de la saturation apparaît à $900 \text{ L/L}_{\text{resin}}$, $800 \text{ L/L}_{\text{resin}}$, $800 \text{ L/L}_{\text{resin}}$ respectivement, ce qui représente une rétention d'environ $1,3 \text{ g}_{\text{bore}}/\text{L}_{\text{resin}}$ avec une concentration en bore dans l'eau traitée maintenue en dessous de $0,5 \text{ mg/L}$. Le comportement des trois résines est trouvé très similaire.

En ce qui concerne les eaux géothermales, Kabay et al. [44] ont étudié l'élimination du bore à partir d'une eau géothermale par résines sélectives dans une colonne. Différents types de résine ont été testés : Diaion CRB01, Diaion CRB02, et Purolite S108. Les résultats montrent que les valeurs de capacité de sorption étaient respectivement de $3,43$, $3,23$, $2,3 \text{ mg bore/cm}^3$ de résine, respectivement. Par ailleurs, Kabay et al. [38] ont évalué l'efficacité d'élimination du bore (30 mg/L) avec la résine Diaion CRB02 en mode colonne. La résine permet d'éliminer 98% du bore à partir de l'eau géothermale (à 30°C , 48 h et 1 g résine par 200 mL de solution). Dans une autre étude, l'efficacité de l'élimination du bore de l'eau géothermale a été étudiée en utilisant les résines Diaion CRB02 et Dowex (XUS 43594.00) dans une colonne d'adsorption [49]. Les résultats montrent que la quantité optimale de résine nécessaire est de 1 g de résine/500 mL d'eau géothermale et les capacités de sorption sont de $3,35 \text{ mg/g}$ et $3,02 \text{ mg/g}$ pour les résines Diaion CRB02 et Dowex (XUS 43594.00), respectivement (conditions expérimentales : pH 8,4, 25°C).

Les effluents industriels riches en bore ont été traités également par résines échangeuses d'ions. Par exemple, Yilmaz et al. [50] ont utilisé la résine Amberlite IRA743 avec un diamètre effectif de $0,52 \text{ mm}$ pour l'élimination du bore pour le traitement des eaux usées. Les auteurs ont analysé la performance de la résine à différents débits (10 , 20 et 30 mL/min), avec différents volume de lit de résine ($71,6$, $107,5$ et $143,2 \text{ cm}^3$). Les concentrations en bore sont de 250 , 500 et 1000 mg/L et les températures de 10 , 20 , 30 et 40°C . Les résultats expérimentaux montrent que l'élimination du bore augmente avec la quantité de résine utilisée et avec la concentration en bore dans la solution. Par ailleurs, cette élimination diminue avec l'augmentation du débit de solution à traiter. L'augmentation de la température augmente le pourcentage d'élimination du bore.

Type de résines	Taille des particules de résine	Mode	Conditions expérimentales	Type d'eau traitée	[bore] mg/L	Capacités de sorption		Références
						mg _B /mL _R	mg _B /g _R	
Diaion CRB02	0.355–0.500 mm to 45–75 µm	Sorption sur colonne	pH=8.2 T=30°C Dose = 1g/L SV=20, 15,10 h ⁻¹	Eau de mer	5	1.29	4.22	Kabay et al. 2007 [43]
Dowex-XUS 43594,00						1.86	6.10	
						1.91	6.27	
						1.52	4.08	
						2.17	5.82	
						2.49	6.69	
Dowex 2×8	0.149-.074 mm	Colonne de verre	pH=9 T=30 °C Q=39-45 mL/min	Solution aqueuse d'acide borique	600	13.94	13.30	Kose et Öztürk 2008 [55]
P(VbNMDG) et Diaion CRB 02	0.180-0.250 mm 0.355-0.500 mm	Batch et colonne de verre	Dose=1.6 à 3.2 g/L T=52°C SV=15h ⁻¹	Eau géothermale	8.8-11.4	2.33	2.46	Kabay et al. 2013 [52]
Diaion CRB 01	0.355–0.250 mm	Batch et colonne	T=30°C pH=9 SV=10-15 h ⁻¹	Eau géothermale	18-20	3.43		Kabay et al. 2004 [44]
Diaion CRB 02						3.23		
Purolite S 108 1						2.32		
Purolite S 108 2						2.44		
Chitosan and iron (III) hydroxide	2 mm	Sorption sur colonne	pH=12	Eau de mer	4.2	0.08 to 0.13		Demey et al. 2014 [56]
Diaion CRB02	118-300 µm	Colonne de verre	pH=9-9.2 T=30°C Dose=1g/50mL Q=15h ⁻¹	Eau géothermale	18-20	2.95		Kabay et al. 2004 [38]

(SV= Space Velocity (mL solution/h. mL résine) en h⁻¹)

Tableau 1-5 : Etudes sur l'élimination du bore par résines échangeuses d'ions en mode colonne

1.10 Adsorption du bore

L'adsorption est la technique la plus utilisée à de faibles concentrations en polluants. Le rendement de ce procédé dépend du pH, de la concentration initiale en bore, des propriétés de surface du sorbant et de la composition de la solution [57]. Le charbon actif est actuellement l'adsorbant le plus largement utilisé pour le traitement des eaux usées, malgré son coût élevé. Pour une concentration initiale en bore ≤ 5 mg/L le charbon actif est capable d'en retenir plus de 90% et ce à un pH optimal compris entre 8 et 9.

Pour l'élimination du bore dans les eaux usées, de nombreux matériaux d'adsorption peuvent être utilisés comme les minéraux argileux, les oxydes, les gels polymères et les charbons actifs. Certaines argiles contenant principalement SiO_2 et Al_2O_3 tels que la sépiolite [58], la boue rouge [59], l'oxyde de magnésium [60], les composés hydrotalcite [61], la bentonite modifiée [62], les matériaux Siral [63] et Siral 30 et Pural [64] ont été utilisés pour l'adsorption du bore. Par exemple, Kavah [65] a étudié l'adsorption du bore sur de l'alumine calcinée. Les conditions optimales pour 10 mg/L de bore sont : 25 °C, pH 10 et 1 g d'alumine calcinée pour 25 mL de solution. Pour ces conditions, le pourcentage d'élimination du bore est d'environ 49 %.

1.11 Les procédés membranaires hybrides

1.11.1 Généralités sur les procédés hybrides

Ces dernières années, les procédés hybrides membranaires ont été de plus en plus étudiés pour le traitement des eaux [66]. Le principe est de combiner deux techniques, dont l'une utilise une membrane comme l'ultrafiltration, la microfiltration ou l'osmose inverse. La deuxième technique associée à la filtration peut être la floculation, la fixation sur résine échangeuse d'ions ou bien l'adsorption sur charbon actif. Le plus souvent, la rétention s'effectue dans un réacteur et la membrane sert à retenir les espèces formées (dans le cas d'une floculation) ou ajoutées au départ dans le réacteur (particules de résine, etc.) pour récupérer un perméat purifié.

Le débit d'eau traitée correspond alors au débit de perméat de l'opération membranaire. Le débit peut être élevé et la pression transmembranaire relativement faible (quelques bar), lorsque des membranes d'ultrafiltration ou microfiltration sont utilisées.

Par rapport à un procédé en lit fixe, des particules de plus petites tailles peuvent être utilisées, avec une cinétique plus rapide. Les débits obtenus avec un procédé membranaire hybride sont alors généralement plus élevés qu'en lit fixe, ce qui permet d'augmenter l'efficacité du procédé de purification.

1.11.2 Généralités sur les procédés d'ultrafiltration et microfiltration

L'ultrafiltration utilise des membranes microporeuses dont le diamètre de pores est compris entre 1 et 100 nm. De telles membranes laissent passer les petites molécules (eau, sels) et arrêtent les molécules de masse molaire élevée (polymères, protéines, colloïdes). Pour cette raison, cette technique est utilisée pour l'élimination de macrosolutés présents dans les effluents ou dans l'eau à usage domestique, industriel (électronique) ou médical [28].

La microfiltration tangentielle est un procédé de séparation solide-liquide qui met en œuvre des membranes dont le diamètre de pores est compris entre 0,1 et 10 μm . Elle permet donc la rétention des particules en suspension, des bactéries et indirectement des colloïdes et de certains ions après fixation de ces derniers sur des plus grosses particules obtenues par complexation, précipitation ou floculation. Théoriquement, la différence entre ultrafiltration et microfiltration est très nette [67].

- l'ultrafiltration fonctionne en phase liquide homogène alors que la microfiltration a pour objectif une séparation solide-liquide.
- la pression de travail est généralement plus faible dans le cas de la microfiltration (pression transmembranaire < 3 bars).
- les flux de filtration sont souvent plus importants dans le cas de la microfiltration.

Cependant, d'un point de vue technologique, les deux techniques peuvent se recouper. Ainsi, pour minimiser les phénomènes de colmatage et éviter que des particules solides pénètrent dans les pores des membranes, il est préférable d'utiliser des membranes d'ultrafiltration pour effectuer une opération de microfiltration. Inversement, une membrane de microfiltration peut devenir une membrane d'ultrafiltration (1 à 100 nm) ou même d'osmose inverse (< 1 nm) par suite de la formation en cours de fonctionnement d'une couche de gel à porosité très fine (membrane dynamique).

Les paramètres les plus importants sont :

- Le type de membranes : il existe plusieurs types de membranes, principalement polymériques et céramiques. Différentes géométries sont disponibles : tubulaire, fibres, creuses, planes, spirales, etc.
- La pression transmembranaire moyenne : elle correspond au gradient de pression entre le côté rétentat et le côté perméat de la membrane. De façon similaire à l'osmose inverse, le flux volumique d'un solvant J (L/h.m²) ou (m/s) traversant la membrane est donné par les relations suivantes :

$$J = L\Delta P \quad \text{et} \quad Q_p = A \times J \quad (1-4)$$

avec Q_p le débit volumique de solvant (m³/s), A la surface de la membrane (m²), L la perméabilité de la membrane (m².s/kg), et ΔP la différence de pression de part et d'autre de la membrane (Pa).

- La vitesse tangentielle : la vitesse tangentielle correspond à la vitesse à laquelle le fluide circule à la surface de la membrane. En théorie, la vitesse tangentielle permet de limiter l'encrassement de la membrane en cours de filtration. Dans une membrane tubulaire, la vitesse tangentielle moyenne est calculée par l'équation (1-5) :

$$v = \frac{4Q_e}{\pi d^2} \quad (1-5)$$

avec Q_e (m³/s) le débit volumique du fluide circulant tangentiellement à la surface de la membrane et d (m) le diamètre intérieur de la membrane tubulaire.

➤ **Comparaison entre l'écoulement classique (frontale) et tangentielle [28]**

Lors d'une filtration frontale, la suspension à traiter est amenée perpendiculairement à la surface de la membrane, dans ce mode de fonctionnement une accumulation de matière se produit pendant l'opération ce qui crée une diminution importante du débit de filtration (Figure 1-1) . Dans le cas de la filtration tangentielle, l'écoulement de fluide est continu et tangentiel ce qui va limiter l'accumulation des espèces (particules, molécules, ions) retenues sur la membrane.

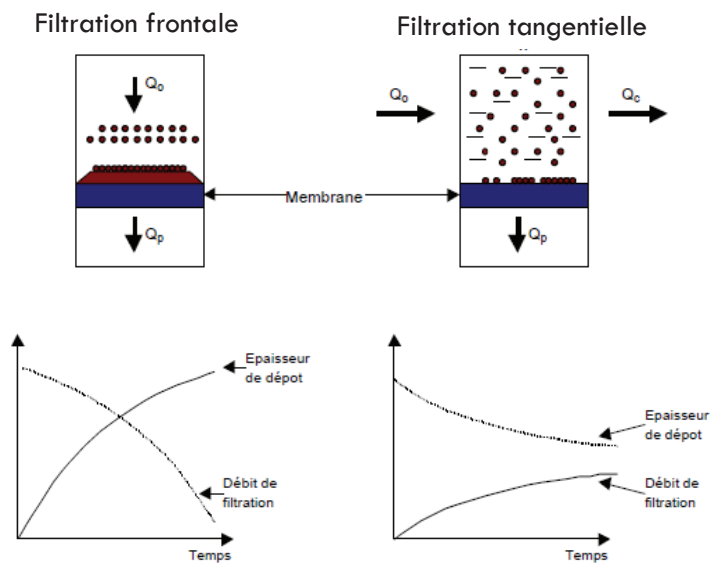


Figure 1-1 Comparaison entre filtration frontale (classique) et filtration tangentielle

La solution à traiter (débit Q_0) se divise au niveau de la membrane en deux parties de concentrations différentes :

- une partie qui passe à travers la membrane ou perméat (débit Q_p) ;
- une partie qui ne passe pas à travers la membrane, appelée concentrat ou rétentat (débit Q_c), et qui contient les molécules ou particules retenues par la membrane.

1.11.3 Elimination du bore par procédés hybrides

Pour l'élimination du bore, les procédés hybrides à membrane incluent la floculation polymérique associée à l'ultrafiltration ou microfiltration, le charbon actif associé à l'ultrafiltration ou microfiltration et les résines d'échangeuses d'ions spécifiques combinée à l'ultrafiltration ou microfiltration [13]. Différents types d'adsorbants peut être utilisés sous forme de particules très fines ce qui augmente leur surface spécifique active sans avoir une perte de charge élevée qui se produirait en lit fixe avec des adsorbants de taille similaire [5]. Ainsi, dans ce procédé, des résines échangeuses d'ions plus petites que les résines classiquement utilisées en colonne sont utilisées pour augmenter la capacité de sorption et la cinétique [68-70].

Koltuniewicz et al. [71] ont comparé les performances des deux systèmes (hybride sorption/filtration et lit fixe) et les coûts totaux de fonctionnement correspondants, en utilisant des adsorbants de différentes tailles (1 mm et 1 μm , respectivement). Leurs résultats montrent que le

coût d'exploitation du système hybride est largement moins cher que le coût du système conventionnel en raison de la diminution de la quantité d'absorbant requis et de la perte de charge plus faible.

Deux configurations principales ont été proposées dans la littérature pour le procédé membranaire hybride avec des résines échangeuses d'ions [12] :

- La solution d'alimentation riche en bore est introduite dans un réacteur batch contenant une suspension de résines échangeuses d'ions.

La solution traitée (perméat) est récupérée par une membrane de microfiltration [72, 73]. Dans cette configuration, la membrane est plane et placée en bas du réacteur. La membrane fonctionne en mode de filtration frontale

Peu d'auteurs ont retenus cette configuration. Par exemple, Holdich et al. [73] utilisent des membranes métalliques de diamètre de pores $8 \mu\text{m}$ et des résines Purolite S108 de taille $350\text{-}750 \mu\text{m}$. L'élimination du bore est peu efficace (moins de 60 %), car des résines de grande taille sont utilisées, ne présentant pas une cinétique de fixation du bore suffisamment rapide pour que celui-ci soit retenu par la résine avant de passer la membrane.

- Circulation de la résine échangeuse d'ions et ajout continu de résines

La solution d'alimentation riche en bore est ajoutée dans le réacteur simultanément à une suspension de résines échangeuses d'ions fraîches (réservoir RS1) tandis que la suspension en résine saturée est retirée (réservoir RS2). Le perméat purifié est retiré grâce à un module d'ultrafiltration ou microfiltration placé dans une boucle de circulation [68, 74]. Afin de maintenir un volume constant dans le réacteur, le volume de suspension de résine ajoutée doit être égal au volume de suspension retirée, et le volume de solution traitée (perméat) égal au volume ajouté de solution riche en bore (réservoir).

Plusieurs types d'eau ont été traités : solution modèle de bore, eau géothermale, eau de mer, et perméat obtenu après osmose inverse de l'eau de mer [68], [70]. Par exemple, Güler et al. [29] ont étudié un système hybride qui combine le procédé d'osmose inverse avec la microfiltration. Dans cette étude, la résine Dowex (XUS 43594.00) ayant une taille de particule de 0 à $20 \mu\text{m}$ est utilisée pour l'élimination du bore du perméat obtenu par osmose inverse avec un module de

fibres creuses immergées contenant deux membranes de polypropylène (diamètre 1,3 mm, épaisseur 200 μm , diamètre des pores 0,4 μm). Les résultats obtenus avec une eau géothermale montrent que la concentration en bore est réduite de 11.0 mg/L à 1 mg/L après 20 min en utilisant 2 g/L de résine échangeuse d'ions Dowex-XUS 43594.00 avec un diamètre moyen de particules de 20 μm [74].

Le système hybride pour l'élimination du bore dans les solutions aqueuses comprend les étapes principales [69] :

- Sorption du bore par la résine échangeuse d'ions et séparation simultanée par membrane de la solution traitée
- Lavage des résines et de la membrane
- Désorption du bore en utilisant un acide
- Régénération de la résine en utilisant une base

Dans ce procédé, différents paramètres ont été testés comme la dose de résine dans la suspension, les débits de suspension de résine fraîche et saturée et le débit de perméat [75, 76]. Par exemple, Onderkova et al. [77] ont étudié l'effet du rapport de la masse de résine /volume du réacteur sur le flux de perméat pour une membrane tubulaire de microfiltration d'un diamètre intérieur de 7 mm et une longueur de 0,25 m. La diminution du flux de perméat au cours du temps est modérée pour une gamme de dose de résines de 4 à 16 % w/v. Il a été constaté que le flux de perméat est presque constant pour une dose de résine supérieure à 20% w/v. Les auteurs concluent que la membrane céramique est adaptée à la technique de sorption/filtration car elle montre un flux de perméat acceptable même à 20 % w/v de résine.

Le procédé peut être conduit avec des membranes immergées ou non. Par exemple, Yilmaz et al. [78] utilisent des résines échangeuses d'ions Diaion CRB02 et Dowex US43594.00 pour l'élimination du bore. Elles sont suivies par une filtration sur une membrane non immergée, hydrophobe Téflon-Fluropore avec un diamètre de pore de 0,4 μm . La résine CRB02 nécessite 5 min pour diminuer la concentration en bore de la moitié de sa concentration initiale tandis que la résine XUS43594.00 nécessite 30 min. Cependant, la majorité des études sur le procédé hybride pour l'élimination du bore ont été réalisées avec des membranes immergées (par exemple [29,

68, 74]). Des membranes d'ultrafiltration ou microfiltration peuvent être utilisées. Par exemple, deux types de membranes (fibres creuses de microfiltration fabriquées au laboratoire ou membranes GE-ZeeWeed® d'ultrafiltration) ont été testés pour l'élimination du bore de l'eau de mer [29]. Des résumés sur les études de l'élimination du bore par procédés continus de résines échangeuses d'ions et filtration membranaire sont présentés dans le tableau suivant (Tableau 1-6)

Type de résines	Taille des Particules	Mode	Conditions expérimentales	Type d'eau traitée	[bore] mg/L	Références
Amberlite IRA743		OI+OI 1 OI+ résines 2 OI+ résines	SV=30 h ⁻¹	Eau de mer	5	Jacob 2007 [6]
Diaion CRB02 Dowex-XUS 43594.00	< 50 µm 0,250-1,00 mm	Hybride résines/ microfiltration	pH=9-9.2 T=20°C Q=3 mL/min	Solution aqueuse d'acide borique	20	Kabay et al. 2006 [69]
Diaion CRB02 Dowex-XUS 43594.00	0,355-0,50 mm	batch et colonne après OI	pH=6.5 SV=15-20 h ⁻¹ Dose=1 g/L	Perméat obtenu par OI d'eau de mer	1,5-1,6	Kabay et al. 2008 [37]
Dowex-XUS 43594.00	moyenne 20 µm	OI + résines/ ultrafiltration	Q=10 mL/min Résine 1-1.5 g/L	Eau géothermale	4,75 - 5,15	Kabay et al. 2013 [75]
Dowex-XUS 43594.00	0,710-0,25mm moyenne 20µm	Résines/ ultrafiltration	Q=5 mL/min	Eau géothermale	10,3- 11,4	Kabay et al. 2013 [76]

(OI=osmose inverse), (SV= Space Velocity (mL solution/h. mL résine) en h⁻¹)

Tableau 1-6: Etudes sur l'élimination du bore par procédés continus de résines échangeuses d'ions et filtration membranaire

1.12 Équilibre et cinétique de sorption

En général, il existe deux catégories de sorption : la physisorption ou sorption physique et la chimisorption ou sorption chimique. La sorption physique, ou sorption de Van der Waals, est un phénomène facilement réversible qui ne comporte que des forces intermoléculaires faibles entre le sorbat (phase fluide) et le sorbant (phase solide). La chimisorption est le résultat d'une liaison chimique entre le sorbat et la surface absorbante. La sorption du bore sur les résines échangeuses d'ions est un mécanisme de chimisorption. Il existe plusieurs modèles empiriques et mécanistiques dans la littérature décrivant les isothermes de sorption. Une revue détaillée des bases physiques et une classification des isothermes de sorption sont présentées par Limousin et al. [79]. Parmi elles, les isothermes de type Langmuir et Langmuir-Freundlich sont les plus fréquemment appliquées pour modéliser la sorption en solution. On retrouvera dans les travaux de Pagnanelli et al. [80] d'autres modèles d'isotherme que l'on peut également rencontrer.

1.12.1 Isotherme de Langmuir

Ce modèle est basé sur une approche cinétique (égalité des vitesses de sorption et de désorption à l'équilibre). Il repose sur les hypothèses suivantes : la surface de l'adsorbant est homogène, la sorption se fait localement sur des sites spécifiques de l'adsorbant, chaque site ne pouvant fixer qu'une molécule (sorption en monocouche). L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$q_e = q_s \frac{K_L C}{1 + K_L C} \quad (1-6)$$

où K_L est la constante de Langmuir, C est la concentration de sorbat à l'équilibre dans le fluide, q_e la quantité sorbée à l'équilibre dans le sorbant, et q_s la capacité maximale de fixation d'une monocouche saturée à la surface d'un sorbant. Ce modèle est limité aux applications mettant en jeu de faibles concentrations de sorbat. L'écart entre l'isotherme de Langmuir et une isotherme expérimentale peut être prononcé, même à faible concentration de sorbat, en raison de l'hétérogénéité des sites du sorbant et une interaction importante sorbat/sorbant.

1.12.2 Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich suppose que l'adsorption est multicouche et que la surface de l'adsorbant est hétérogène [81]. L'isotherme d'adsorption de Freundlich est donnée par l'équation :

$$q_e = k_f C^n \quad (1-7)$$

Où k_f est la constante de l'isotherme de Freundlich, n l'intensité d'adsorption, et C la concentration d'équilibre dans le fluide du sorbat (mg /L).

1.12.3 Isotherme de Langmuir – Freundlich

Ce modèle s'appelle aussi modèle des deux sites, il modifie l'isotherme idéale de Langmuir en prenant en compte l'hétérogénéité des sites du sorbant. En effet, les groupements N-méthylglucamine de la résine permettent une fixation de l'ion borate par les sites diols et aussi par le proton du groupement amine tertiaire [11]. Ce modèle peut être plus adéquat pour interpréter l'isotherme dans cette situation. L'isotherme de Langmuir-Freundlich s'exprime par l'équation suivante :

$$q_e = q_s \frac{bC^n}{1 + bC^n} \quad (1-8)$$

avec q_s la capacité totale de fixation en sorbat correspondant à différents types de sites, b la constante de Langmuir-Freundlich et n un coefficient d'hétérogénéité.

1.12.4 Isotherme de Redlich-Peterson

L'isotherme de Redlich-Peterson contient trois paramètres ajustables dans une isotherme empirique. Cette équation est largement utilisée comme un compromis entre les isothermes de Langmuir et de Freundlich [82] et peut s'appliquer aussi bien pour des systèmes homogènes que pour des systèmes hétérogènes. Le modèle a une dépendance linéaire sur la concentration au numérateur et une fonction puissance au dénominateur. Son équation est :

$$q_e = \frac{aC}{1 + bC^n} \quad (1-9)$$

où a et n sont des constantes de Redlich-Peterson. Lorsque la valeur de n est égale à 1, l'équation ci-dessus est réduite à l'isotherme de Langmuir, tandis qu'elle est réduite à une isotherme de Freundlich dans le cas où la valeur du paramètre bC^n est largement supérieure à 1. Le rapport a/b indique la capacité d'adsorption.

1.12.5 Cinétique de sorption du bore

La loi cinétique est très importante dans le développement d'un modèle global qui peut être utilisé pour l'étude du procédé d'élimination du bore. Plusieurs modèles cinétiques ont été proposés dans la littérature pour représenter au mieux les données expérimentales obtenues [65, 72] .

1.12.5.1 Modèles du pseudo m -ordre

Les lois cinétiques des modèles de pseudo-ordre m sont de la forme :

$$\frac{dq}{dt} = k_m (q_e - q)^m \quad (1-10)$$

Dans cette expression q_e est la quantité de bore adsorbée à l'équilibre et k_m la constante de vitesse de la réaction de sorption ($(\text{mg.g}^{-1})^{1-m} \text{ min}^{-1}$). Pour $m = 1$ l'équation est de pseudo premier ordre de Lagergren [83], $m = 2$ est le modèle cinétique de pseudo second-ordre de Ho et Mc Kay. Hilal et al. [8] effectuent une comparaison des modèles du pseudo-premier et pseudo-second ordre. Les résultats obtenus montrent que le modèle de pseudo-second ordre représente bien la cinétique de sorption du bore dans le système batch. La constante cinétique k est de 0,033 et 0,016 (g/mg.min), tandis que q_e est égal à 3,67 et 5,41 mg/g pour des concentrations initiales en bore de 1,5 et 5,0 mg/L, respectivement. Les auteurs concluent que la sorption du bore sur l'Amberlite IRA743 est limitée par le transfert de matière et la complexation du bore avec les groupements N-méthylglucamine de la résine, mais pas par l'étape de diffusion de l'ion borate dans la résine. Une autre étude sur des résines poly(N-(4-vinylbenzyl-N-méthyl-D-glucamine) (P(VbNMDG) et Diaion CRB02 a été menée afin

d'obtenir la cinétique de sorption du bore en fonction de la taille des particules de résine [52]. Les résultats indiquent que les deux résines obéissent à une cinétique du pseudo-second ordre.

1.12.5.2 Modèle de diffusion de particule homogène (HDPM)

Les études de cinétique en réacteur batch peuvent être évaluées en utilisant les modèles de diffusion et réaction. Ce modèle de processus dynamique inclue à la fois les étapes de diffusion (dans la couche limite autour du sorbant, sur la surface des pores de la particule, dans les pores remplis de liquide) et les réactions d'échange sur les sites actifs. La sorption du bore sur une résine, comme dans certains procédés hétérogènes entre un fluide et un solide, peut être expliquée à travers un certains nombres de processus séquentiels pouvant déterminer la vitesse de sorption : (i) diffusion du soluté à travers le film liquide entourant la particule, (ii) diffusion du soluté à travers la particule de résine (diffusion de surface), (iii) réaction chimique avec les groupes fonctionnels de la matrice de résine. Une de ces étapes offre en général plus de résistance que les autres de sorte qu'elle sera considérée comme l'étape déterminant la vitesse du processus de sorption. Les modèles cinétiques souvent utilisés dans la littérature dans ce domaine sont les modèles de diffusion à travers la particule pseudo-homogène (Homogeneous particle diffusion model : HPDM) et les modèles à front ou modèle à cœur rétrécissant (Shrinking Core Model : SCM). Dans le premier cas, la sorption implique la diffusion du soluté de la solution aqueuse à travers le film liquide entourant la particule, puis un transfert à travers l'interface solution/résine, diffusion dans les pores de la résine puis réaction avec la surface de la particule supposée macroporeuse (Figure 1-2).

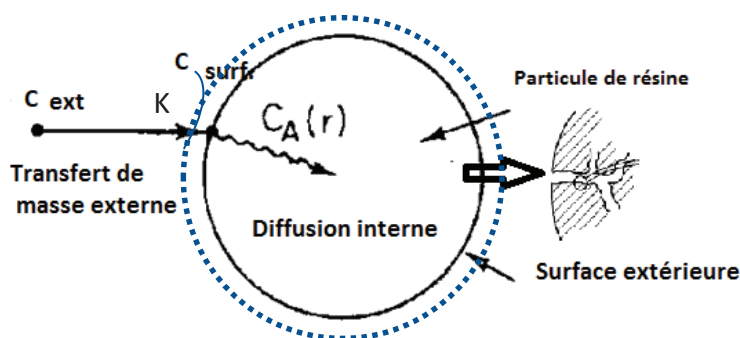


Figure 1-2: Schéma de modèle de diffusion de particule homogène

Dans ce cas la sorption du soluté peut être rigoureusement décrite par la loi de Fick comme dans un système pseudo-homogène. Lorsque la porosité de la particule de résine est faible et donc pratiquement imperméable au soluté, le processus de sorption peut être expliqué par le modèle à front ou le modèle à cœur rétrécissant. Le concept cinétique de ce mécanisme peut être décrit en termes d'une solution de réactif liquide contenant un soluté qui avance dans une bille sphérique d'un sorbant par-

tiellement saturé. Les étapes pouvant contrôler la vitesse de sorption sont (i) diffusion dans le film, (ii) diffusion à travers la couche de sorption, (iii) réaction chimique.

Ces différents modèles cinétiques développés sont résumés sur le Tableau 1-7 (Kabay et al [43], Santander et al [52], Valderrama et al. [84]). Dans ces relations la variable X est définie par :

$$X = \frac{q}{q_s} \quad (1-11)$$

Méthodes	Equations	Etape contrôlant la vitesse de sorption
HPDM	$-\ln(1-X) = \left(\frac{3D_e C_T}{RC_r}\right)t$	Diffusion externe dans le film liquide
	$-\ln(1-X^2) = \left(\frac{2D_{eff}\pi^2}{R^2}\right)t$	Diffusion dans la résine pseudo-homogène
SCM	$X = \left(\frac{3C_0 K}{aR^2 C_{s0}}\right)t$	Diffusion externe dans le film liquide
	$FX = \left(3 - 3(1-X)^{2/3} - 2X\right) = \left(\frac{6D_{eff}C_0}{aR^2 C_{s0}}\right)t$	Diffusion progressive dans la particule
	$FXX = \left(1 - (1-X)^{1/3}\right) = \left(\frac{k_s C_0}{R}\right)t$	La réaction chimique

Tableau 1-7 : Équations cinétiques utilisées dans le cas du modèle de diffusion-réaction (shrinking core model : SCM, Homogeneous particle diffusion model : HPDM)

Ces équations nous permettent de trouver le modèle de diffusion qui décrit au mieux les données expérimentales et de déterminer l'étape qui contrôle la vitesse de sorption.

Par exemple, dans la littérature, ce modèle a été testé pour des résines de type Dowex-XUS 43594.00 et Purolite S108 avec des particules de diamètre de 250 à 1000 μm [72]. Le modèle de transfert de matière est couplé à la diffusion du film autour de la particule de résine et la diffusion interne dans la particule pour prédire la cinétique de sorption du bore. Une autre étude réalisée par Holdich et al. [73] utilise un procédé hybride de microfiltration de résines échangeuses d'ions pour l'élimination du bore à concentration de 4 mg/L avec des résines Purolite S108 de diamètre de particules compris entre 190 à 530 μm . Les résultats montrent que le procédé est contrôlé par la diffusion du bore à l'intérieur de la particule de résine, avec une diffusivité effective dans les particules de $5,5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

Pour la modélisation des sorptions en colonne à lit fixe, deux modèles empiriques sont généralement utilisés : le modèle de Yoon et Nelson et le modèle de Thomas. Leurs expressions sont données ci-après :

$$\text{Modèle de Yoon and Nelson [50, 55] : } \frac{C_i}{C_o} = \frac{\exp(K_{YN}t - \tau K_{YN})}{1 + \exp(K_{YN}t - \tau K_{YN})} \quad 1-12$$

où K_{YN} est la constante de vitesse (min^{-1}); et τ est le temps requis pour 50% de percée de sorbat (min) lorsque C (mg/L) est la moitié de C_o

$$\text{modèle de Thomas [85]: } \frac{C_i}{C_o} = \frac{1}{1 + \exp(K_T(q_o m - C_o V) / Q)} \quad 1-13$$

Où K_T est la constante de vitesse de Thomas ($\text{mL}/(\text{mg min})$), Q est le débit volumétrique (L/min), m est la masse de sorbant (g), C et q_o (mg/g) sont respectivement la concentration de sorbat et la capacité de sorption de la résine.

1.13 Conclusion générale de l'étude bibliographique

Les résines chélatantes sont l'une des technologies les plus efficaces pour l'élimination du bore en solution aqueuse pour atteindre des niveaux de concentration requis par les législations en vigueur. Plusieurs résines chélatantes contenant principalement des groupements N-méthylglucamine sont disponibles dans le commerce. Les procédés en lit fixe sont les plus utilisés et leur capacité de fixation en bore a été étudiée pour différentes conditions opératoires.

En ce qui concerne les procédés hybrides de sorption/filtration pour l'élimination du bore, la littérature est nombreuse. Le procédé principalement étudié consiste à ajouter un continu dans un réacteur contenant l'eau à traiter une suspension de résine fraîche alors que la résine saturée est éliminée. Le procédé sans ajout de résine est beaucoup moins étudié, alors qu'il présente des avantages de simplicité et permet d'éliminer les particules de résine ayant atteint un même degré de saturation. Par ailleurs, l'influence de la taille de particules en lit fixe et la comparaison entre les deux systèmes (procédé hybride et lit fixe) ne sont pas présentés. Si plusieurs études portent sur l'élimination du bore à partir d'eau de mer, le rôle du procédé dans l'élimination d'espèces de plus grande taille (bactérie, microalgues, etc.) n'est pas étudié dans la littérature. Enfin, peu d'études valident expérimentalement un modèle d'élimination du bore par procédé hybride. Les travaux conduits dans cette thèse de doctorat ont pour objectifs de tenter répondre à ces lacunes.

Les études suivantes ont donc été réalisées :

- ✓ Optimisation d'un procédé hybride de sorption/filtration sans ajout continu de résines. Les différentes conditions opératoires sont étudiées. La régénération des résines et de la membrane sont également optimisées.
- ✓ Etude de l'influence de la taille des résines dans une colonne et comparaison d'un procédé à colonne et d'un procédé hybride.
- ✓ Etude de l'élimination du bore contenu l'eau de mer. Une attention particulière est portée à l'élimination d'espèces telles que bactéries, phytoplanctons, et matière organique.
- ✓ Modélisation de l'élimination du bore par le procédé hybride et un lit fixe. Les modèles sont validés par comparaison avec les résultats expérimentaux et utilisés pour prédire l'influence de différents paramètres.



Chapitre 2
Matériels et Méthodes

Dans ce chapitre, nous présentons le matériel et les différentes méthodes utilisées : les produits chimiques, les méthodes de préparation des résines et leur caractérisation, puis les différentes méthodes de caractérisation de l'eau traitée (dosage du bore, mesure du pH, de la conductivité, des concentrations en bactéries et picophytoplancton, du carbone organique total). Dans une dernière section, nous présentons les différents montages expérimentaux et les protocoles utilisés (système batch, système hybride sorption/microfiltration, colonne de résines échangeuses d'ions, et osmose inverse).

2.1 Produits chimiques utilisés

Les produits chimiques utilisés dans ce travail sont décrits ci-dessous. Pour réaliser des solutions modèles contenant du bore, l'acide borique (99.97 %) (Sigma Aldrich, France) a été utilisé. Les résines testées sont l'Amberlite IRA743 (Sigma Aldrich, France), Purolite S108 (Purolite, France) et Diaion CRB03 et CRB05 (Resindion, Italy). Ces résines sont spécifiquement utilisées pour l'élimination du bore. Elles ont des caractéristiques similaires, en particulier elles sont formées d'un support macroporeux en polystyrène sur lequel sont fixés des groupements actifs N-méthyl-D-glucamine. Leurs principales caractéristiques données par les fabricants sont résumées dans le Tableau 2-1.

Résine	Purolite® S108	Amberlite™ IRA743	Diaion CRB03 et CRB05
Application	Élimination du bore dans les eaux potables	Élimination du bore dans les eaux potables et l'eau d'irrigation	Élimination du bore dans les eaux potables et les effluents industriels
Support	Polystyrène macroporeux	Polystyrène macroporeux	Polystyrène macroporeux
Groupe ment fonctionnel	N-méthylglucamine	N-méthylglucamine	N-méthylglucamine
Taille des particules	425-630 µm	500-700 µm	Diamètre moyen 451 µm (CRB05) 556 µm (CRB03)
Température maximale d'utilisation	60°C	75°C	60°C

Fournisseurs : Amberlite IRA743 (Sigma Aldrich, France), Purolite S108 (Purolite, France), Diaion CRB03 et CRB05 (Resindion, Italy)

Tableau 2-1 : Caractéristiques des résines utilisées (données par les fabricants)

Les solutions mères de bore sont préparées par dissolution de 0,751 g d'acide borique H_3BO_3 (99,97%) dans 1 L d'eau distillée pour obtenir une concentration de 100 mg/L. L'acide chlorhydrique (HCl 37 %) et l'hydroxyde de sodium (NaOH) ont été utilisés pour la régénération de la résine et de la membrane, ils sont fournis par Sigma Aldrich (France). L'azométhine H et les autres réactifs nécessaires à l'analyse de la concentration en bore ont été fournis par Sigma Aldrich (France).

L'eau de mer utilisée dans cette étude a été prélevée dans la Baie de Banyuls sur Mer, station SOLA (SOMLIT Observatory Laboratoire Arago). Le prélèvement a été effectué par l'Observatoire Océanologique de Banyuls sur Mer. Afin d'analyser les bactéries dans l'eau de mer par cytométrie en flux, les échantillons ont été colorés en utilisant le SYBR Green I (Sigma Aldrich, France) dilué à 1:10000.

2.2 Préparation et caractérisation des résines échangeuses d'ions

2.2.1 Préparation des résines

Les différentes résines commerciales ont été broyées à l'aide d'un broyeur à billes planétaire (PM 100, Retsch, France) afin d'obtenir des granulométries de plus petite taille. Les résines ainsi obtenues ont été fractionnées par tamisage sur un tamiseur vibratoire (AS 200, Retsch, France). Le premier tamis utilisé a une taille de 60 μm . Les particules ayant passées le tamis de 60 μm ont été récupérées pour être tamisées à 40 μm . Les particules retenues par le tamis de 40 μm ont été utilisées.

Par ailleurs, pour les expériences en colonne, des fractions de résines non broyées ont été étudiées. Elles ont été obtenues par tamisage sur des tamis de taille 500 et 600 μm . Pour les résines Amberlite IRA743 et Diaion CRB05, trois lots de résine ont été obtenus, que nous avons nommés « < 500 μm », « 500-600 μm », et « > 600 μm ». Pour la résine Purolite S108, seulement deux lots ont été récupérés, appelés « < 500 μm » et « > 500 μm » en raison de la distribution de taille plus étroite de cette résine.

2.2.2 Mesure de la taille des particules

La distribution de taille des résines a été obtenue à l'aide d'un Mastersizer 3000 (Malvern, France) qui mesure l'intensité de la lumière diffusée lorsqu'un faisceau laser traverse l'échantillon de particules dispersées. Le Mastersizer 3000 permet de mesurer par diffraction laser des tailles de particules comprises entre 50 nm et 3 mm. La mesure peut se faire en voie humide avec le module hydro EV ou en voie sèche avec le module Aéro S que nous avons utilisé. La dispersion à sec est optimisée pour les poudres fragiles ou cohésives. L'appareil fonctionne avec 63 détecteurs. La lumière

diffraquée par les grosses particules est détectée aux petits angles (premiers détecteurs). A l'inverse, la lumière diffractée par les petites particules est détectée par les détecteurs aux grands angles (derniers numéros de détecteurs).

Les valeurs données par le Mastersizer 3000 et que nous avons utilisées dans notre étude sont les diamètres d_{10} , d_{50} et d_{90} ; ils correspondent respectivement à 10, 50, et 90% du volume de la suspension caractérisée.

Par ailleurs, le span est une indication de la distribution en taille de la suspension. Ce paramètre est défini par l'équation (2-1) :

$$Span = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} \quad 2-1$$

Une valeur relativement faible du span correspond à une distribution de taille étroite, et une valeur plus importante à une distribution importante de la taille de particules.



Figure 2-1 : Mastersizer 3000

2.3 Dosage du bore dans l'eau

2.3.1 Principe

Les méthodes spectrophotométriques d'analyse sont utilisées pour déterminer la concentration en bore dans l'eau modèle et l'eau de mer. La densité optique de la solution analysée est généralement proportionnelle à la concentration en bore dans l'eau. Ces méthodes sont basées sur des réactions colorimétriques du bore avec certains réactifs spécifiques comme la curcumine, le carmin et l'azométhine H [86, 87]. L'analyse spectrophotométrique par la méthode de l'azométhine H est appli-

cable pour des concentrations de 0,04 à 4 mg/L, et la limite de détection est de l'ordre de 0,025 mg/L [87].

Méthode à l'azométhine H

Plusieurs études ont été réalisées pour l'optimisation de la méthode de mesure des concentrations en bore en utilisant l'azométhine H comme agent de coloration [87]. Le principe de cette méthode est le suivant : dans un milieu faiblement acide, le bore donne avec l'azométhine H une coloration jaune se prêtant à un dosage spectrophotométrique.

2.3.2 Protocole

Préparation des réactifs:

- Préparation d'une solution d'azométhine H à 10 g/L

La solution d'azométhine H de concentration 10 g/L a été obtenue par dissolution dans l'eau distillée de 0,1 g d'azométhine H et 0,2 g d'acide ascorbique. Puis, la solution a été complétée à 10 mL dans une fiole jaugée. Cette solution n'étant pas stable, il est nécessaire de la préparer chaque jour.

- Préparation de la solution tampon

250 g d'acétate d'ammonium a été dissous dans 500 mL d'eau distillée en ajoutant lentement 125 mL d'acide acétique et 7 g de sel disodique de l'acide éthylène diamine tétraacétique (Na₂-DTA).

- Préparation de la solution étalon de bore à 100 mg/L

Les solutions d'acide borique de concentration 100 mg/L ont été préparées en dissolvant la quantité appropriée d'acide borique (0,571 g) dans l'eau, complétée à 1 L dans une fiole jaugée. Des concentrations appropriées ont été obtenues à partir de cette solution mère. Par ailleurs, il est à noter qu'il faut conserver tous les réactifs dans des flacons en polyéthylène.

- Mesure de la concentration en bore

Cinq solutions d'étalonnage couvrant la gamme de concentrations à doser ont été obtenues par dilution de la solution mère, puis à 1 mL de chacune des solutions étalons a été ajouté 0,25 mL de solution tampon et 0,25 mL de solution d'azométhine H. Les solutions ont été ensuite agitées et conservées à l'obscurité à 20°C. Après 2 h, l'absorbance de ces solutions a été lue à 420 nm après avoir réglé le zéro d'absorbance avec de l'eau distillée. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre UV/visible Cary 50 Probe (Agilent Technologies, France).

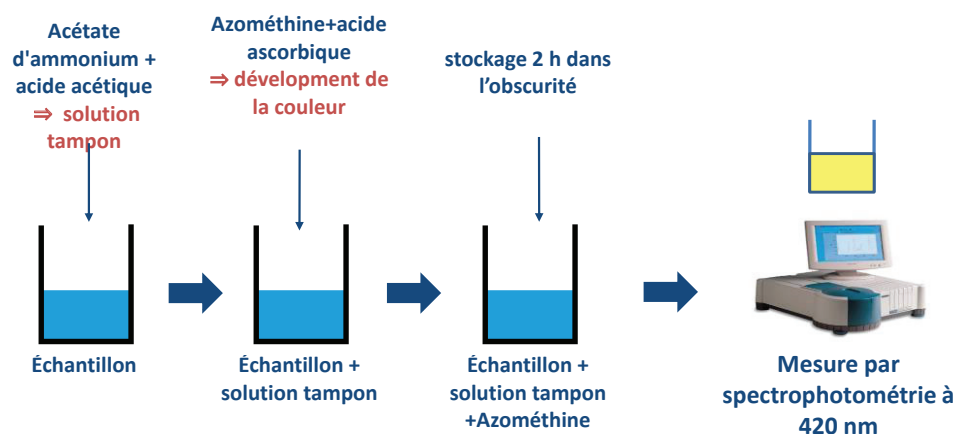


Figure 2-2 : Mesure de la concentration en bore par la méthode spectrophotométrique à l’Azométhine

2.4 Autres méthodes d’analyse

2.4.1 Mesure du pH

Les mesures de pH ont été réalisées à l’aide d’un pHmètre SevenMulti (Mettler Toledo, France) muni d’une électrode en verre. Le pH mètre est préalablement étalonné avec des solutions tampons commerciales (pH 4 ,7 et 10).

2.4.2 Mesure de la conductivité

Lors du traitement de l’eau de mer, nous avons prélevé des échantillons de perméat à intervalles de temps réguliers puis mesuré la conductivité de ces échantillons à l’aide d’un conductimètre (CDM210 Conductivity Meter, Radiometer Analytical, France). La conductivité initiale de l’eau de mer utilisée a été également mesurée.

2.4.3 Mesure de la concentration en bactéries et picophytoplanctons

Les concentrations en bactéries et picophytoplanctons des échantillons ont été mesurées à l’aide d’un cytomètre en flux qui permet de mesurer la taille et la fluorescence sur 1000 à 10000 cellules par seconde. Cette technique permet en particulier la mesure de la concentration des différentes populations picoplanctoniques sur des échantillons marins. Le picoplancton photosynthétique (aussi appelé picophytoplancton) est la fraction du phytoplancton dont la taille est comprise entre 0,2 et 2 μm . Il est particulièrement important dans les zones centrales océaniques dites oligotrophes (très pauvres en nutriments) [88]. Trois groupes principaux de cellules (*Prochlorococcus*, *Synechococcus* et *Picoeucaryotes*) peuvent être distingués. Ainsi *Synechococcus* est caractérisé par la double fluorescence de ses pigments: orange pour la phycoérythrine et rouge pour la chlorophylle. La cytométrie en flux permet aussi un tri de populations spécifiques (par exemple *Synechococcus*) pour les cultiver ou en faire des analyses détaillées.

Les mesures de cyométrie en flux ont été réalisées au Service d'Analyse (Inserm, Lyon, France). Pour l'énumération bactérienne et picophytoplanctonique, les échantillons de perméat ont été rapidement analysés en utilisant un cytomètre en flux Accuri C6 (Becton Dickinson, États-Unis). Les cellules bactériennes ont été préalablement marquées avec le colorant fluorescent SYBR Green I pendant 10 min puis analysées avec une excitation à 488 nm et une détection à 530 ± 15 nm (filtre FL1) [89]. Les cellules picophytoplanctoniques ont été énumérées grâce à leur (auto) fluorescence, avec une excitation à 488 nm et une détection à 585 ± 20 nm (filtre FL2) et 670 nm (filtre FL3).

2.4.4 Mesure du carbone organique total

La détermination du carbone organique total (COT) a été réalisée à l'Institut des Sciences Analytiques (Villeurbanne, France) par le Service Central d'Analyse. L'appareil utilisé a été un TOC 5050 A (Shimadzu, France). Les mesures ont été effectuées en 2 temps :

- Tout d'abord, la concentration en carbone total (CT) de l'échantillon a été déterminée par combustion d'un prélèvement de la solution à analyser sous courant d'oxygène ultra-pur et par passage sur un catalyseur de platine porté à 680 °C. Le dioxyde de carbone formé a été quantifié dans une cellule infrarouge.
- La concentration en carbone inorganique (CI) de l'échantillon a été mesurée par injection dans un réacteur contenant de l'acide phosphorique à 25 %. Les carbonates présents dans la solution ont été transformés en dioxyde de carbone puis quantifiés dans la cellule infrarouge.

Le COT a été obtenu par différence entre CT et CI.

2.5 Montages et protocoles expérimentaux

2.5.1 Système batch

Les études cinétiques ont été réalisées en batch pendant 24 à 48 h avec le montage représenté sur la Figure 2-3. Pour cela, 1 g de résine a été ajouté à 500 mL de solution de bore à 5 mg/L dans un bécher de 1 L. La dose de résine a donc été de 2 g/L. La suspension a été agitée en continu par un agitateur mécanique (RW 20, IKA-Werke, France) à 200 tr/min. Pour la solution modèle de bore, le pH de la suspension a été ajusté à 8,2, pour être proche du pH de l'eau de mer, en ajoutant des gouttes de NaOH (1 M). La température a été maintenue à 25°C grâce un bain thermostaté. À intervalles de temps réguliers, 1 mL d'échantillon a été prélevé dans la suspension et filtré avec un filtre Millex d'acétate de cellulose de taille de pores 0,45 μm (Merk, France). Les concentrations en bore ont ensuite été mesurées par la méthode à l'azométhine H [87].

Pour la détermination des isothermes de sorption avec l'eau modèle, des montage et protocole similaires ont été utilisés, avec prélèvement d'échantillon après 48 h d'agitation. Des solutions de con-

centration comprises entre 1 et 15 mg/L ont été préparées et testées dans le système batch pour établir l'isotherme de sorption.

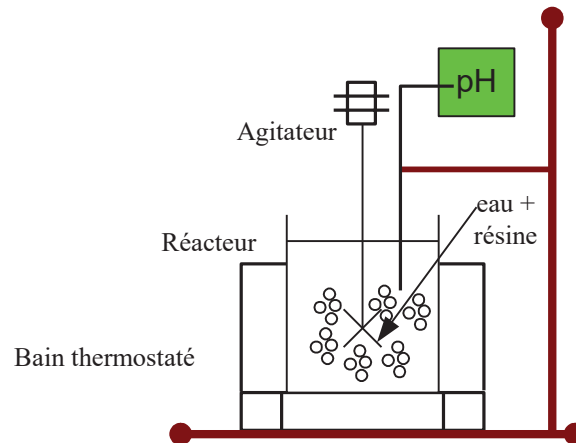


Figure 2-3 : Montage expérimental du système batch

L'équilibre est atteint lorsque l'on n'observe plus de variation significative de la concentration en bore dans la suspension contenant les particules de résine. La relation entre quantité adsorbée et la concentration à l'équilibre représente l'isotherme de sorption. Les isothermes ont été réalisées afin de comparer la capacité maximale de sorption des différentes résines. Par ailleurs, différents modèles d'isotherme (par exemple: Langmuir, Freundlich, etc.) ont été testés pour représenter les isothermes de sorption expérimentales.

La quantité fixée à l'équilibre est calculée par :

$$q = \left(\frac{C_0 - C}{m} \right) V \quad (2-2)$$

ou q est la quantité sorbée à l'équilibre (mg de bore/g résine), C la concentration en bore à l'équilibre (mg/L), C_0 la concentration initiale en bore (mg/L), V le volume de solution de bore (mL) et m la masse de résine utilisée (g).

2.5.2 Montage expérimental sorption/microfiltration

Le montage expérimental a consisté en un dispositif à membrane Micro Kerasep® (Novasep, France) présenté sur la Figure 2-4. La solution de bore a été ajoutée en continu à un réacteur de volume de 5 L, grâce à une pompe Quattroflow 150S (Pall, France). La suspension de résine a été remise en circulation dans une boucle fermée en utilisant une pompe Quattroflow 1000S (Pall, France). Deux manomètres ont été placés à l'entrée et à la sortie du module membranaire, avec une

vanne à la sortie afin de contrôler la pression transmembranaire. Un agitateur mécanique (RW 20, IKA-Werke, France) a été utilisé pour agiter en continu la suspension d'alimentation de résine échangeuse d'ions dans le réacteur (200 tr/min).

La membrane céramique est de forme tubulaire, avec un diamètre extérieur de 10 mm, un diamètre intérieur de 6 mm et une longueur de 40 cm. La surface active de la membrane est de 0,0075 m². La couche active est composée de ZrO₂-TiO₂ déposée sur un support monolithique TiO₂/Al₂O₃. Deux membranes ont été testées de taille de pore 0,1 et 0,45 μm.

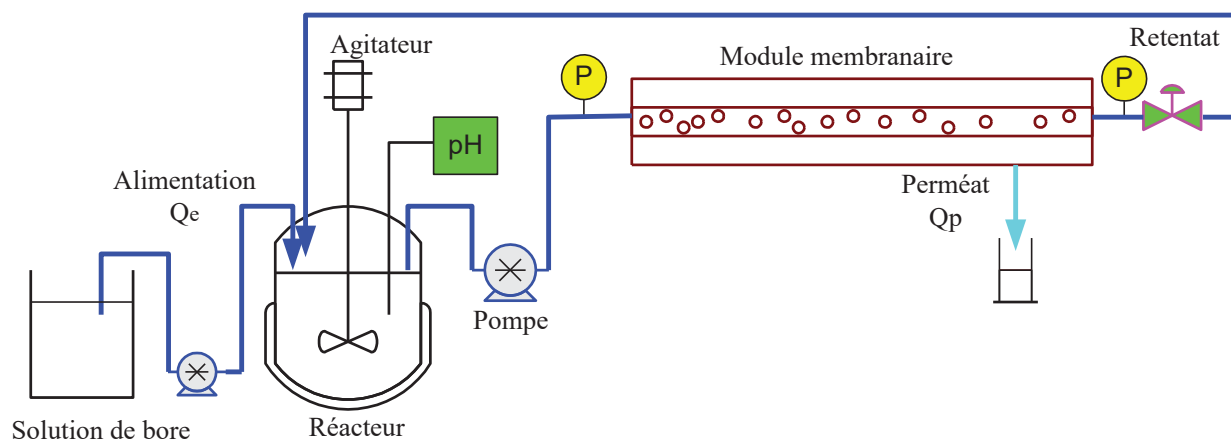


Figure 2-4 : Montage expérimental du système hybride / microfiltration
P: manomètre, Q_p: débit de perméat, Q_e: débit d'entrée de la solution de bore

2.5.3 Protocole expérimental du procédé de sorption/microfiltration

La solution de bore a été introduite dans le réacteur à un débit égal au débit de perméat afin de maintenir un volume constant dans le réacteur. Le procédé a été mis en œuvre dans une configuration en boucle fermée, la suspension étant retournée en continu dans le réacteur. Le débit d'alimentation a été réglé à 5,45 L/min, ce qui correspond à une vitesse tangentielle moyenne de 3,2 m/s dans la membrane tubulaire (équation 1-5). Le pH dans le réacteur a été mesuré en continu (pHmètre SevenMulti, Mettler Toledo, France) et des gouttes de NaOH 1M ont été ajoutées pour maintenir le pH proche de 8,2 lorsque la solution modèle de bore a été utilisée. La température de la suspension dans le réacteur a été réglée à 20-22°C grâce à un bain thermostaté (Huber, France) couplé au réacteur double enveloppe. Le débit de perméat a été mesuré à intervalles de temps réguliers par chronomètre et éprouvette. Le flux de perméat a été obtenu en divisant le débit par la surface de la membrane (équation 1-4). Par ailleurs, des échantillons de perméat ont été prélevés à intervalles de temps réguliers pour l'analyse de la concentration en bore par la méthode à l'azométhine H.

Lorsque l'eau mer a été traitée, des paramètres supplémentaires ont été mesurés : pH, conductivité, et concentrations en bactéries et picophytoplanctons.

Afin d'évaluer la performance du procédé hybride, le volume d'eau traité a été évalué lorsque la concentration de bore dans le perméat a atteint 0,3 mg/L. Pour étudier l'effet de la dose de résine, le volume d'eau traitée a été divisé par la quantité de résine utilisée.

Après chaque test, la résine échangeuse d'ions a été éliminée par rinçage avec de l'eau dans une configuration en boucle ouverte, et ensuite nettoyage de la membrane et l'installation expérimentale par rinçage successivement avec de l'acide, eau, base, eau, circulant en boucle fermée avec élimination du perméat.

Le protocole expérimental de lavage utilisé a donc été le suivant :

(1) Configuration en boucle ouverte (pour enlever la résine échangeuse d'ions):

- 5L d'eau déminéralisée à $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

(2) Configuration en boucle fermée:

- 2 L 1,85% HCL pendant 15 min à $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 5 L d'eau distillée pendant 15 min à $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 2 L de NaOH à 5% pendant 15 min à $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$
- 5 L d'eau distillée pendant 15 min à $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$

Après chaque cycle de nettoyage, la perméabilité de la membrane a été vérifiée être proche de sa valeur initiale (plus de 95%).

Régénération simultanée de la résine d'échangeuse d'ions et de la membrane de microfiltration

Afin d'évaluer un procédé complet, la résine échangeuse d'ions et la membrane de microfiltration ont été régénérées simultanément. A cet effet, la résine échangeuse d'ions a été maintenue dans le réacteur. La résine et la membrane ont ensuite été nettoyées par rinçage successivement avec de l'eau, de l'acide, eau, base et eau dans un circuit en boucle fermée dans lequel le perméat a été éliminé. Le protocole suivant a été utilisé:

Configuration en boucle fermée:

- V_1 (L) eau distillée pendant 15 min à $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$
- V_2 (L) 0,37% HCL pendant 15 min à $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$
- V_1 (L) eau distillée pendant 15 min à $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$

- V_2 (L) NaOH à 1% (ou 5%) pendant 15 min à $T = 50^\circ \text{C}$
- V_1 (L) eau distillée pendant 15 min à $T = 45^\circ \text{C}$

où V_1 est le volume d'eau distillée et V_2 le volume d'acide ou de base. Différents cycles de régénération ont été testés (avec différentes valeurs de V_1 et V_2) afin d'évaluer la régénération et la réutilisation de la résine échangeuse d'ions et de la membrane de microfiltration.

2.5.4 Colonne de résines échangeuses d'ions

Le montage expérimental utilisé pour les expériences de colonne est illustré sur la Figure 2-5. Un système de chromatographie basse pression Äktaprime Plus (GE Healthcare Life Sciences, France) a été utilisé avec un collecteur de fractions. Un capteur de pression à l'entrée de la colonne a permis de mesurer la pression d'entrée. Avant chaque expérience, 2 g de résine ont été placés dans une colonne en verre (diamètre intérieur 1 cm, hauteur 9 cm) puis rincés en faisant circuler de l'eau distillée pendant 15 min. Les volumes de résine correspondant à 2 g de résine sont indiqués dans le Tableau 3-1. Pour toutes les expériences, le débit a été réglé à 2 mL/min. À la sortie de la colonne, des fractions successives d'effluent ont été collectées à l'aide du collecteur de fractions. Les courbes de perçage ont été obtenues par mesure de la concentration en bore de chaque fraction en utilisant la méthode de l'azométhine H.

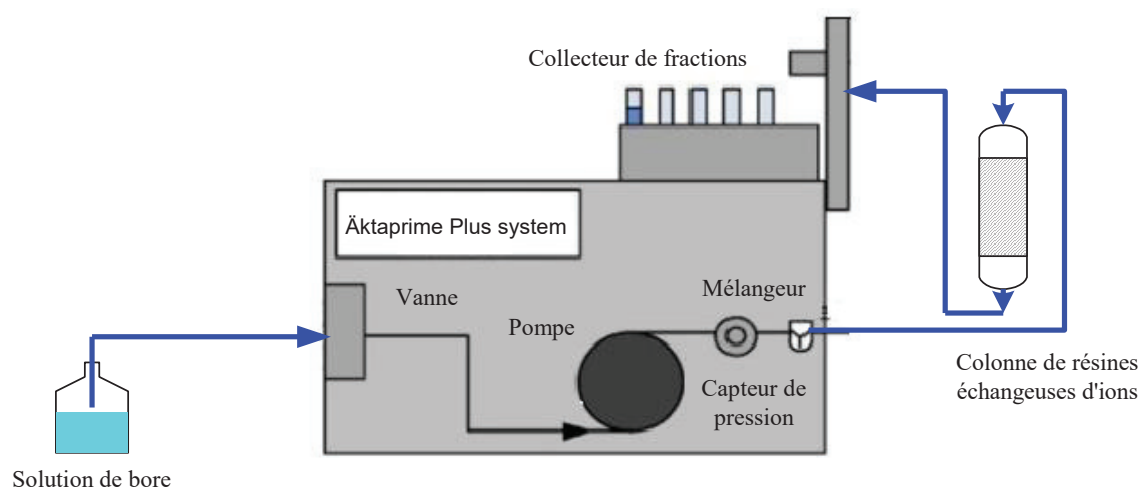


Figure 2-5 : Montage expérimental de la colonne de résines échangeuses d'ions

2.5.5 Montage expérimental et protocole d'osmose inverse

Une membrane d'osmose inverse à film mince (série AE) a été fournie par GE (USA). Un système de filtration à membrane, à écoulement transversal, en acier inoxydable, à l'échelle du laboratoire a été utilisé (cellule SEPA CF II, Elma Technologies, France). La cellule contenant la membrane a une hauteur de canal (H_c) de 47 mille (1,19 mm), une longueur de membrane (L_c) et une largeur

(W_c) de 14,6 et 9,5 cm, respectivement. Ainsi, la surface efficace de la membrane (A) est de $1,38 \times 10^{-2} \text{ m}^2$, et la surface d'écoulement en coupe transversale (A_x) de $1,13 \times 10^{-4} \text{ m}^2$.

Le montage expérimental utilisé pour les expériences d'osmose inverse est illustré sur la Figure 2-5. Le fluide d'alimentation est délivré à la cellule SEPA CF II à l'aide d'une pompe à diaphragme à débit constant Hydracell modèle G13XKSTSFTTA (AxFlow, France) avec une vanne de sécurité C46BCSNSSEE (AxFlow, France). La suspension a été alimentée du réservoir agité de 5 L contenant 3 L d'eau de mer. La suspension a été agitée en continu en utilisant un agitateur mécanique (RW 20, IKA-Werke, France). La pompe à haute pression utilisée a généré une chaleur importante, ce qui a entraîné une augmentation de la température d'alimentation. Pour remédier à cela, le réservoir d'alimentation a été équipé d'un système de refroidissement circulant à l'eau froide pour maintenir la température constante à $20 \pm 0,5 \text{ °C}$. Deux bains/circulateurs réfrigérés (Huber, France) ont été utilisés. La pression a été mesurée à l'entrée de la cellule par un manomètre. Pendant l'expérience, le rétentat a été recyclé dans le réservoir d'alimentation et le perméat a été récupéré.

Les conditions expérimentales ont été les suivantes. Le débit d'alimentation volumétrique (Q_e) est de 4 L/min, ce qui a donné une vitesse de fluide $v = Q_e / A_x$ de 0,59 m/s. Le nombre de Reynolds a été calculé par $Re = v d_h / \nu$ avec d_h le diamètre hydraulique ($d_h = 2H_c$) et ν la viscosité cinématique [Ng et al. 2004 [90]]. Le numéro de Reynolds est alors de 1400. La pression appliquée est de 55 bars, comme recommandé par le fournisseur de la membrane.

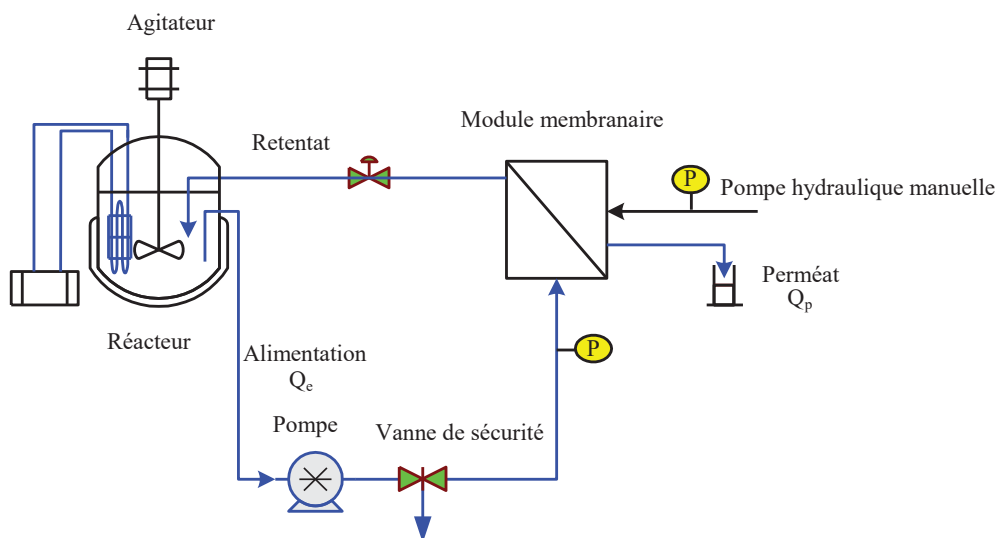


Figure 2-6 Montage expérimental du système d'osmose inverse
P: manomètre, Q_e : débit d'alimentation, Q_p : débit de perméat.

Chapitre 3

Résultats expérimentaux et modélisation

Ce chapitre présente tout d'abord la caractérisation des différentes résines originales, tamisées, et broyées puis tamisées (distribution de taille, surface spécifique, volume massique). Les cinétiques de sorption du bore des différentes résines ainsi que l'isotherme de sorption de la résine choisie (Amberlite IRA743) sont alors mesurées. Puis, le procédé hybride de sorption/microfiltration est étudié avec de l'eau modèle pour différents paramètres opératoires. Une attention particulière est portée à la régénération simultanée du système hybride résine/membrane. L'élimination du bore est ensuite étudiée en colonne, ce qui permet en particulier une comparaison entre le système hybride et la colonne. Enfin, le procédé hybride est testé pour traiter directement de l'eau de mer ou bien un perméat obtenu par osmose inverse. Dans une dernière partie, une modélisation des isothermes et des cinétiques de sorption est proposée. Par ailleurs, la modélisation de la fixation du bore par le système hybride a été réalisée.

3.1 Caractérisation des résines

A partir des résines originales, deux types de résines ont été obtenues : soit par tamisage, soit par broyage puis tamisage pour obtenir des tailles plus petites. Les caractéristiques des différentes résines sont résumées ci-dessous.

3.1.1 Résines originales et tamisées

La Figure 3-1a présente la répartition de taille des trois résines originales. Les distributions de taille des particules de résines tamisées sont montrées sur les Figure 3-1b, c, d pour les résines Amberlite IRA743, Purolite S108 et Diaion CRB05, respectivement. Pour la résine Amberlite IRA743, la distribution de taille de la résine broyée puis tamisée (40-60 μm) a également été ajoutée. Les valeurs de taille (d_{10} , d_{50} , d_{90}), span, surface spécifique et volume massique sont indiquées dans le Tableau 3-1.

Figure 3-1a:

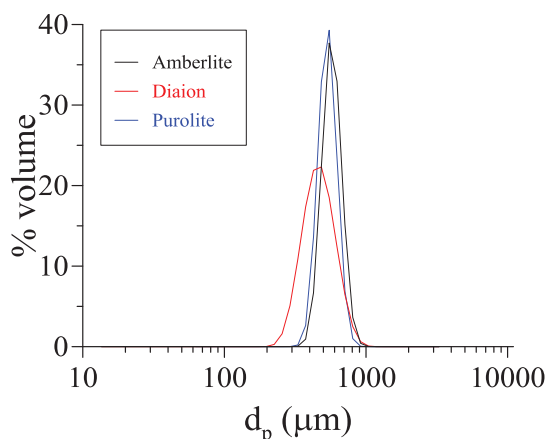


Figure 3-1b:

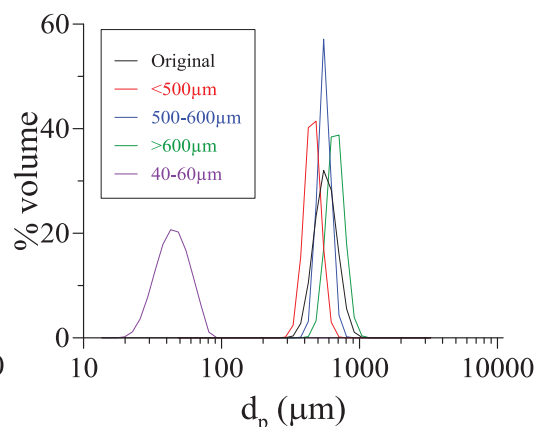


Figure 3-1c:

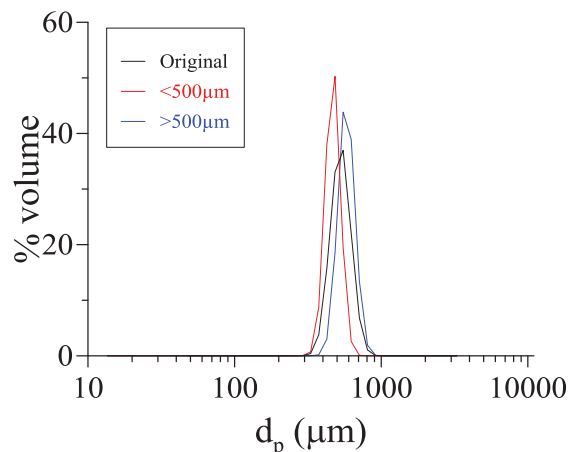


Figure 3-1d:

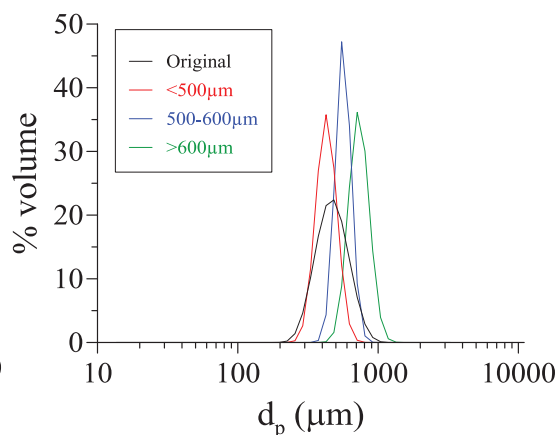


Figure 3-1 Distributions de taille des particules de résines

(a) trois résines originales; (b) Amberlite IRA743 de différentes tailles; (c) Purolite S108 de différentes tailles; (d) Diaion CRB05 de différentes tailles.

En comparant les résines originales, la résine Diaion CRB05 a montré la valeur de span la plus élevée (0,685) et les résines Amberlite IRA743 et Purolite S108 les plus faibles (0,476 et 0,407). Ce résultat est en accord la Figure 3-1a, qui montre une distribution de taille plus large pour la résine Diaion CRB05. En particulier, une petite population avec une taille autour de 200-300 μm a été observée avec la résine Diaion CRB05, ce qui n'est pas le cas pour des deux autres résines.

Les résines tamisées ont montré des valeurs de span plus faibles que les résines originales, ce qui indique des distributions de taille plus étroites. Par ailleurs, les Figure 3-1b et 3-1d montrent nettement que les résines Amberlite IRA743 et Diaion CRB05 avec une taille de particules 500-600 μm ont donné une distribution de taille plus étroite, car elles ont été obtenues en utilisant deux tamis. Ceci est en accord avec les valeurs de span, qui sont les plus faibles (0,285 et 0,319), respectivement.

Les surfaces spécifiques (BET) des résines Amberlite IRA743 et Diaion CRB05 sont indiquées dans le Tableau 3-1. Pour la résine Purolite S108, des données non fiables ont été obtenues, ce qui peut être dû à la présence de microporosités à l'intérieur de la résine. Nous observons que la surface spécifique diminue quand la taille des particules augmente. En comparant des résines de même taille, la surface spécifique est légèrement inférieure pour la résine Diaion CRB05 que pour la résine Amberlite IRA743. En outre, les données obtenues pour la résine Amberlite IRA743 sont dans la même gamme que les valeurs obtenues par Darwish et al. ([8] [91]) pour différentes particules de résine (20-26 m^2/g).

Résines	d ₁₀ (µm)	d ₅₀ (µm)	d ₉₀ (µm)	Span (-)	Surface spécifique (m ² /g)	Volume (mL)/ g résine
Amberlite IRA743 Originale	451	565	720	0,476	24,3	1,9
Amberlite IRA743 <500 µm	386	456	541	0,338	23,9	2,5
Amberlite IRA743 500-600 µm	480	553	638	0,285	23,9	1,75
Amberlite IRA743 >600 µm	557	668	805	0,371	21,8	1,65
Purolite S108 Originale	430	528	645	0,407	-	2,15
Purolite S108 <500 µm	406	469	543	0,291	-	2,3
Purolite S108 >500 µm	489	576	673	0,320	-	1,8
Diaion CRB05 Originale	335	624	919	0,685	23,2	1,65
Diaion CRB05 <500 µm	347	427	527	0,422	21,2	1,6
Diaion CRB05 500-600 µm	477	562	656	0,319	20,2	1,7
Diaion CRB05 >600 µm	595	727	904	0,426	19,7	1,55

Tableau 3-1 Caractéristiques des résines originales et tamisées

Les volumes massiques des différentes résines sont également indiqués dans le Tableau 3-1. Les volumes de résines ont été mesurés pour 2 g de résine, ce qui représente la masse insérée dans la colonne, puis calculés pour 1 g de résine. Pour les deux résines Amberlite IRA743 et Purolite S108, les volumes de résine ont diminué avec l'augmentation de la taille de la résine. Par exemple, le volume de résine Amberlite IRA743 a été de 2,5 mL et 1,65 mL pour les résines < 500 µm et > 600

μm , respectivement. Pour les résines originales, les volumes de résine ont été compris entre les valeurs obtenues pour les particules de plus petite et de plus grande taille.

Cependant, un comportement différent a été observé pour la résine Diaion CRB05. En effet, le volume de résine de plus petite taille $< 500 \mu\text{m}$ (1,6 mL) a été inférieur à celui de la résine 500-600 μm (1,7 mL), bien que la méthode de compactage utilisée soit identique pour les différentes résines (la masse de résine est introduite dans l'éprouvette de mesure puis tassée plusieurs fois). Cette différence de volume / g résine peut suggérer en particulier des propriétés de surface différentes.

3.1.2 Résines broyées et tamisées

Les distributions de taille des trois résines broyées et tamisées sont présentées sur la Figure 3-2. En comparant les trois résines, la résine Diaion CRB05 a eu la plus grande taille ($d_{50} = 57,8 \mu\text{m}$) avec la plus petite valeur de span (0,653). Des valeurs de taille et de span similaires ont été obtenues avec les deux autres résines. Ce résultat est en accord avec les distributions de taille indiquées à la Figure 3-2. Les mêmes tamis (40 et 60 μm) ont été utilisés pour les trois résines, cette petite différence peut être due à la différence initiale entre les trois résines originales, la résine Diaion CRB05 d'origine ayant une plus grande distribution de taille.

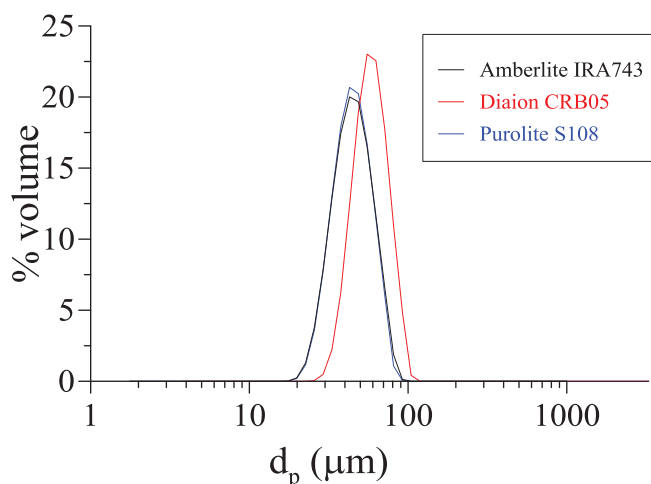


Figure 3-2 Distribution des tailles des trois résines broyées et tamisées

Le Tableau 3-2 présente également le volume de résine (mL)/masse de résine (g) pour les trois résines broyées et tamisées. Des différences ont été observées, le volume de résine le plus élevé étant obtenu pour la résine Purolite S108 (3,9 mL/g). Ce résultat suggère que les trois résines ont une chimie similaire, cependant elles présentent certaines différences.

Résines	d_{10} (μm)	d_{50} (μm)	d_{90} (μm)	Span (-)	Surface spécifique (m^2/g)	V résine (mL)/g résine
Amberlite IRA743 40-60 μm	30,7	44,6	64,2	0,750		2,3
Purolite S108 40-60 μm	30,9	44,4	63,1	0,724		3,9
Diaion CRB05 40-60 μm	41,6	57,8	79,4	0,653		2,8

Tableau 3-2 Caractéristiques des trois résines broyées et tamisées

3.2 Sorption en batch

Après avoir préparé les différents types de résine, nous avons mesuré leurs cinétiques et les isothermes de sorption afin de sélectionner la plus adaptée à notre problématique. En particulier, une résine avec une cinétique de sorption en bore rapide est nécessaire dans le procédé hybride, puisque le bore doit être fixé avant de passer dans le perméat.

3.2.1 Cinétiques des trois résines commerciales

Afin de comparer les cinétiques des différentes résines, nous avons déterminé le rapport C/C_0 , avec C_0 , la concentration initiale en bore et C la concentration en bore en fonction du temps t . Les tests ont été faits en batch avec l'eau modèle de concentration en bore de 5 mg/L et 1 g de résine commerciale. Les résultats obtenus avec les résines originales sont montrés sur la Figure 3-3. Nous avons constaté que les deux résines Amberlite IRA743 et Purolite S108 ont des cinétiques similaires, alors que la résine Diaion CRB05 a une cinétique moins rapide. Par exemple, pour un temps de 240 min, la concentration en bore dans la suspension est de 0,46, 0,64 et 1,04 mg/L pour les résines Amberlite IRA743, Purolite S108 et Diaion CRB05, respectivement. Par ailleurs, nous observons qu'avec ces tailles des particules originales, les cinétiques d'élimination du bore sont très lentes.

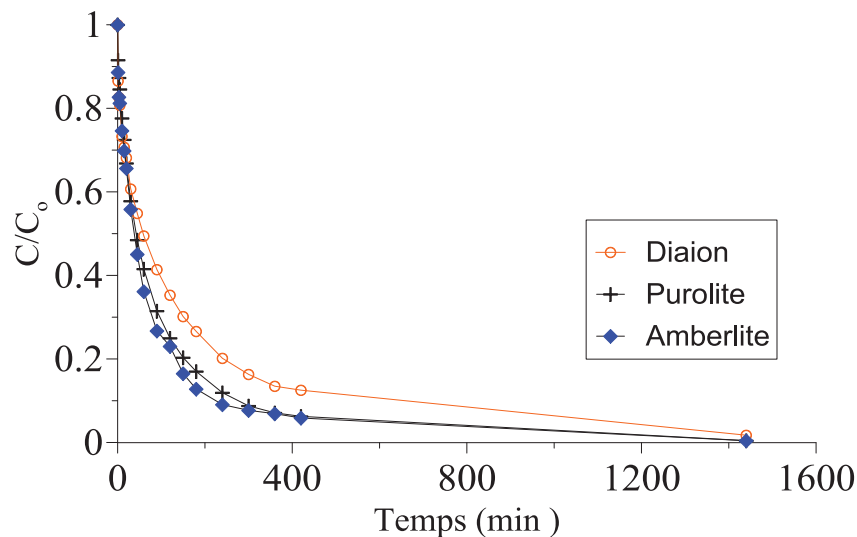


Figure 3-3 Comparaison des cinétiques de sorption des trois résines commerciales pour l'élimination du bore

3.2.2 Influence du type de résine et de la taille sur la cinétique

Les cinétiques de sorption du bore pour les trois résines tamisées à 500 μm (résines < 500 μm) sont montrées sur la Figure 3-4. Très peu de différence est observée entre les trois résines: l'élimination du bore est légèrement plus rapide pour les résines Purolite S108 et Amberlite IRA743 que pour la résine Diaion CRB05. La concentration en bore à une valeur limite de 0,3 mg/L a été atteinte après 240, 240 et 360 min pour les résines Purolite S108, Amberlite IRA743 et Diaion CRB05, respectivement. Les résines Purolite S108 et Amberlite IRA743 présentent une élimination du bore complète après 24 h (0,005 mg/L) alors qu'une quantité plus importante de bore est encore présente dans la solution avec la résine Diaion CRB05 (0,11 mg/L). Dans la littérature, des cinétiques similaires ont été observées avec différentes résines commerciales. Par exemple, Kabay et al. [36] ont décrit une très faible différence entre les cinétiques obtenues avec les résines Dowex-XUS 43594.00 et Diaion CRB02.

Les cinétiques de sorption du bore pour les résines Amberlite IRA743 avec quatre tailles de particules différentes sont tracées sur la Figure 3-5. La cinétique devient plus rapide quand la taille de la résine diminue. En particulier, la concentration de bore de 0,3 mg/L est atteinte après 240 et 3 min pour les résines < 500 μm et 40-60 μm , respectivement. Une cinétique beaucoup plus rapide est obtenue avec la résine de plus petite taille, due à la surface spécifique disponible plus importante (Tableau 3-1) et à la diminution de la résistance à la diffusion interne dans les particules plus petites [8, 36, 70], Des comportements similaires ont été observés avec les résines Diaion CRB05 et Purolite S108 (Figures 3-6 et 3-7). Les résines broyées/tamisées sont donc utilisées dans le procédé hybride en raison de leur cinétique plus rapide.

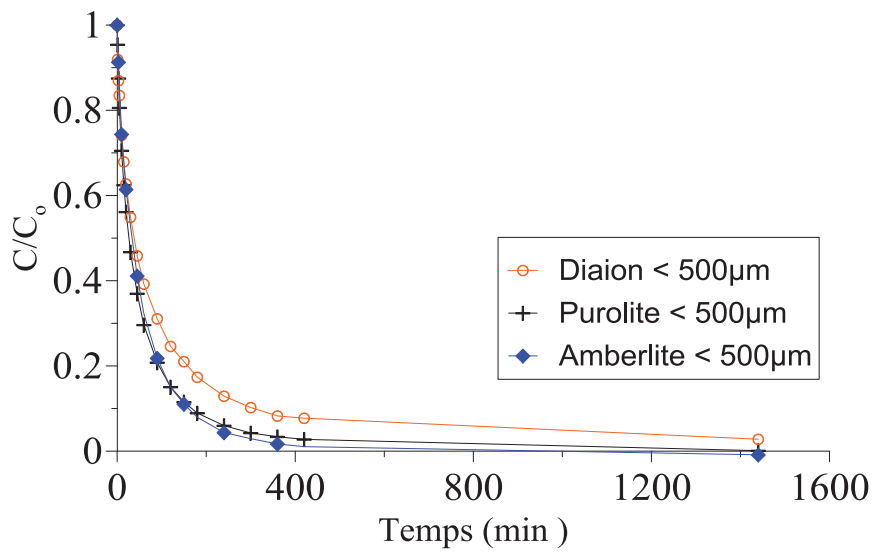


Figure 3-4 : Cinétiques de sorption du bore pour les trois résines < 500 μm

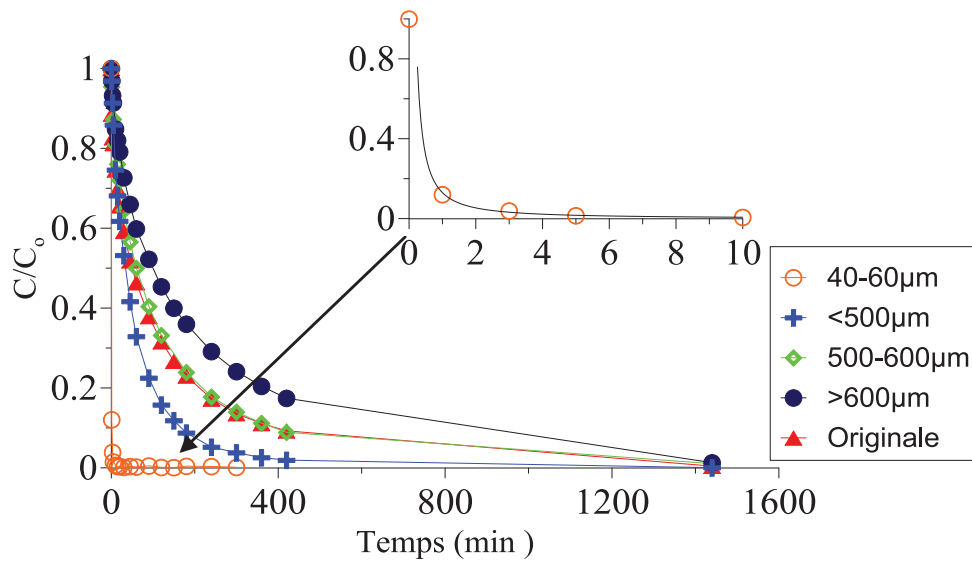


Figure 3-5 : Cinétiques de sorption du bore pour les résines Amberlite IRA743 de différentes tailles

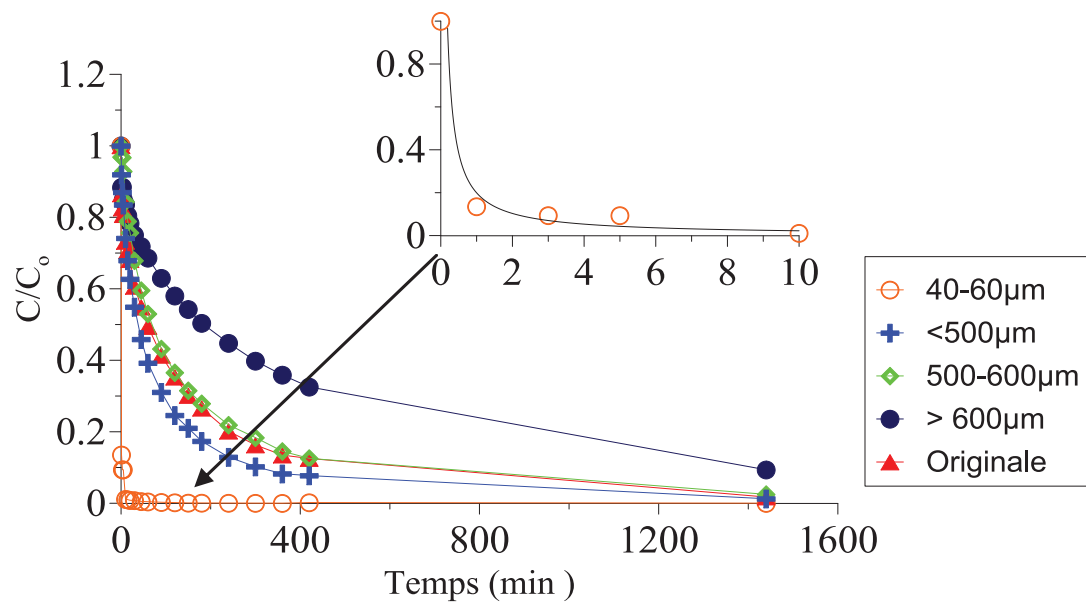


Figure 3-6 : Cinétiques de sorption du bore pour les résines Diaion de différentes tailles

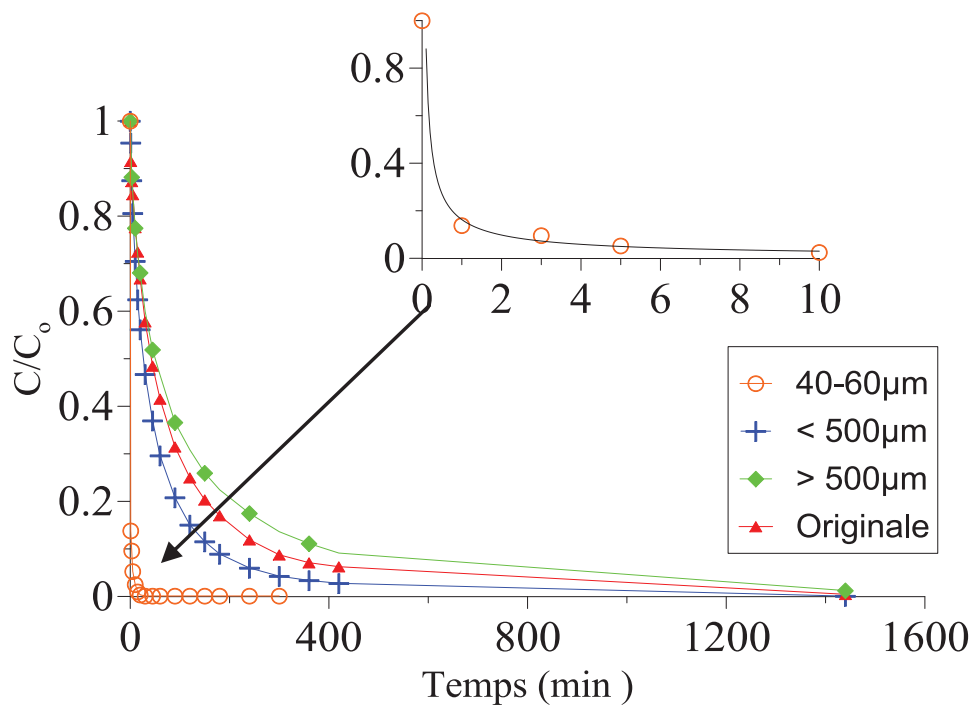


Figure 3-7 : Cinétiques de sorption du bore pour les résines Purolite de différentes tailles

3.2.3 Isothermes de sorption

La Figure 3-8 représente les isothermes de sorption des trois résines originales. A l'équilibre, la quantité maximale fixée est proche de 3,2 mg/g pour les résines Purolite S108 et Diaion CRB05, alors que cette valeur est plus élevée pour la résine Amberlite IRA743 (environ 5,5 mg/g).

Les caractéristiques données par les fabricants pour les trois résines sont similaires, mais les isothermes de sorption mesurées suggèrent des différences. L'isotherme de sorption pour la résine Amberlite IRA743 (40-60 μ m) est représentée sur la Figure 3-9. La quantité maximale fixée est d'environ 6 mg/g, ce qui est légèrement supérieur à la valeur obtenue avec la résine d'origine (environ 5,5 mg/g). Dans la partie modélisation, différents modèles d'isotherme de sorption (Langmuir, Freundlich, etc.) seront testés pour représenter les valeurs expérimentales, et le modèle retenu sera utilisé dans la modélisation du procédé hybride.

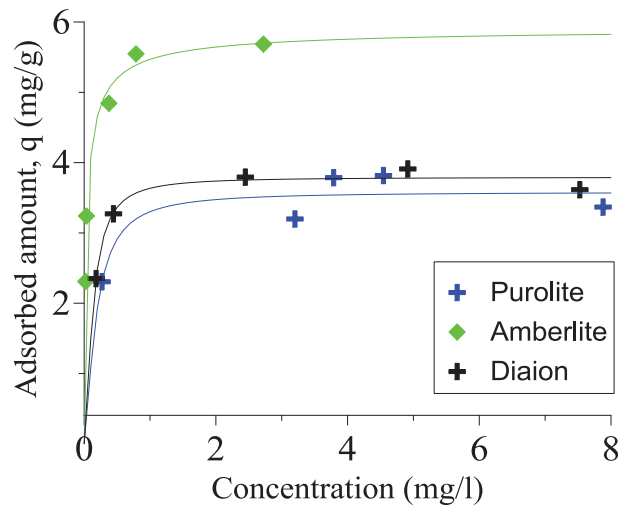


Figure 3-8 Isothermes de sorption du bore pour les résines originales non tamisées (a) Amberlite (b) Purolite (c) Diaion

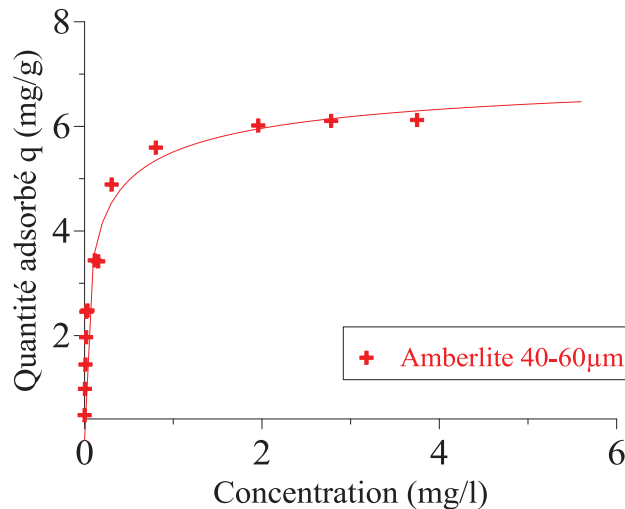


Figure 3-9 Isotherme de sorption du bore pour la résine Amberlite IRA743 (40-60 μ m)

3.3 Elimination du bore contenu dans une eau modèle par le procédé hybride sorption/microfiltration

3.3.1 Introduction

L'élimination du bore a été évaluée avec le système hybride en utilisant la résine échangeuse d'ions broyée et tamisée Amberlite IRA743 (40-60 μm). L'effet de plusieurs paramètres a été étudié, en particulier la dose de résine, la concentration initiale en bore, la pression transmembranaire et la taille des pores de la membrane. Pour chaque expérience, la concentration en bore dans le perméat et le flux de perméat ont été mesurés en fonction du temps. Enfin, la régénération de la résine échangeuse d'ions et de la membrane de microfiltration ont été réalisées simultanément et optimisées.

3.3.2 Effet de la dose de résine

L'effet de la dose de résine sur l'élimination du bore a été étudié dans une gamme de concentration variant entre 1 et 3,33 g/L. Les Figure 3-10 a,b représentent l'évolution en fonction du temps de la concentration en bore dans le perméat et le flux de perméat, respectivement. La concentration en bore dans le perméat diminue lorsque le bore est retenu par la résine échangeuse d'ions puis augmente progressivement lorsque les sites de liaison de la résine se saturent. Sur la Figure 3-10a, nous observons que la sorption a lieu très rapidement. Pour les doses de résine les plus élevées de 2,33 et 3,33 g/L, la concentration dans le perméat diminue de 5 mg/L à 0,35 et 0,19 mg/L, respectivement, après 3 min. Comme prévu, une augmentation de la dose de résine dans le réservoir d'alimentation permet de réduire la concentration en bore dans le perméat. L'augmentation de sorption en bore avec la dose de résine est expliquée par l'augmentation de la surface spécifique de la résine et donc le nombre de sites de liaison [8, 39].

Par ailleurs, la dose de résine a un effet important sur le volume traité de la solution en bore avant d'atteindre la valeur limite (0,3 mg/L). Pour les conditions expérimentales utilisées, une dose de résine inférieure à 1,66 g/L n'a pas été suffisante pour atteindre la concentration de 0,3 mg/L ($C/C_0 = 0,6$). Avec les doses de résine de 2,33 et 3,33 g/L, le volume de solution traitée est de 3,5 L et $> 5,0$ L, respectivement, ce qui correspond à 0,5 et $\gg 0,5$ L de solution de bore/g de résine. Par conséquent, une dose de résine plus élevée permet de traiter un volume d'eau plus élevé par masse de résine.

Par ailleurs, le choix d'une valeur limite de la concentration en bore influence fortement le volume traité (Figure 3-10 a et Tableau 3-3). Par exemple, à une dose de résine de 2,33 g/L, les volumes trai-

tés ont été de 3,5, 5,0 et > 5,0 L pour une concentration limite en bore de 0,3, 1 et 2,4 mg/L, respectivement.

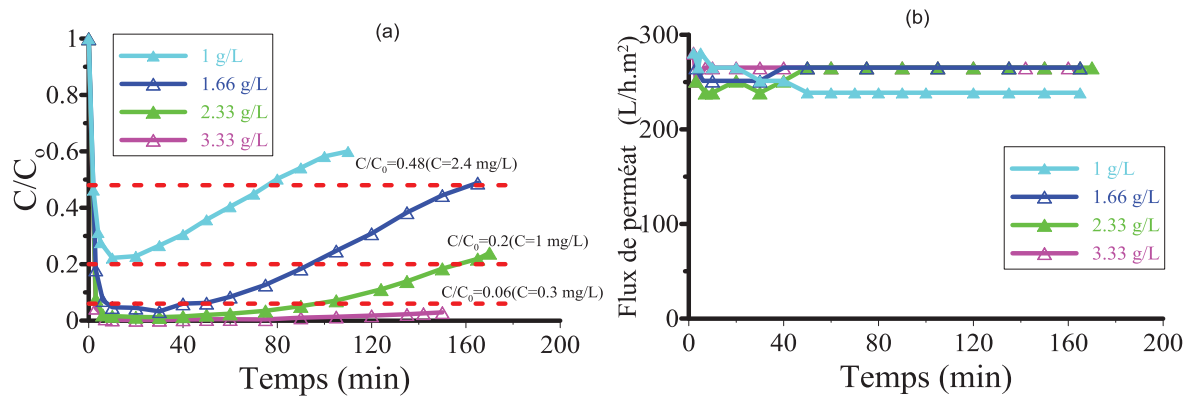


Figure 3-10 Effet de la dose de résine sur la variation de concentration et flux de perméat au cours du temps $C_0 = 5 \text{ mg/L}$, $\text{PTM} = 1 \text{ bar}$, diamètre des pores de la membrane = $0,1 \text{ }\mu\text{m}$.

Le procédé étudié est similaire à celui proposé par Holdich et al. [73], sans ajout continu de résines dans le réacteur. Dans cette étude, la résine a été placée dans un dispositif équipé d'une membrane plane ayant une taille de pore de $8 \text{ }\mu\text{m}$, et la solution de bore a été ajoutée en continu. Cependant, la concentration en bore dans le perméat est restée élevée et la concentration n'a pas atteint la limite de $0,3 \text{ mg/L}$, ce qui s'explique par la grande taille des résines utilisées (530 et $190 \text{ }\mu\text{m}$). Notre étude montre que la méthode de sorption/microfiltration avec des résines de petites tailles de $40\text{-}60 \text{ }\mu\text{m}$ sans ajout continu permet d'obtenir une faible concentration en bore et pourrait être une alternative à d'autres procédés hybrides de sorption/microfiltration.

Par ailleurs, le flux de filtration a atteint un régime stationnaire après quelques minutes (Figure 3-10b) ; le régime transitoire correspondant à la formation d'une couche de gâteau à la surface de la membrane [77]. Le régime stationnaire obtenu suggère un faible colmatage de la membrane. En effet, les particules de résines échangeuses d'ions ont une taille beaucoup plus grande que la taille des pores de la membrane ($40\text{-}60 \text{ }\mu\text{m}$ par rapport à $0,1 \text{ }\mu\text{m}$), ce qui les prévient d'être piégées par les pores de la membrane; les doses relativement faibles de résine utilisées sont également favorables à un faible colmatage. Dans un autre ensemble d'expériences en l'absence de résine échangeuse d'ions, nous avons vérifié que le bore seul entraîne peu de colmatage et n'est pas retenu par la membrane de microfiltration.

Il est également à noter que le flux de perméat obtenu à la dose de résine la plus faible (1 g/L) est légèrement inférieur à ceux obtenus à des doses de résine supérieures (240 au lieu de 265 L/h.m^2). Cet effet pourrait être expliqué par la formation d'un gâteau à la surface de la membrane en microfiltration tangentielle. Les propriétés de cette couche de gâteau sont modifiées par des phénomènes

comme le compactage et/ou l'agglomération des particules. Ainsi, le flux de perméat légèrement inférieur à 1 g/L de résine pourrait être dû au changement de la couche de gâteau formée à la surface de la membrane. La résine devient plus saturée et ceci pourrait rendre la couche de gâteau plus compacte conduisant à une diminution du flux de perméat.

Aussi, nous avons vérifié que le bore seul ne provoque pas de colmatage de la membrane (Figure 3-11) et il n'est pas retenu par la membrane de microfiltration en l'absence de résine échangeuse d'ions. Cela peut s'expliquer par la taille de l'ion borate $B(OH)_4$ qui est beaucoup plus petite que la taille des pores de la membrane (0,1 μm).

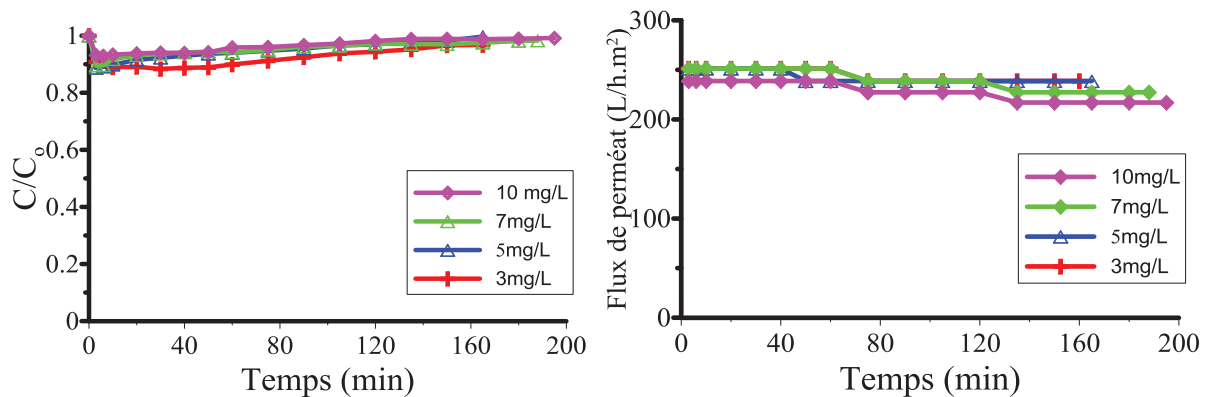


Figure 3-11 Système hybride sans résine

Effet de la concentration en bore sur la variation de concentration et flux de perméat au cours du temps, PTM= 1 bar, diamètre des pores de la membrane = 0,1 μm

3.3.3 Effet de la concentration initiale en bore

L'effet de la concentration initiale en bore a été étudié entre 3 et 10 mg/L. En effet, la concentration en bore dans l'eau de mer est d'environ 5 mg/L, des concentrations plus élevées sont présentes dans les eaux souterraines et géothermiques, et des concentrations plus faibles sont obtenues dans les eaux de mer traitées par osmose inverse. L'évolution de la concentration en bore et du flux de perméat en fonction du temps est présentée sur les Figure 3-12 a et b, respectivement.

Aux différentes concentrations initiales, l'évolution de la concentration de bore dans le perméat a montré une tendance similaire (Figure 3-12 a). À une concentration de 10 mg/L, la concentration est supérieure à 0,3 mg/L pendant toute l'expérience, alors que cette concentration est atteinte après $\gg 5,0$ L, $> 5,0$ L et 3,8 L, respectivement à 3, 5 et 7 mg/L. Par conséquent, le volume traité à la valeur limite de concentration est plus élevé à faible concentration en bore.

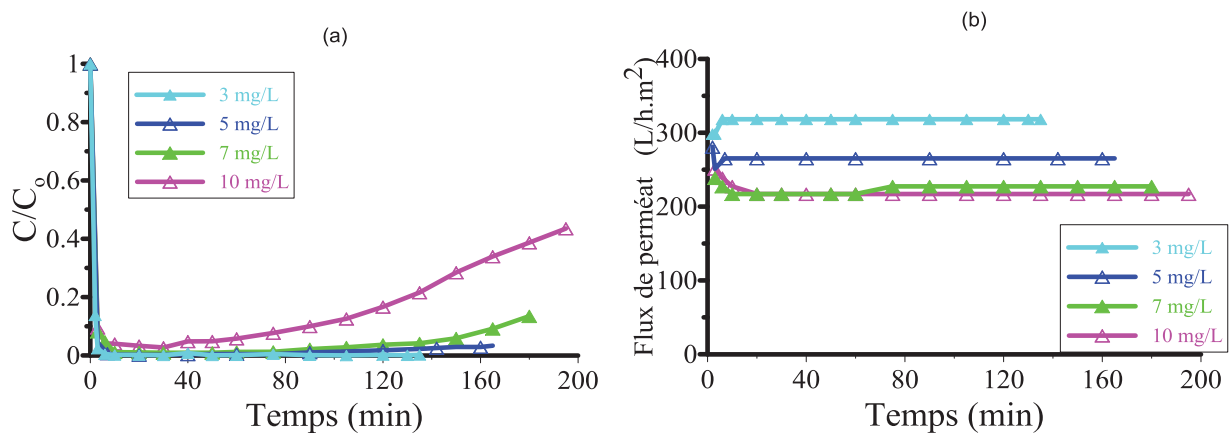


Figure 3-12 Effet de la concentration initiale en bore sur la variation de concentration et flux de perméat au cours du temps, dose de résine 3.33 g/L, PTM= 1 bar, diamètre des pores de la membrane = 0.1 μm .

Pour les différentes concentrations en bore, le flux de perméat a atteint une valeur stable après quelques minutes, ce qui suggère un faible colmatage interne de la membrane. De plus, le flux de perméat diminue lorsque la concentration en bore augmente. Cela pourrait s'expliquer, comme mentionné précédemment, par la formation d'une couche de gâteau à la surface de la membrane pendant la microfiltration tangentielle. A une concentration en bore plus élevée de la solution d'alimentation, la résine devient plus saturée, ce qui peut conduire à un changement dans des propriétés de la couche de gâteau et à abaisser le flux de perméat.

3.3.4 Effet de la pression transmembranaire

L'effet de la pression transmembranaire a été étudié pour les pressions de 1, 2 et 3 bar. L'évolution de la concentration en bore dans le perméat et du flux de perméat est représentée respectivement sur les Figure 3-13 a et b. A 1, 2 et 3 bar, la concentration de 0,3 mg/L a été atteinte pour des volumes de perméat de 3,5, 3,2 et 2,25 L, respectivement (Tableau 3-3). Ceci suggère qu'une pression transmembranaire élevée (conduisant à un flux de perméat élevé) ne convient pas pour le procédé hybride de sorption/microfiltration. En effet, la solution de bore est introduite dans le réacteur au même débit que le débit de perméat. A débit élevé, le temps de séjour dans le réacteur devient insuffisant pour l'élimination du bore par la résine échangeuse d'ions, ce qui conduit à un volume inférieur traité à la valeur limite de concentration.

La Figure 3-13b montre l'effet de la pression transmembranaire sur la variation du flux de perméat en fonction du temps. Aux différentes pressions, le flux de perméat atteint un régime stationnaire après quelques minutes. Comme mentionné ci-dessus, le colmatage de la membrane interne est relativement faible. Comme prévu, le flux de perméat augmente avec la pression, de 265 $L/h.m^2$ à 1 bar et 597 $L/h.m^2$ à 3 bar. Un flux de perméat élevé est préférable, car il diminue le temps de traitement.

Cependant, comme mentionné ci-dessus, il peut être associé à une diminution du volume traité à la valeur limite de concentration.

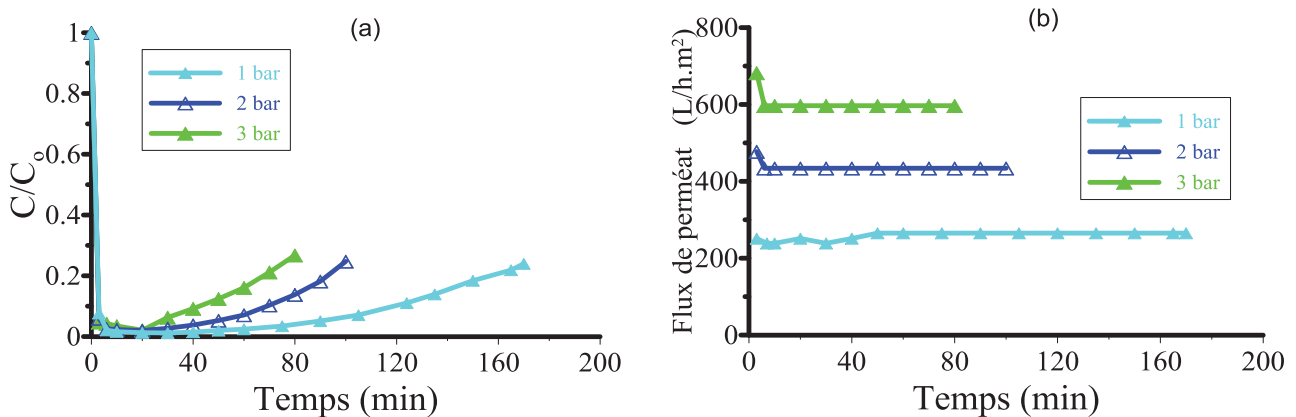


Figure 3-13 Effet de la pression transmembranaire sur la variation de concentration et flux de perméat au cours du temps, $C_0 = 5$ mg/L, diamètre des pores de la membrane = $0,1 \mu m$, dose de résine $2,33$ g/L.

3.3.5 Effet de la taille des pores de la membrane

Afin de comprendre l'effet de la taille des pores de la membrane, une membrane de microfiltration ayant une taille de pore de $0,45 \mu m$ a été testée et les résultats ont été comparés à ceux obtenus avec la membrane de taille de pore de $0,1 \mu m$. L'évolution de la concentration en bore et du flux de perméat en fonction du temps est représentée respectivement sur les Figure 3-14a et b. Pour les membranes de taille de pores de $0,1 \mu m$ et $0,45 \mu m$, la concentration de $0,3$ mg/L a été atteinte après un volume traité de $3,5$ et $2,6$ L de perméat, respectivement (Tableau 3-3). La diminution du volume traité à la valeur limite de $0,3$ mg/L pour la membrane de taille de pores de $0,45 \mu m$ peut être due au faible temps de séjour dans le réacteur, car le flux de perméat est beaucoup plus élevé pour cette membrane (Figure 3-14b). Cet effet est similaire à l'influence de la pression transmembranaire, où une pression transmembranaire plus élevée a conduit à un volume traité plus faible à la valeur limite de $0,3$ mg/L.

La comparaison entre les deux membranes a également été effectuée à une dose de résine plus élevée ($3,33$ g/L au lieu de $2,33$ g/L). La variation de la concentration en bore et du flux de perméat en fonction du temps sont représentées respectivement sur les Figure 3-15a et b. A cette dose de résine, la concentration en bore dans le perméat n'a pas augmenté suffisamment pour percevoir un effet de la taille des pores de la membrane. Pour les deux membranes, la concentration de $0,3$ mg/L a été atteinte après $> 5,0$ L de perméat (Tableau 3-3). Ceci confirme l'effet de la dose de résine, où le volume traité à la valeur limite de $0,3$ mg/L s'est avéré augmenter avec une augmentation de la dose de résine.

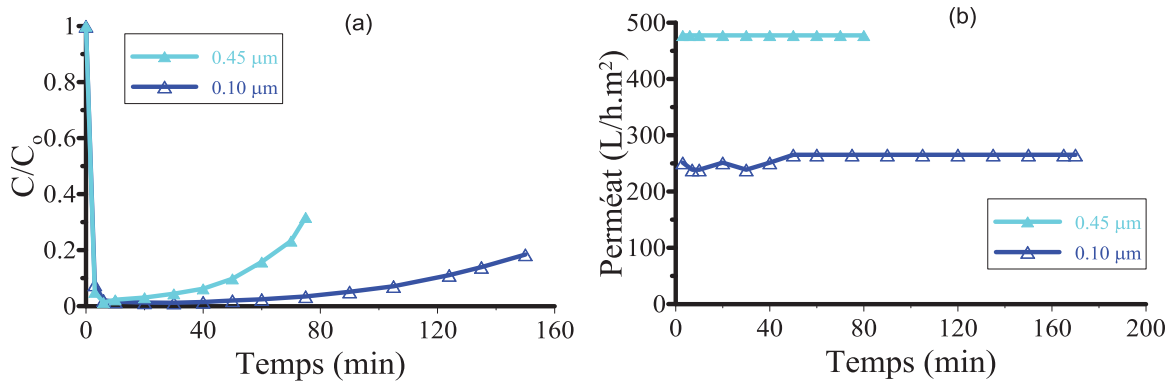


Figure 3-14 Effet de la taille des pores de la membrane à dose de résine 2,33 g/L sur la variation de concentration et flux de perméat au cours du temps, $C_0=5$ mg/L, PTM= 1 bar.

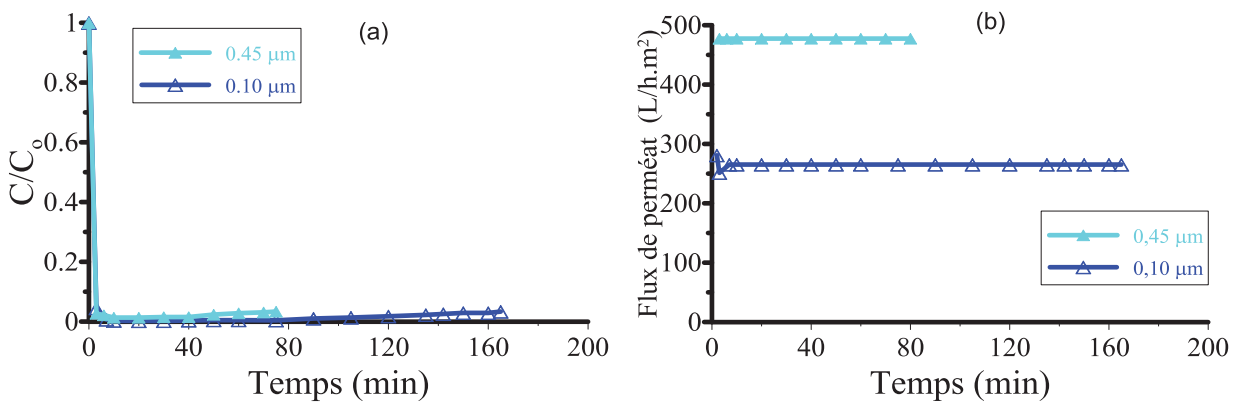


Figure 3-15 : Effet de la taille des pores de la membrane à dose de résine 3,33 g/L sur la variation de concentration et flux de perméat au cours du temps, $C_0=5$ mg/L, PTM= 1 bar.

3.3.6 Régénération du système hybride (résines + membrane)

En raison du prix élevé des résines échangeuses d'ions, leur régénération est une étape indispensable dans le traitement de l'eau. En général, le procédé de régénération consiste en deux étapes principales, l'élimination du bore de la résine à l'aide d'acide (HCl), puis l'activation des résines avec une solution basique (NaOH) [11]. Par exemple, Darwish et al. [8] ont utilisé la résine échangeuse d'ions pendant 5 cycles de sorption-régénération et ont montré que la résine était efficacement réutilisée même si elle avait été préalablement broyée par broyage mécanique.

Dans cette étude, nous utilisons le fait que des régénérations similaires (eau, acide, eau, base, eau) sont choisies à la fois pour la résine échangeuse d'ions et la membrane. Par conséquent, la résine et la membrane ont été régénérées simultanément dans le dispositif expérimental représenté sur la Figure 2-4.

Les Figure 3-16 a, b et c présentent la sorption du bore par la résine échangeuse d'ions dans le procédé hybride, avant et après la régénération avec des solutions de HCl et de NaOH à différents vo-

lumes. Une première sorption de solution de bore a été effectuée, suivie d'une régénération, et enfin une nouvelle sorption de solution de bore. La concentration de bore dans le perméat a été mesurée avant et après la régénération pour des volumes décroissants d'acide et de base, soit $V = 1 \text{ L}$, $0,5 \text{ L}$ et $0,2 \text{ L}$. Des volumes plus élevés et des concentrations plus élevées d'acide et de base ont également été testés, mais une élimination beaucoup plus faible du bore a été obtenue après régénération, ce qui suggère que ces fortes quantités d'acide et de base pourraient entraîner la détérioration des résines.

Comme le montre la Figure 3-16, la régénération a été efficace à la fois pour $V_1 = 1 \text{ L}$ et $0,5 \text{ L}$, alors que la capacité de la résine échangeuse d'ions a été trouvée plus faible à des volumes de $0,2 \text{ L}$ d'acide et de base. Nous avons donc choisi le volume de $0,5 \text{ L}$ d'acide et de base car le plus faible pour régénérer efficacement la résine. De plus, nous avons vérifié que le flux de perméat est le même avant et après la régénération.

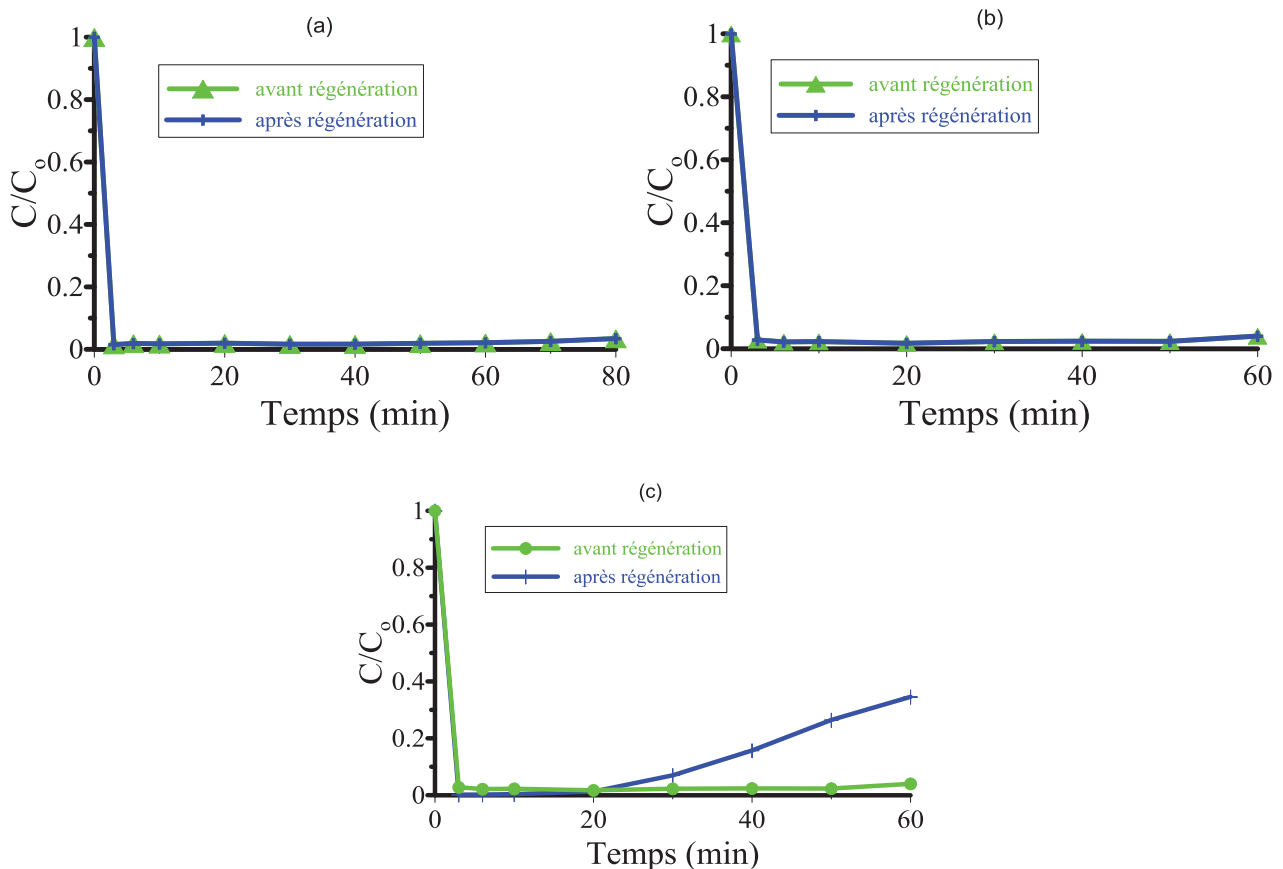


Figure 3-16 Effet des volumes d'acide et de base (V_1) et de l'eau (V_2)

utilisés pour la régénération sur la variation de concentration en bore dans le perméat, (a) $V_1 = 1 \text{ L}$, $V_2 = 3 \text{ L}$, (b) $V_1 = 0,5 \text{ L}$, $V_2 = 2 \text{ L}$, (c) $V_1 = 0,2 \text{ L}$, $V_2 = 1 \text{ L}$. Les autres conditions de régénération sont spécifiées dans le chapitre Matériels et Méthodes. Pour la sorption du bore: $C_0 = 5 \text{ mg/L}$, $PTM = 1 \text{ bar}$, diamètre des pores de la membrane = $0,1 \mu\text{m}$, dose de résine $3,33 \text{ g/L}$.

De plus, la régénération a été vérifiée être efficace lorsque la résine a atteint la saturation (Figure 3-17). Pour cela, une expérience a été conduite en faisant passer 25 L de solution de bore, jusqu'à ce que la concentration de bore dans le perméat soit égale à sa concentration initiale de 5 mg/L. La régénération a alors été effectuée et une nouvelle expérience d'élimination du bore a été conduite. Le flux de perméat et la concentration de bore dans le perméat ont été trouvés très similaires avant et après régénération. Ceci suggère que le protocole de régénération, en particulier les volumes d'acide et de base ($V = 0,5$ L), pourrait être utilisé pour le traitement de volumes d'eau plus importants.

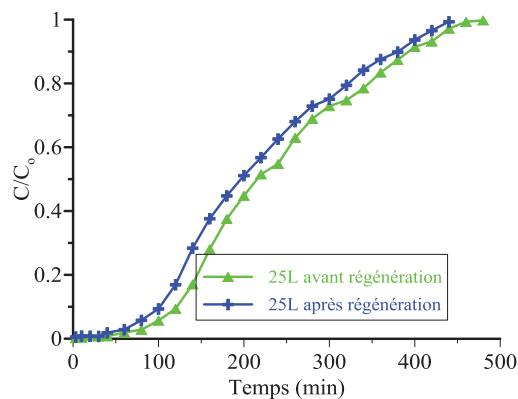


Figure 3-17 Régénération après saturation complète de la résine par 25 L de solution de bore, effet sur la variation de concentration en bore dans le perméat, pour la sorption du bore: $C_0 = 5$ mg/L, PTM = 1 bar, diamètre des pores de la membrane = $0,1 \mu\text{m}$, dose de résine 3,33 g/L.

Dans une dernière étude, le cycle de sorption-régénération a été réalisé 3 fois (Figure 3-18). Pour cela, la sorption et la régénération ont été effectuées dans des conditions identiques, et le flux de perméat et la concentration de bore ont été mesurés après chaque cycle. Les résultats ont montré que la concentration en bore est la même avant et après régénération pour les 3 cycles, avec peu de différence du flux de perméat. Ainsi, les résultats obtenus ont prouvé que la résine et la membrane peuvent être efficacement réutilisées.

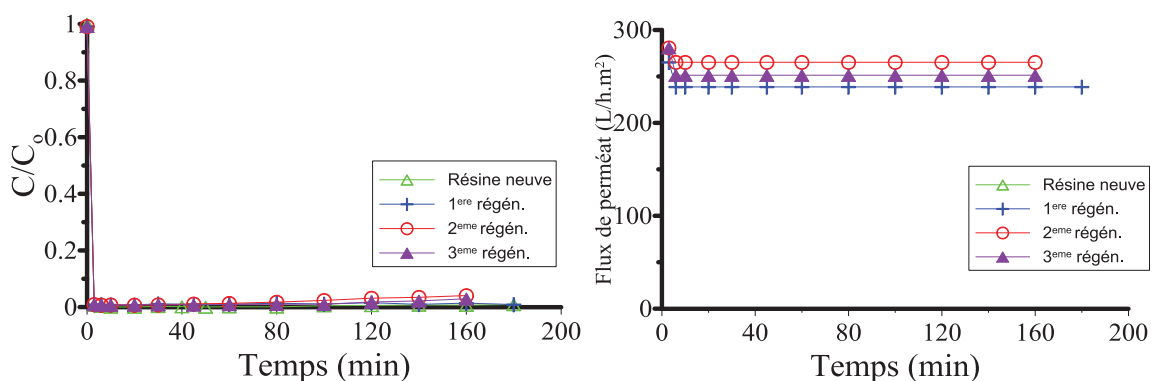


Figure 3-18 : Régénération après 3 cycles, effet sur la variation de concentration en bore dans le perméat $C_0 = 5$ mg/L, PTM = 1 bar, diamètre des pores de la membrane = $0,1 \mu\text{m}$, dose de résine 3,33 g/L.

Dose de résine (g/L)	Concentration en bore (mg/L)	Pression transmembranaire (bar)	Taille des pores de la membrane (μm)	Limite en bore (mg/L)	Temps de traitement (min)	Volume d'eau traité au perçage (L)	Volume d'eau traité au perçage L/g résine
1	5	1	0,1	0,3	-	-	-
1,66	5	1	0,1	0,3	-	-	-
2,33	5	1	0,1	0,3	105	3,5	0,5
3,33	5	1	0,1	0,3	>150	>5,0	>0,5
2,33	5	1	0,1	1	150	5,0	0,7
2,33	5	1	0,1	2,4	>150	>>5,0	>>0,7
3,33	3	1	0,1	0,3	>>130	>>5,0	>>0,5
3,33	7	1	0,1	0,3	135	3,8	0,4
3,33	10	1	0,1	0,3	-	-	-
2,33	5	2	0,1	0,3	60	3,2	0,45
2,33	5	3	0,1	0,3	30	2,25	0,3
3,33	5	1	0,45	0,3	>75	>5,0	>0,5
2,33	5	1	0,45	0,3	40	2,6	0,4

Tableau 3-3: Résumé des paramètres utilisés et résultats obtenus

3.3.7 Conclusion

Dans cette partie, il a été montré qu'un procédé hybride de résine échangeuse d'ions et microfiltration était efficace pour éliminer le bore à une concentration inférieure à 0,3 mg/L sans ajouter de résine fraîche dans le procédé. Plusieurs paramètres ont été étudiés pour comprendre le procédé en termes d'élimination du bore et de flux de perméat (C_0 , PTM, dose de résines, etc.). Une pression transmembranaire plus élevée a conduit à un volume traité plus faible à la valeur limite de 0,3 mg/L. Aussi, le volume traité à la valeur limite de concentration est plus élevé à faible concentration en bore. De plus, une augmentation de la dose de résine conduit à une augmentation du volume traité à la valeur limite 0,3 mg/L ; cependant, cet effet doit être évalué pour de plus grands volumes d'eau. Par ailleurs, la résine échangeuse d'ions et la membrane ont été efficacement régénérées et réutilisées pour des quantités optimales de HCl et NaOH. Les résultats ont montré que la concentration en bore est la même avant et après régénération pour les 3 cycles avec peu de différence en termes de flux de perméat. Les résultats obtenus ont prouvé que la résine et la membrane peuvent être efficacement réutilisées.

3.4 Elimination du bore par sorption en colonne

3.4.1 Introduction

L'utilisation de résines de petite taille est essentielle pour la technique hybride échange d'ions/microfiltration. En batch, l'effet de la taille de la résine sur l'élimination du bore est également crucial. En effet, Kabay et al. [36] ont comparé l'isotherme d'adsorption et la cinétique des résines broyées et originales Diaion CRB02 et Dowex XUS 43594.00. La taille de la résine broyée était comprise entre 45 et 75 μm et la résine non broyée entre 355 et 500 μm . La cinétique de la résine broyée a été trouvée beaucoup plus rapide que la résine non broyée, ce résultat s'expliquant par l'augmentation de la surface spécifique. De plus, Darwish et al. [8] ont étudié l'effet de la taille de la résine dans un batch. L'élimination du bore de l'eau avec des fractions de résine Amberlite IRA743 de différentes tailles de particules de 1-45, 150-180 et 500-700 μm a été étudiée. Les pourcentages de l'élimination du bore de l'eau après 2 h ont atteint respectivement 75,4, 48,2 et 15,0% pour les fractions de résine avec des tailles de particules de 1-45, 150-180 et 500-700 μm , respectivement. Bien qu'un tel effet crucial ait été observé en batch, l'effet de la taille de la résine reste peu étudié dans une colonne ou dans le procédé hybride.

Dans cette section, nous avons testé les différentes résines échangeuses d'ions permettant d'éliminer le bore : Amberlite IRA743, Plurolite S108 et Diaion CRB05. Tout d'abord, nous avons étudié les courbes de perçage (« breakthrough curves »), en particulier l'influence du type et de la

taille des résines, puis nous avons comparé les deux procédés : sorption en colonne et système hybride sorption/microfiltration.

3.4.2 Influence de la taille de particule de résines

Les courbes de perçage représentent la fraction C/C_0 de la concentration en bore en fonction du temps ou de BV (mL solution/mL de résine), avec C la concentration en bore dans l'effluent à l'instant t , et C_0 la concentration de la solution d'alimentation. La forme de la courbe de perçage est très importante pour évaluer l'efficacité d'une colonne de sorbant (par exemple [92]). Le volume d'eau traitée lorsque le bore commence à sortir dans l'effluent est également un paramètre important. Les résultats obtenus dans les expériences en colonne sont résumés dans le Tableau 3-4 . Ces données comprennent le volume traité (lorsque la concentration de 0,3 mg/L est atteinte à la sortie de la colonne), divisé par le volume de résine ou par la masse de résine.

Les courbes de perçage sont tracées pour les trois résines échangeuses d'ions Amberlite IRA743, Purolite S108 et Diaion CRB05, respectivement, sur les Figure 3-19 a, b et c. Trois populations ont été obtenues par tamisage de la résine Amberlite IRA743: $< 500 \mu\text{m}$, $500\text{-}600 \mu\text{m}$ et $> 600 \mu\text{m}$. La Figure 3-19a montre que la courbe de perçage de la résine originale est identique à celle obtenue avec la résine de taille intermédiaire ($500\text{-}600 \mu\text{m}$). Pour la résine $< 500 \mu\text{m}$, le temps de perçage est retardé, avec un volume de 400 BV et la courbe de perçage est plus raide. Au contraire, pour la résine $> 600 \mu\text{m}$, le temps de perçage est plus court (150 BV).

Avec la résine Purolite S108, deux populations ont été obtenues ($< 500 \mu\text{m}$ et $> 500 \mu\text{m}$). Le temps de perçage se produit plus tard et la courbe de perçage est plus raide pour la résine $< 500 \mu\text{m}$, alors que pour la résine $> 500 \mu\text{m}$, le perçage se produit plus tôt et la courbe est élargie par rapport à la résine d'origine (Figure 3-19b). Le volume traité est de 370 BV lorsque $C = 0,3 \text{ mg/L}$ pour les particules $< 500 \mu\text{m}$.

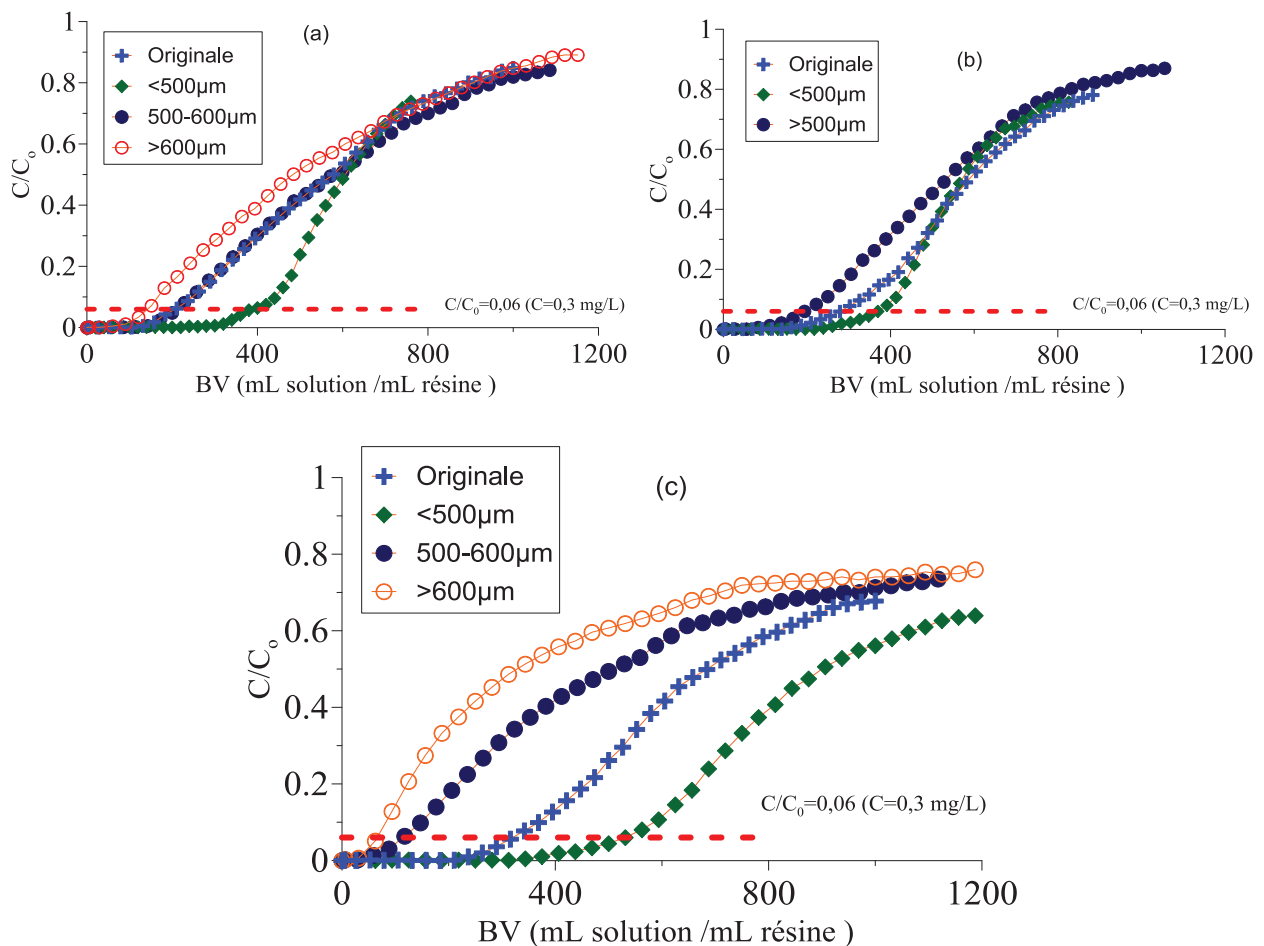


Figure 3-19: Effet de la taille des résines sur les courbes de perçage en colonne : a) Amberlite IRA743, b) Purolite S108, c) Diaion CRB05

Pour les trois populations de résine Diaion CBR05, un effet semblable a été observé (Figure 3-19c). Le perçage se produit plus tard pour les particules $< 500 \mu\text{m}$, par rapport à la résine d'origine, alors que le perçage avec des particules de $500\text{-}600 \mu\text{m}$ et $> 600 \mu\text{m}$ se produit plus tôt. Le volume traité à concentration en bore de $0,3 \text{ mg/L}$ est de 530 BV pour la résine $< 500 \mu\text{m}$.

Par conséquent, pour les trois résines étudiées, les particules de plus petite taille ($< 500 \mu\text{m}$) ont permis de traiter des volumes plus élevés lorsque la concentration de $0,3 \text{ mg/L}$ est atteinte.

3.4.3 Influence du type de résine sur la sorption en colonne

Les courbes de perçage obtenues avec les trois résines originales sont représentées sur la Figure 3-20a. De petites différences ont été observées, en particulier, le perçage se produit un peu plus tôt pour l'Amberlite IRA743. Le BV (mL solution / mL résine) à $C = 0,3 \text{ mg/L}$ est de 210 , 280 et 315 BV pour les résines Amberlite IRA743, Purolite S108 et Diaion CRB05, respectivement. Les courbes de perçage obtenues avec les résines Amberlite IRA 743 et Purolite S108 sont semblables à volume d'eau traitée plus élevé, tandis que celle obtenue avec la résine Diaion CRB05 est aplatie.

Par conséquent, dans les conditions expérimentales utilisées, la résine Diaion CRB05 a donné des performances légèrement meilleures que les deux autres résines. Aris et al. 2011 [51] ont observé un comportement similaire de trois résines commerciales: Amberlite IRA743, Purolite S108 et XU 43594.00, le début de sortie du bore dans l'eau traitée se produisant à des BVs très proches.

Pour les trois résines de diamètre de particules ($< 500 \mu\text{m}$), les courbes de perçage ont été comparées sur la Figure 3-20b. Les courbes de perçage observées avec la résine Amberlite IRA743 et Purolite S108 sont très similaires tandis que celle obtenue avec la résine Diaion CRB05 est retardée et élargie. Un volume d'eau traité BV à $C = 0,3 \text{ mg/L}$ est obtenu à 400, 370 et 530 BV pour les résines Amberlite IRA743, Purolite S108 et Diaion CRB05, respectivement. À cette taille, la résine Diaion CRB05 semble plus efficace que les deux autres résines en termes de volume traité. Cela peut être dû à la population de plus petite taille (environ $200\text{-}300 \mu\text{m}$) de la résine Diaion qui n'est pas présente pour les deux autres résines (Figure 3-1a). Cependant, le volume traité/masse de résine est plus élevé pour la résine Amberlite IRA743 que pour la résine Diaion CRB05 (1 L/g au lieu de $0,85 \text{ L/g}$) (Tableau 3-2). Ceci est dû à la différence entre le volume de résine/g, qui est égal à 5 mL et $3,2 \text{ mL}$ pour 2 g de résines Amberlite $< 500 \mu\text{m}$ et Diaion CRB05 $< 500 \mu\text{m}$, respectivement.

Les courbes de perçage des résines $500 - 600 \mu\text{m}$ sont tracées sur la Figure 3-20c. Seules deux populations ont été obtenues par tamisage pour la résine Purolite S108, de sorte que la résine $> 500 \mu\text{m}$ a été utilisée pour cette comparaison. Les courbes de perçage obtenues avec les trois résines sont semblables, bien que de petites différences aient été observées entre les résines Diaion CRB05 et les deux autres résines. En effet, le perçage se produit un peu plus tôt et la courbe est aplatie à BV élevé. La concentration $C = 0,3 \text{ mg/L}$ a été atteinte à 170, 195 et 200 BV pour les résines Diaion CRB05, Purolite S108 et Amberlite IRA743, respectivement. Bien que les tailles de particules des résines soient très proches, nous avons observé de petites différences dans les courbes de perçage, ce qui suggère que la taille n'est pas le seul paramètre qui affecte la sorption mais aussi la chimie de la résine. En effet, la chimie des trois résines commerciales est similaire mais des différences sont également suggérées, par exemple par leurs différentes valeurs de volume massique ou de surface BET.

Pour les résines $> 600 \mu\text{m}$, les courbes de perçage de l'Amberlite IRA743 et Diaion CRB05 sont présentées sur la Figure 3-20. Une différence a été observée: le perçage se produit plus tôt et la courbe de perçage est aplatie à BV élevé pour la résine Diaion CRB05. En effet, la concentration de $C = 0,3 \text{ mg/L}$ a été atteinte à 60 et 150 BV pour les résines Diaion CRB05 et Amberlite IRA743, respectivement. Cela pourrait être dû à la plus grande taille de cette population de résine Diaion

CRB05, qui présente une valeur d_{90} de 900 μm , au lieu de 800 μm pour la résine Amberlite IRA743.

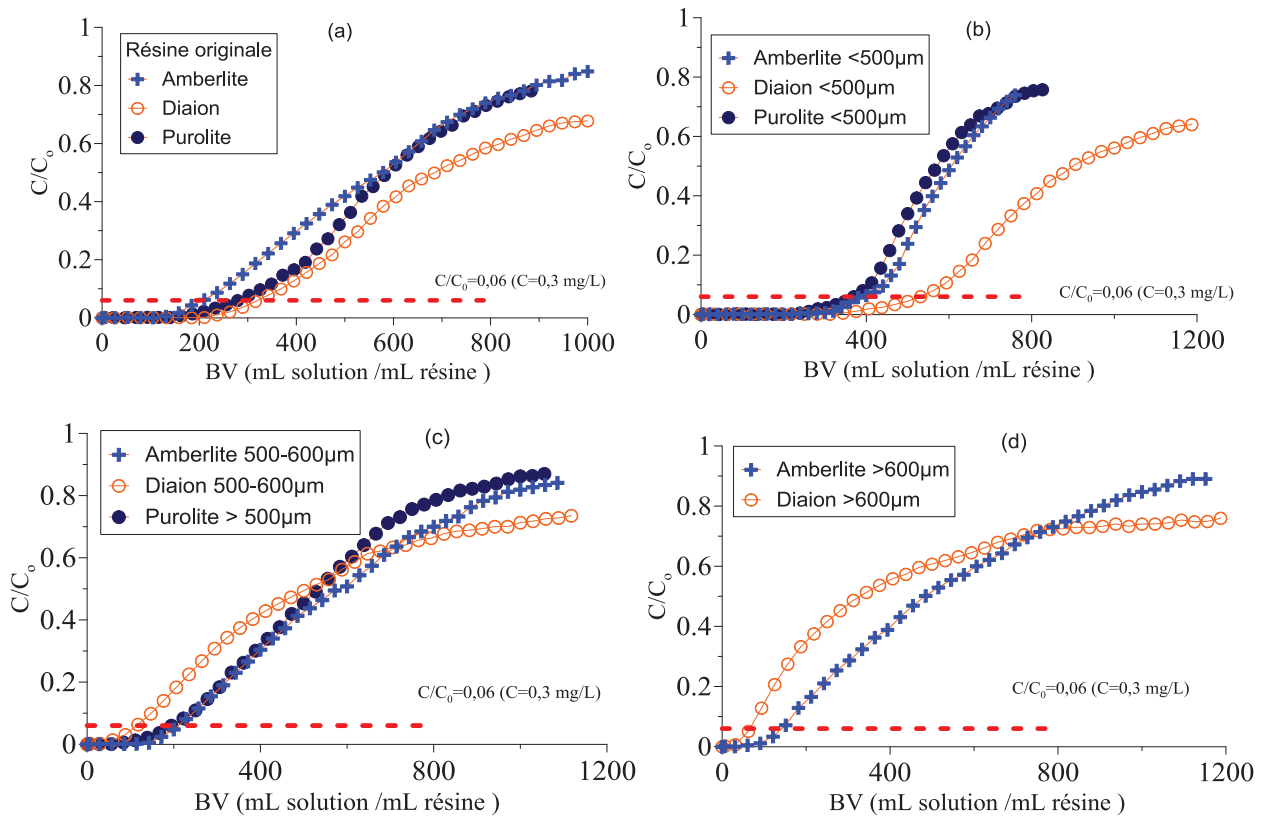


Figure 3-20: Effet du type de résine dans une colonne sur les courbes de perçage

- (a) avec des résines d'origine; (b) des résines ayant une taille de particule $< 500 \mu\text{m}$; (c) des résines avec une taille de particule 500-600 μm ; (d) résines à granulométrie $> 600 \mu\text{m}$

Résines	Volume résine pour 2 g (mL)	Concentration en bore (mg/L)	Volume traité /Volume résine (BV)	Temps de perçage (min)	Volume traité (L)	Volume traité (L)/ g résine
Amberlite IRA743 Originale	3,8	0,31	210	400	0,8	0,4
Amberlite IRA743 < 500 µm	5	0,32	400	1000	2	1
Amberlite IRA743 500-600 µm	3,5	0,24	200	350	0,7	0,35
Amberlite IRA743 > 600 µm	3,3	0,35	150	250	0,5	0,25
Purolite S108 Originale	4,3	0,30	280	600	1,2	0,6
Purolite S108 <500 µm	4,6	0,30	370	850	1,7	0,85
Purolite S108 >500 µm	3,6	0,30	195	350	0,7	0,35
Diaion CRB05 Originale	3,3	0,30	315	600	1,2	0,6
Diaion CRB05 <500 µm	3,2	0,30	530	850	1,7	0,85
Diaion CRB05 500-600 µm	3,4	0,32	170	200	0,4	0,2
Diaion CRB05 >600 µm	3,1	0,25	60	100	0,2	0,1

Tableau 3-4 : Elimination du bore avec différentes résines échangeuses d'ions dans une colonne

3.4.4 Comparaison de la sorption en colonne et dans le système hybride

Dans cette section, une comparaison entre les deux procédés est réalisée. La Figure 3-21 présente les courbes de perçage obtenues avec le procédé hybride de sorption/microfiltration et la colonne. Les conditions expérimentales et les résultats sont résumés dans le Tableau 3-5. La résine Amberlite IRA743 a été utilisée afin de réaliser cette comparaison.

L'expérience en colonne a été faite avec les particules de résine $< 500 \mu\text{m}$, qui ont donné la meilleure courbe de perçage. Pour le système hybride, la résine utilisée a des particules de diamètre 40-60 μm . Les autres paramètres (taille des pores de la membrane, pression transmembranaire, etc.) ont été choisis d'après la section précédente, car ils ont permis d'obtenir une courbe de perçage optimale.

Sur la Figure 3-21a, nous pouvons constater que des courbes de perçage similaires ont été obtenues avec la colonne et le système hybride. En utilisant le procédé hybride de sorption/microfiltration, la courbe de perçage augmente progressivement après un certain temps, de façon similaire à la courbe de perçage obtenue avec une colonne. La concentration de 0,3 mg/L a été atteinte après 297,5 et 400 BV, avec le système hybride et la colonne, respectivement. Le perçage se produit donc légèrement tôt avec le système hybride.

En outre, le débit obtenu avec le système hybride (42 mL/min) est environ 20 fois plus élevé que celui utilisé dans la colonne (2 mL/min) (Tableau 3-5). En effet, le procédé hybride a permis d'utiliser une résine avec une taille de particules proche de 40-60 μm ce qui ne serait pas possible dans une colonne en raison de la perte de charge élevée. La sorption est alors beaucoup plus rapide et le perméat exempt de bore est obtenu à un débit élevé.

Comme indiqué dans le Tableau 3-5, un volume d'eau plus élevé a été traité pendant un temps plus court avec le procédé hybride. Lorsque le volume de perçage a été divisé par la masse de résine (au lieu du volume de résine), les deux courbes de perçage ont été de nouveau semblables (Figure 3-21b). La concentration de 0,3 mg/L a été atteinte après 685,7 et 1000 mL de solution/g de résine, avec le système hybride et la colonne, respectivement.

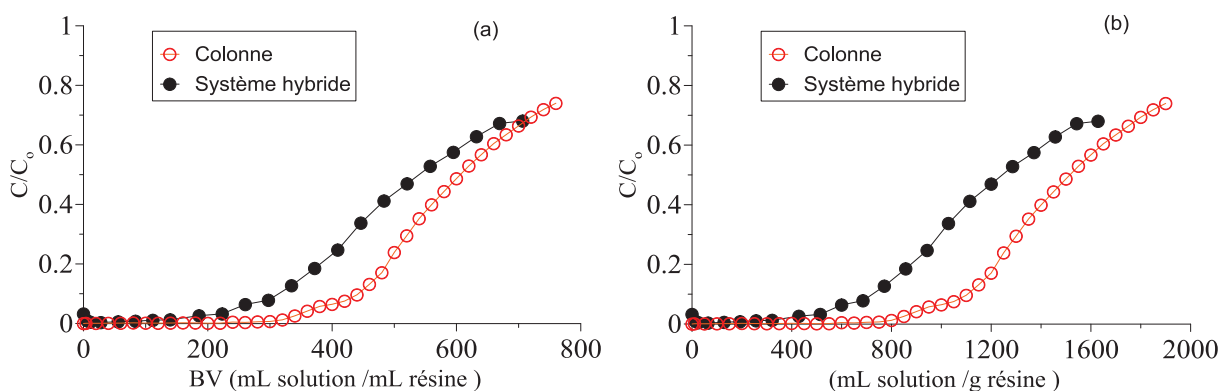


Figure 3-21 : Comparaison de l'élimination du bore dans la colonne et dans le système hybride de sorption/microfiltration. Les conditions expérimentales sont données dans le Tableau 3-5 (a) courbes de perçage par rapport au volume de lit (mL solution / mL de résine); (b) par rapport au volume traité (mL) divisé par la masse de résine (g)

	Conditions expérimentales	Résultats
Procédé hybride	10 g Amberlite IRA743 (40-60 μm) Volume traité de la solution de bore = 15 L, $C_0=5 \text{ mg/L}$ $V (10 \text{ g})= 23,05 \text{ mL}$ Membrane 0,1 μm Pression transmembranaire PTM = 1 bar $Q= 42,8 \text{ mL/min}$	- Temps nécessaire pour le traitement de 15 L=6,5 h - $C=0,32 \text{ mg/L}$ à $t= 160 \text{ min}$ (BV=297)
Colonne	2 g Amberlite IRA743 (< 500 μm) Volume traité de la solution de bore = 3,8 L, $C_0=5 \text{ mg/L}$ $V (2 \text{ g})=5 \text{ mL}$ Pression=0,09 Mpa (0,9 bar) $Q= 2 \text{ mL/min}$	- Temps nécessaire pour le traitement de 3,8 L =31,6 h - $C=0,32 \text{ mg/L}$ à $t=1000 \text{ min}$ (BV=400)

Tableau 3-5 : Conditions expérimentales et résultats de la comparaison entre le procédé hybride et la sorption en colonne

3.4.5 Conclusion

Dans cette section, nous avons étudié l'élimination du bore par sorption sur trois types de résine commerciale, tamisée et broyée (Amberlite IRA743, Plurolite S108 et Diaion CRB05). Les courbes de perçage ont été déterminées pour étudier l'influence du type et de la taille des résines sur l'efficacité de la colonne. Les résines tamisées avec un diamètre de particule inférieur à 500 μm présentent une cinétique plus rapide que les autres résines, tandis que les courbes de perçage obtenues en colonne sont retardées et ont une forme plus raide par rapport aux résines d'origine. Par ailleurs, les trois résines de diamètre de particules < 500 μm ont permis de traiter des volumes plus élevés lorsque la concentration de 0,3 mg/L est atteinte. Ceci suggère qu'une résine de plus petite taille avec une distribution de taille étroite pourrait être une alternative intéressante aux résines échangeuses d'ions commerciales pour l'élimination du bore. Toutefois, de telles résines devraient avoir un coût de production supérieur. Par ailleurs, les courbes de perçage obtenues avec la colonne et le procédé hybride échange d'ions/microfiltration ont été comparées pour la résine Amberlite IRA743. Des courbes de perçage similaires ont été obtenues, alors que le débit de traitement avec le procédé hybride est beaucoup plus rapide. Ces résultats soutiennent l'idée que la technique hybride échange d'ions/microfiltration pourrait être une alternative possible aux colonnes classiques.

3.5 Élimination du bore contenu dans l'eau de mer par le procédé hybride sorption/microfiltration

3.5.1 Introduction

Le traitement de l'eau de mer par osmose inverse nécessite notamment l'élimination du sel, du bore, ainsi que des particules en suspension, des colloïdes, des cellules picophytoplanctoniques, des cellules bactériennes, des virus et des micro-organismes pathogènes. Le prétraitement de l'eau de mer par ultrafiltration ou microfiltration est une alternative appropriée aux prétraitements chimiques conventionnels (par exemple [93]). Les membranes d'ultrafiltration et microfiltration réduisent l'encrassement des membranes osmose inverse. De plus, le prétraitement par ultrafiltration ou microfiltration nécessite généralement moins d'ajout de produits chimiques que les prétraitements conventionnels et beaucoup moins d'espace. Ils sont moins sensibles aux fluctuations de la qualité de l'eau d'alimentation et fournissent au pilote d'osmose inverse une qualité d'eau supérieure pour un fonctionnement à long terme. Dans l'ensemble, les prétraitements membranaires sont capables d'augmenter la durée de vie de la membrane d'osmose inverse et peuvent ainsi conduire à des réductions globales des coûts [66]. En ce sens, le procédé hybride de sorption/microfiltration devrait également être capable d'éliminer les particules en suspension, les matériaux colloïdaux, les cellules bactériennes, les cellules picophytoplanctoniques, les virus et les micro-organismes pathogènes.

Dans cette partie, nous présentons les résultats obtenus sur l'élimination du bore de l'eau de mer en utilisant les résines d'échangeuses d'ions et la microfiltration sans addition continue de résine. Trois résines fines ont été testées, obtenues par broyage et tamisage sur tamis de 40 et 60 μm des résines commerciales (Amberlite IRA743, Diaion CRB05 et Purolite S108). Leurs caractéristiques sont indiquées dans la section 2.1. Les résines ont été testées en batch pour obtenir leur cinétique de sorption en bore et dans le système hybride sorption / microfiltration pour obtenir les courbes de perçage et le flux de filtration. Les conditions opératoires choisies sont 3,33 g/L de résine et une membrane de taille de pore de 0,1 μm . Par ailleurs, le perméat obtenu par osmose inverse a été traité avec le système hybride sorption/microfiltration et la résine Amberlite IRA743. Une attention particulière a été portée à l'élimination des cellules bactériennes, des cellules picophytoplanctoniques et du sel.

3.5.2 Cinétique de sorption du bore de l'eau de mer

Les cinétiques de sorption du bore pour les trois résines broyées et tamisées sont montrées sur la Figure 3-22, où C est la concentration en bore en solution et C_0 la concentration initiale en bore dans l'eau de mer. Une faible différence a été observée entre les trois résines: l'élimination du bore est légèrement plus rapide pour la résine Diaion CRB05 que pour les résines Purolite S108 et l'Amber-

lite IRA743. La concentration en bore de 0,3 mg/L a été atteinte après 1, 3 et 15 min pour les résines Diaion CRB05, Purolite S108 et Amberlite IRA743, respectivement. Des résultats différents ont été observés lors de l'utilisation de la solution modèle en bore (section 3.2.1). En effet, la résine Diaion CRB05 a présenté une cinétique plus lente que les deux autres résines. Cette différence de comportement entre eau de mer et eau modèle peut être dûe à la présence d'autres ions que l'ion borate dans l'eau de mer.

Par ailleurs, la Figure 3-22 montre une comparaison des cinétiques obtenues avec l'eau de mer et la solution modèle de bore pour la résine Amberlite IRA 743. De nouveau, une différence est obtenue entre les deux cinétiques, ce qui suggère que les ions autres que borate interviennent dans la fixation du bore sur la résine échangeuse d'ions.

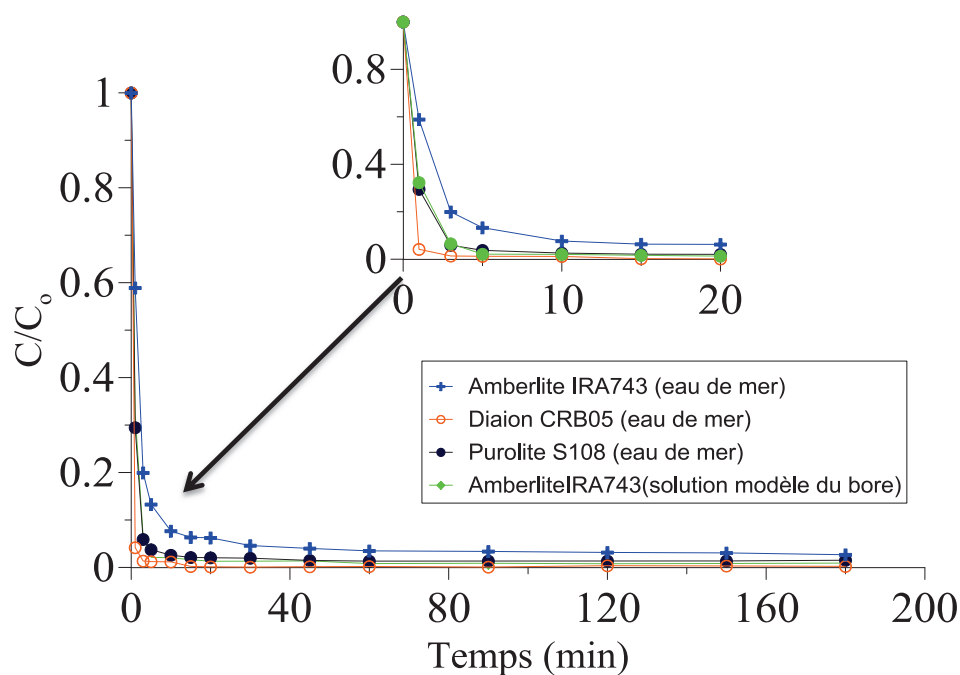


Figure 3-22: Cinétiques de sorption en bore pour les trois résines broyées et tamisées avec l'eau de mer. Comparaison avec une solution modèle en bore pour la résine Amberlite IRA 743

3.5.3 Elimination du bore par le système hybride sorption/microfiltration

Les trois résines ont été testées dans le procédé hybride pour l'élimination du bore de l'eau de mer. La Figure 3-23 présente les courbes de perçage pour les trois résines. Comme dans le système batch, l'élimination du bore a été très rapide et la concentration de 0,3 mg /L a été atteinte après 2,9, 2,9 et 3 min, avec les résines Amberlite IRA743, Diaion CRB05 et Purolite S108, respectivement. Par ailleurs, pour un volume final traité de 4,8 L ($t = 225$ min), la concentration en bore a été inférieure

à 0,1 mg/L. Les trois résines ont donné des résultats similaires, bien que le bore ait commencé à apparaître dans le perméat plus tôt pour la résine Amberlite IRA743. L'élimination du bore a également été effectuée à partir d'une solution de bore modèle en utilisant le système hybride et la résine Amberlite IRA743 (Figure 3-23). Les courbes de perçage obtenues avec l'eau de mer et la solution de bore synthétique sont similaires.

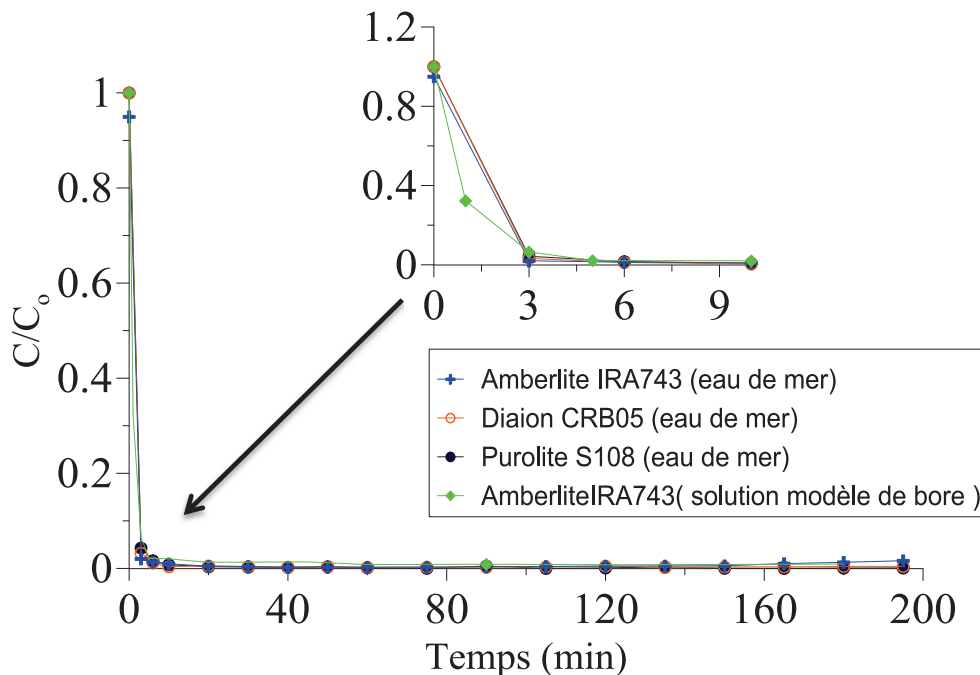


Figure 3-23 : Elimination du bore par sorption/microfiltration de l'eau de mer pour les trois résines broyées et tamisées. Comparaison avec une solution modèle en bore pour la résine Amberlite IRA 743

D'autres paramètres ont été mesurés dans le perméat pendant le traitement de l'eau de mer : le pH, le COT, la conductivité et les concentrations en cellules bactériennes et picophytoplanctoniques. Ces données, par rapport au temps de traitement, sont indiquées dans le Tableau 3-6. Le pH des échantillons de perméat est dans la gamme 8,1-8,4, et ces valeurs sont similaires au pH initial de l'eau de mer (8,1). En outre, la conductivité des échantillons de perméat est comprise entre 48,9 et 49,6 mS / cm, ce qui est proche de la conductivité initiale de l'eau de mer (49,4 mS / cm). Ceci confirme que les sels n'ont pas été retenus par la membrane de microfiltration de 0,1 μm , qui a une taille de pore beaucoup plus grande que la taille des ions, ni par la résine sélective au bore. Le COT de l'eau de mer est initialement de 11,4 mg/L. Le COT du perméat augmente pendant les 20 premières minutes de traitement ce qui pourrait être éventuellement expliqué par le relargage de matière organique par la suspension de résine. La valeur du COT du perméat se stabilise ensuite autour de 4 - 6 mg/L, montrant que le procédé hybride permet d'éliminer plus de 50% de la matière organique présente dans l'eau de mer initiale.

Les cellules bactériennes et picophytoplanctoniques, dont la taille est comprise entre 0,1 et quelques microns, sont une source de colmatage des membranes lors du traitement de l'eau de mer [89]. La concentration en cellules bactériennes à une valeur initiale de $13,07 \times 10^5$ cellules/mL puis a diminué après 1 h de traitement pour être inférieure à $0,02 \times 10^5$ cellules/mL. Les cellules picophytoplanctoniques, dont la concentration initiale est voisine de 56 événements/ μL , n'ont pas été détectées après les premières minutes de traitement. Par conséquent, la membrane de microfiltration du procédé hybride de sorption/microfiltration permet d'éliminer les espèces de taille importante, comme les cellules bactériennes et picophytoplanctoniques, qui peuvent provoquer un « biocolmatage ». Cette technique joue donc un rôle identique à celui d'un prétraitement par microfiltration avant l'osmose inverse, afin d'éliminer certains solutés de taille importante et les particules présentes (par exemple [66, 93, 94]).

La variation du flux de perméat en fonction de temps est illustrée sur la Figure 3-24. Le flux a diminué au cours des 20 premières minutes puis est resté constant jusqu'à la fin de l'expérience (225 min), pour un volume traité de 4,8 L. Comme mentionné dans la section 3.3.3, la diminution initiale peut correspondre à la formation d'une couche de gâteau de résines à la surface de la membrane. Le flux stable obtenu pendant l'expérience suggère qu'il y a peu de colmatage interne de la membrane, ce qui s'explique par la grande taille de la résine (environ 40-60 μm) par rapport à la taille des pores de la membrane (0,1 μm). Ce résultat suggère également que les grandes espèces présentes dans l'eau de mer (comme les cellules bactériennes et picophytoplanctoniques) ne provoquent pas de colmatage interne détectable. Toutefois, le volume d'eau de mer traité étant relativement faible (5,1 L après 195 min), un volume plus important doit être étudié.

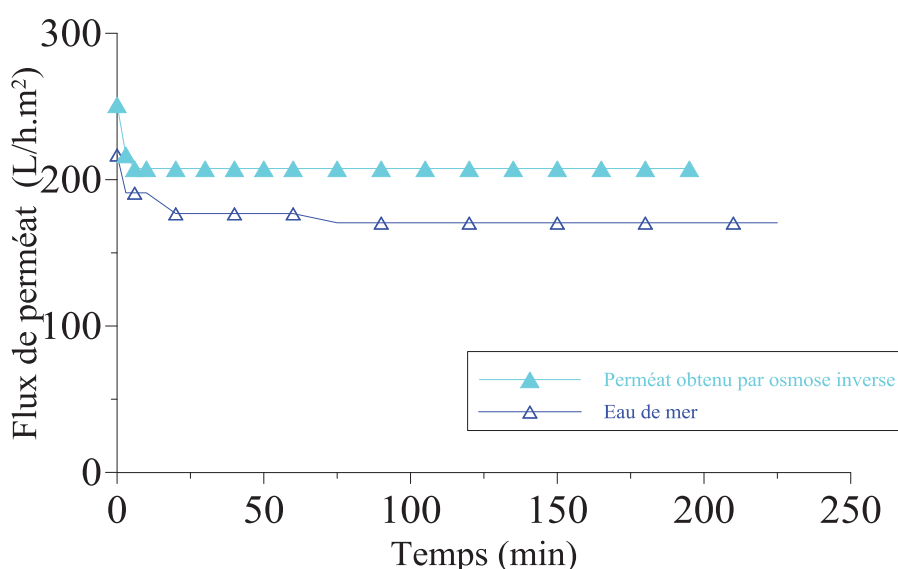


Figure 3-24 : Comparaison des flux de filtration obtenus avec le système hybride pour l'eau de mer et le perméat obtenu par osmose inverse

Temps (min)	[bore] (mg/L)	COT (mg/L)	Conductivité (mS/cm)	pH	[cellule bactérienne] (cellules/mL) ×10 ⁵	[picophytoplancton] (évènements/μL)	Flux (L/h.m ²)
0	5,020	11,4	49,4	8,1	13,07	56	217
3	0,123		49,2	8,3			191
6	0,049	19,9	49,2	8,4	0,25	0	191
10	0,005		49,2	8,4			191
20	0,002	37,7	49,6	8,4	0,02	0	177
40	0,004	12,1	49,3	8,3	0,13	0	177
60	0,009	3,8	48,9	8,3	0,02	0	177
90	0,006	5,3	48,9	8,3	0,01	0	171
120	0,007	4,8	49,0	8,2	0,01	0	171
150	0,004	6,0	49,1	8,2	0,02	0	171
180	0,003	4,4	49,1	8,1	0,01	0	171
210	0,048		49,3	8,1			171
225	0,060	6,5	49,2	8,1	0,01	0	171

Tableau 3-6 : Traitement de l'eau de mer par le procédé hybride de sorption/ microfiltration: Variation des paramètres en fonction du temps

3.5.4 Osmose inverse

Afin d'effectuer un traitement par procédé hybride, le perméat a été obtenu par osmose inverse de l'eau de mer. L'évolution pendant l'osmose inverse de la concentration en bore, du pH, de la conductivité, du COT, des concentrations en cellules bactériennes et picophytoplanctoniques, du flux de perméat est présentée dans le Tableau 3-7. La concentration en bore a diminué pendant 40 min de traitement (5,08 à 0,86 mg/L, élimination de 83%) puis augmenté progressivement (1,32 mg/L, élimination de 74%) après 4 h. Cette élimination est du même ordre de grandeur que celle rapportée précédemment pour une membrane similaire AD GE (80% [Farhat et al. 2013]). L'augmentation de la concentration en bore après 1 h de traitement peut suggérer qu'une plus grande surface de membrane est nécessaire.

Le pH du perméat obtenu par osmose inverse a diminué de 8,0 pour l'eau de mer initiale, à 6,7 après 1h30, puis a augmenté pour atteindre 7,3. La conductivité des échantillons de perméat a également diminué progressivement: de 53,4 mS/cm à 4,1 mS/cm (92% de diminution) avant d'augmenter jusqu'à 5,1 mS/cm (diminution globale de 90%) après 4 h. Avec des membranes similaires AD GE, Farhat et al. [2013] ont obtenu un rejet de sel plus élevé (98,7%), ce qui suggère que nos conditions expérimentales devront être améliorées.

Le COT a également été mesuré dans le perméat pendant l'osmose inverse: initialement de 20,4 mg/L dans l'eau de mer, il a diminué à 1,3 mg/L (diminution de 93%) après 4 h de traitement par

osmose inverse. La concentration en cellules bactériennes est de $6,3 \times 10^5$ cellules/mL dans l'eau de mer initiale, alors qu'elle diminue entre 0,34 et $0,92 \times 10^5$ cellules/mL, ce qui correspond à une élimination de 85 à 94%. En outre, la concentration des cellules picophytoplanctoniques est initialement de 63 événements/ μ L, alors qu'aucune cellule picophytoplanctonique n'a été détectée dans le perméat (presque 100% d'élimination). Les résultats confirment que l'osmose inverse est capable d'éliminer de grandes espèces telles que les cellules bactériennes et picophytoplanctoniques.

Les dernières données concernent le flux de perméat. Initialement de $4,85 \text{ L/h.m}^2$, il a diminué progressivement à $2,68 \text{ L/h.m}^2$ après 4 h (baisse de 44%). Comme prévu, le flux est très inférieur à celui obtenu avec le procédé hybride de sorption/microfiltration ($2,68$ au lieu de 171 L/h.m^2), ce qui est dû à la taille des pores beaucoup plus petite de la membrane d'osmose inverse. En outre, une diminution continue du flux d'osmose inverse a été observée, ce qui n'est pas le cas avec la membrane de microfiltration, ce qui suggère un colmatage plus important.

Temps (min)	[bore] (mg/L)	COT (mg/L)	Conductivité (mS/cm)	pH	[cellule bactérienne] (cellules /mL) $\times 10^5$	[picophytoplancton] (événements / μ L)	Flux (L/h.m^2)
0	5,083	20,4	53,4	8,0	6,31	63	4,85
3	1,535		13,3	8,1		1	4,68
6	1,234	1,5	9,6	7,8	0,34	0	4,22
10	1,036		7,4	7,9		0	4,08
20	0,923	1,2	5,7	7,6	0,62	0	3,90
40	0,862	0,4	4,5	7,2	0,92	0	3,25
90	0,885	1,4	4,2	6,7	0,63	0	2,76
150	0,991	1,2	4,1	7,1	0,37	0	2,68
210	1,188		4,4	7,3		0	2,68
240	1,324	1,3	5,1	7,3	0,42	0	2,68

Tableau 3-7 : Traitement de l'eau de mer par osmose inverse: Variation des paramètres en fonction du temps

3.5.1 Traitement du perméat obtenu par osmose inverse par le procédé hybride de sorption/microfiltration

Le perméat obtenu par osmose inverse a été traité par le procédé hybride de sorption/microfiltration. Les données relatives à la concentration en bore, au pH, à la conductivité, aux concentrations en cellules bactériennes et picophytoplanctoniques et au flux de perméat en fonction du temps sont données dans le Tableau 3-8.

La concentration en bore dans perméat obtenu par osmose inverse est initialement de $1,73 \text{ mg/L}$, puis diminue rapidement et reste autour de 0 mg/L pendant tout le traitement. Comme la concentration initiale en bore est beaucoup plus faible après osmose inverse, le procédé de sorp-

tion/microfiltration permet de traiter un volume plus important que sans traitement par osmose inverse, avant d'atteindre la concentration limite (par exemple 0,3 mg/L).

En outre, le pH de la solution initiale est de 6,9 et reste dans la gamme 8,1 - 9,0 pendant l'expérience (4 h). La conductivité est presque constante, environ 4,4 mS/cm après 4 h. Comme pour le traitement de l'eau de mer, le procédé hybride de sorption/microfiltration ne retient pas les sels.

La concentration en cellules bactériennes initialement de $0,32 \times 10^5$ cellules/mL a rapidement diminué et est restée inférieure à $0,1 \times 10^5$ cellules/mL pendant 4 h. La concentration en cellules picophytoplancton est initialement de 0 cellules/mL, puis reste inchangée car l'osmose inverse permet d'éliminer toutes les cellules de picophytoplancton au cours du traitement.

Le flux a été d'abord égal à 251 L/h.m^2 , a diminué à 208 L/h.m^2 après les premières minutes, puis est resté constant, ce qui suggère un faible colmatage comme observé pour l'eau de mer non traitée. En outre, le flux est légèrement supérieur à celui obtenu avec de l'eau de mer non traitée (Figure 3-24). Cela suggère qu'une résistance supplémentaire est ajoutée à la couche de gâteau formée à la surface de la membrane par des espèces comme les cellules bactériennes et picophytoplanctoniques.

Ainsi, le procédé complet d'osmose inverse suivi du procédé hybride de sorption hybride/microfiltration sans addition de résine a permis d'éliminer le bore de l'eau de mer, et des espèces comme les cellules bactériennes et picophytoplanctoniques.

Temps (min)	[bore] (mg/L)	Conductivité (mS/cm)	pH	[cellule bactérienne] (cellules/mL) $\times 10^5$	[phytoplancton] (événements / μ L)	Flux (L/h.m ²)
0	1,735	4,7	6,9	0,32	0	251
3	0,041	4,4	8,5		0	217
6	0,007	4,4	8,9	0,03	0	208
10	0,002	4,4	9,1		0	208
20	0,000	4,4	9,0	0,02	0	208
40	0,000	4,4	8,9	0,02	0	208
60	0,001	4,4	8,8	0,02	0	208
90	0,001	4,4	8,6	0,08	0	208
120	0,000	4,4	8,3	0,07	0	208
150	0,001	4,4	8,2	0,02	0	208
180	0,000	4,4	8,3	0,09	0	208
195	0,001	4,4	8,1	0,02	0	208

Tableau 3-8 : Traitement du perméat obtenu par osmose inverse par le procédé hybride de sorption/microfiltration:
Variation des paramètres en fonction du temps

3.5.5 Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié l'élimination du bore de l'eau de mer en utilisant l'osmose inverse puis le procédé hybride de sorption/microfiltration sans addition continue de résine. Tout d'abord, trois résines broyées et tamisées à 40 et 60 μm ont été testées et se sont révélées efficaces pour l'élimination du bore. Le procédé hybride a également montré qu'il est efficace pour éliminer les cellules bactériennes et picophytoplanctoniques. Ainsi, le procédé complet d'osmose inverse suivi de sorption/ microfiltration sans addition continue de résine a permis l'élimination du bore, la diminution de la concentration en sel et l'élimination des cellules bactériennes et picophytoplanctoniques. Dans une usine de dessalement, la membrane de microfiltration pourrait également servir de prétraitement avant l'osmose inverse, le procédé complet impliquant la microfiltration, l'osmose inverse, le procédé hybride de sorption/microfiltration, avec des membranes de microfiltration similaires utilisées avant et après l'osmose inverse.

3.6 Modélisation

Cette partie est consacrée à la modélisation des procédés d'adsorption étudiés à savoir le système hybride et la colonne à lit fixe. Une étude préliminaire sur l'isotherme d'adsorption a été menée, elle permettra de choisir le modèle d'isotherme adéquat permettant de décrire à l'équilibre le comportement de notre système. Ensuite nous avons procédé au calcul de la constante de transfert de matière dans la couche limite entourant la particule de résine dans le cas où cela s'avérerait nécessaire par identification puis à la diffusivité effective du bore dans les différents types de résines étudiées.

Dans la figure suivante, nous présentons un organigramme de la méthodologie qui a été utilisée dans la modélisation des procédés.

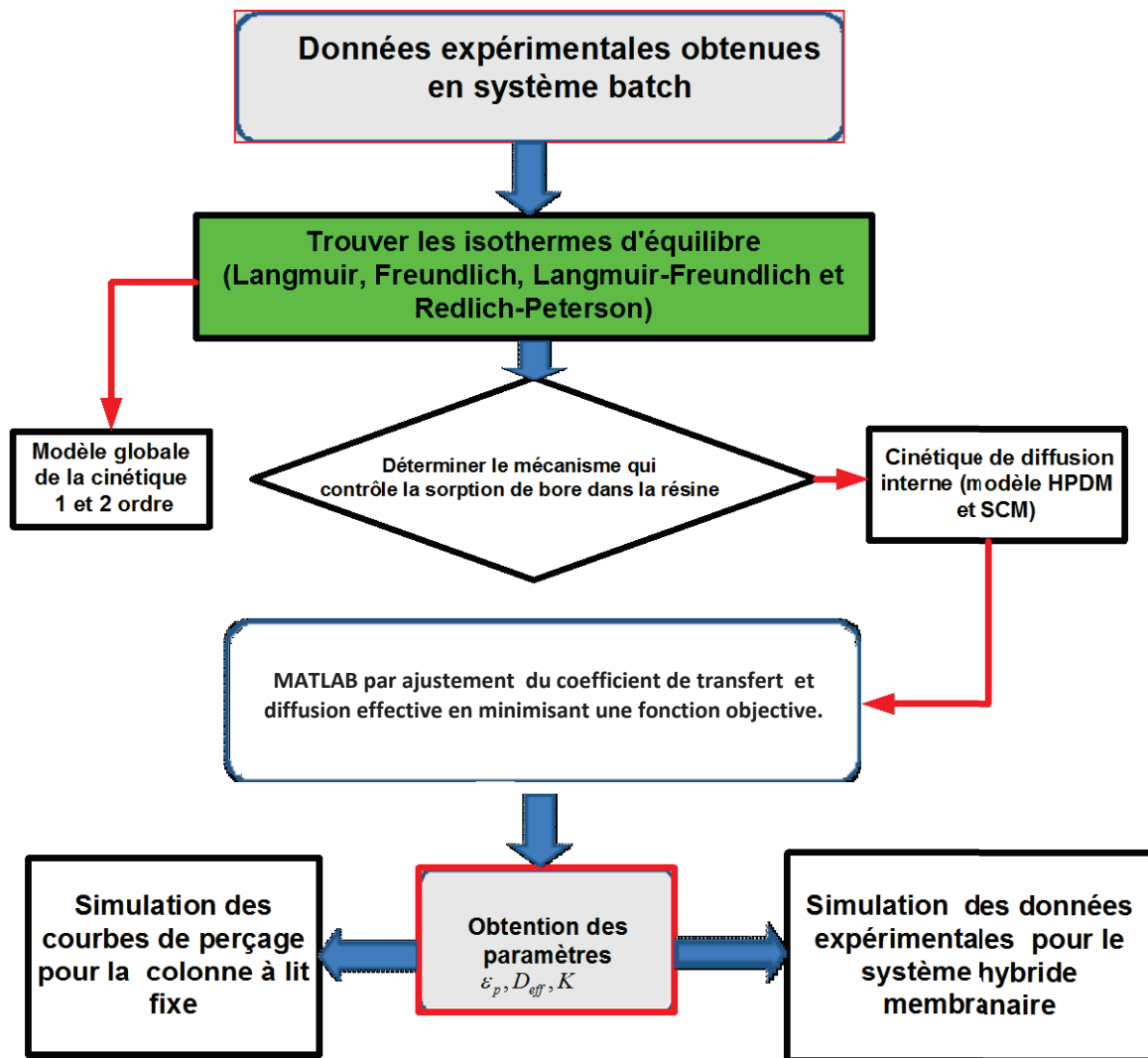


Figure 3-25. Organigramme général pour la modélisation des procédés.

MATLAB par ajustement du coefficient de transfert et diffusion effective en minimisant une fonction objective.

3.6.1 Modélisation du système batch (Réacteur discontinu)

Le bilan de matière sur le bore dans un système discontinu comme celui représenté sur la Figure 3-26 ci-dessous est établi dans le but de sélectionner le meilleur modèle cinétique, de déterminer le coefficient de transfert de matière et la diffusivité effective du bore dans la particule solide de résine. Les hypothèses liées à l'établissement de ce bilan sont les suivantes :

- mélange réactionnel supposé homogène
- réacteur en fonctionnement isotherme
- volume du mélange réactionnel supposé constant

- le réacteur fonctionne en régime transitoire ou dynamique.

Sur la base de ces hypothèses, la relation donnant l'évolution de la concentration de bore dans le fluide réactionnel est décrite par l'équation 3-1.

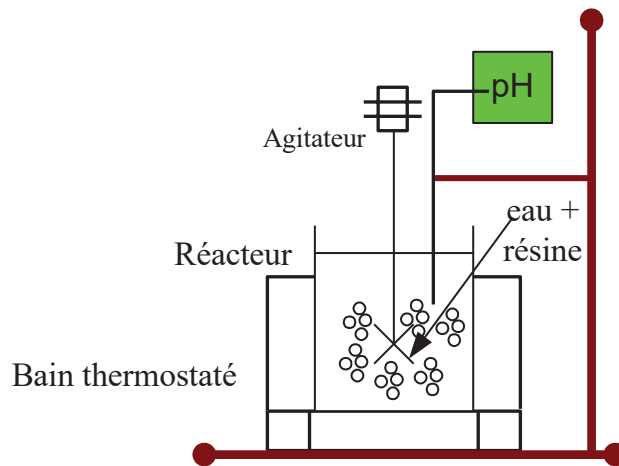


Figure 3-26 : Système batch (Réacteur discontinu)

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{m}{V} \frac{d\bar{q}}{dt} \quad (3-1)$$

$$\text{avec } \bar{q} = \frac{3}{R^3} \int_0^R r^2 q(r,t) dr \quad (3-2)$$

\bar{q} la quantité moyenne du bore adsorbé sur la résine, cette dernière est une donnée qui dépend de la cinétique de sorption du bore sur la résine utilisée.

3.6.2 Modélisation du système hybride membranaire

Le principal avantage du système hybride membrane-sorption est la possibilité d'utiliser de fines particules de sorbant contrairement au lit fixe. Ainsi, la surface spécifique est très élevée, la sorption du sorbant (bore) est plus élevée et une meilleure cinétique est attendue. Nous supposons que la membrane retient toutes particules de résine à sa surface. En raison du débit de recirculation élevé dans le procédé, la formation de couche de solide à la surface de la membrane est limitée. La résine circule librement dans la solution et est parfaitement mélangée. Cette région comprend le réservoir de circulation, ainsi que le volume du compartiment interne de la membrane et des tuyaux. Les expériences ont été menées en compensant le débit de perméat membranaire avec le débit d'alimenta-

tion du réservoir ($Q_i = Q_p$), le volume du réservoir reste donc constant. Sur cette base, le comportement dynamique du bore dans le système hybride réacteur/membrane MF peut être représenté par le bilan de matière suivant (Figure 3-27):

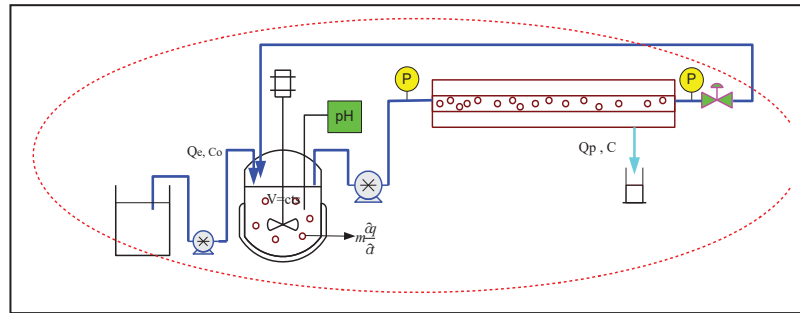


Figure 3-27 : Système hybride membranaire

$$V \frac{dC}{dt} = Q_i (C_o - C) - m \frac{d\bar{q}}{dt} \quad (3-3)$$

Où C la concentration de bore dans le réacteur en (mg/L) est supposée identique à celle du perméat, C_0 la concentration d'alimentation du bore (mg/L), Q_e est le débit d'alimentation, V le volume du du mélange réactionnel. La quantité moyenne \bar{q} de bore adsorbé sur la particule de résine dépend du modèle cinétique choisi par optimisation dans le réacteur discontinu.

3.6.3 Modélisation des courbes de perçage dans la colonne

De nombreux modèles théoriques ou empiriques ont été développés dans la littérature pour représenter les données des courbes de perçage de sorption dans des colonnes continues à lit fixe. Ces équations décrivant le bilan de matière du bore en phase liquide dans la colonne de sorption peuvent être représentées en régime dynamique par une équation différentielle sur la base de la représentation schématique de la Figure 3-28 reprise ici (Ruthven [95], Yang [96]) définissant le volume de contrôle.

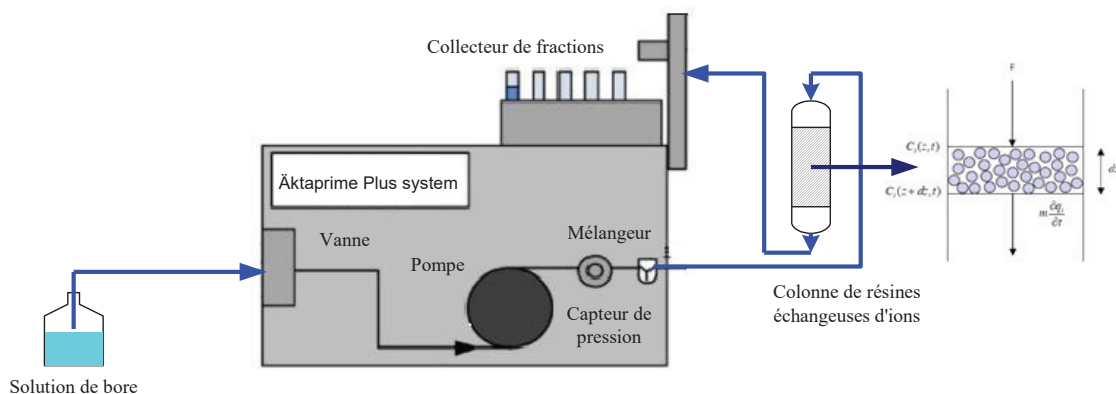


Figure 3-28 : Système colonne

Les hypothèses menant à l'établissement de ce bilan sont les suivantes :

- Colonne isotherme en écoulement piston,
- l'isotherme d'adsorption représentée par le modèle Langmuir,
- la vitesse du fluide supposée constante sur toutes les sections droites de colonne,
- dispersion axiale dans le fluide négligeable

Bilan de matière sur la colonne :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -u \frac{\partial C}{\partial z} - \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \rho_p \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \quad (3-4)$$

$C(z,t)$ est la concentration de bore dans la phase fluide de la colonne en mg/L. Les conditions initiales appliquées sont :

$$C(z,0) = 0 \text{ et } q(z,0) = 0$$

Les conditions aux limites s'écrivent : $C(0,t) = C_0$

\bar{q} est la concentration moyenne de bore dans la phase solide (mg/g), z la position axiale le long de la longueur du lit, u la vitesse intergranulaire du fluide dans le lit, ε est la fraction de vide du lit.

Ce modèle a été utilisé pour évaluer les résultats des tests de sorption du bore sur la colonne en lit fixe.

3.6.1 Résultat et discussion sur la modélisation

3.6.1.1 Isothermes

Les données expérimentales ont été analysées en les ajustant aux différents modèles d'isothermes précédemment mentionnés en section 1.12. Cette étape est très importante pour trouver le modèle approprié qui peut être utilisé pour la conception du procédé. Dans ce travail, les isothermes d'équilibre de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich et Redlich-Peterson ont été utilisées pour décrire la relation entre la quantité adsorbée et sa concentration à l'équilibre. Le choix du meilleur modèle se fera sur la base de la fonction objective (SSE) suivante.

$$SSE = \sum_{k=1}^m (y - y_e)_k^2 \quad (3-5)$$

où m est le nombre de données expérimentales, y les données prédites et y_e les données expérimentales. Les paramètres des différentes isothermes ont été déterminés par optimisation en minimisant la fonction objective définie par l'équation 3-5.

L'isotherme d'adsorption du bore sur l'Amberlite IRA743 pour la taille de particules 40-60 μm en système batch est représentée sur la Figure 3-29. Les isothermes de Langmuir, Langmuir-Freundlich et Redlich-Peterson présentent une capacité maximale de sorption en accord avec les résultats expérimentaux. La différence entre ces trois modèles n'est pas statistiquement significative même si la fonction objective SSE calculée de l'isotherme de Langmuir-Freundlich est inférieure aux deux autres. En fait, cette différence est du même ordre de grandeur que les erreurs aléatoires affectant les données expérimentales. L'isotherme de Freundlich donne une sorption de bore plus élevée dans la résine en comparaison avec les données prédites des autres isothermes. Les valeurs des différents paramètres isothermes obtenus par la régression non linéaire sont résumées dans le Tableau 3-9.

De ces études sur l'isotherme d'adsorption pour les différentes résines, nous pouvons conclure que bien qu'il y ait une petite différence dans la somme de l'erreur quadratique, l'adsorption du bore prédite par les modèles Langmuir, Langmuir-Freundlich était très similaire à celle prédite par l'isotherme de Redlich-Peterson. Dans la suite de nos études, nous conserverons l'isotherme de Langmuir pour sa simplicité de mise en œuvre. Les valeurs calculées des constantes des différentes isothermes sont résumées sur le Tableau 3-9.

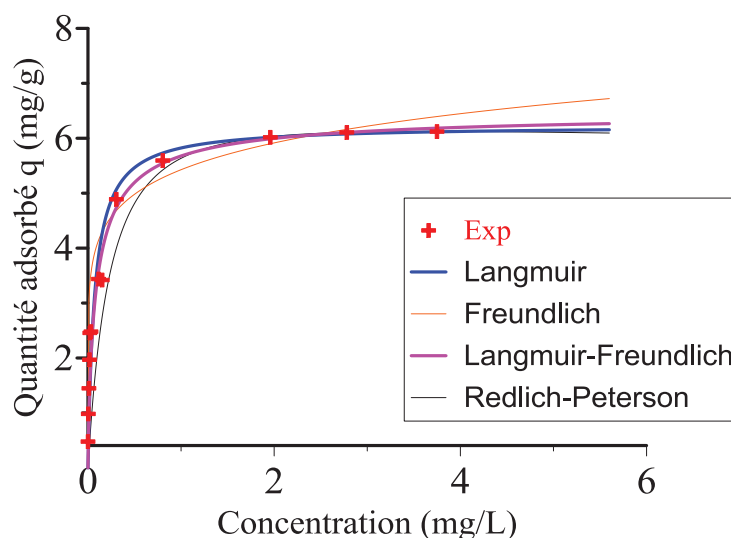
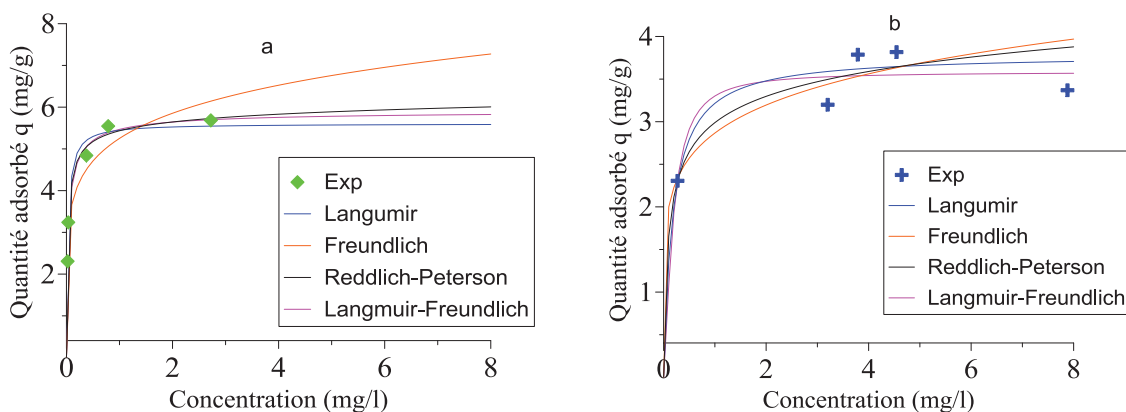


Figure 3-29 Isothermes d'équilibre de bore : Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich et Redlich-Peterson sur l'Amberlite IRA743 (40-60 μm).

Paramètres	Langmuir	Freundlich	Langmuir-Freundlich	Redlich-Peterson
qs (mg/g)	6,23	---	6,34	---
K_L (L/mg)	14,24	---	---	---
$k_F / ((\text{mg/L})^{-1/n} \text{ mg/g})$	---	5,42	---	---
n (--)	---	8,05	0,96	1,06
b (mg/L) ⁻ⁿ	---	---	9,25	3,87
a (L/mg)	---	---	---	27,45
SSE	0,871	1,32	0,501	0,98

Tableau 3-9 : Paramètres d'équilibre du bore sur Amberlite IRA743 (40-60 μm)

L'isotherme de Langmuir a également été appliquée pour décrire à l'équilibre la sorption du bore sur des données expérimentales provenant de résines d'origine c'est-à-dire celles n'ayant pas subi de tamassage ni de broyage. Sur la Figure 3-30 sont représentées les isothermes d'adsorption du bore pour les trois résines d'origine : Purolite S 108, Amberlite IRA 743 et Diaion CRB 05. Sur les Figures 3-30 a, b et c sont portées les isothermes de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson et Langmuir-Freundlich pour les trois résines respectives Purolite S 108, Amberlite IRA 743 et Diaion CRB 05. Sur la dernière Figure 3-26 d sont représentées uniquement les isothermes de Langmuir des trois résines. Les coefficients de cette isotherme q_s , b obtenus par régression non linéaire sont résumés dans le Tableau 3-10. Cette isotherme servira dans la simulation de nos procédés.



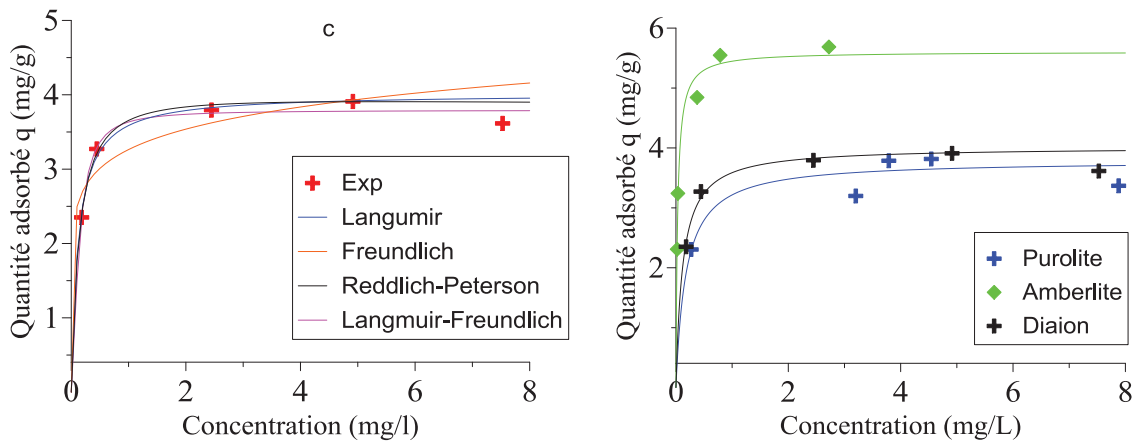


Figure 3-30 : Isothermes d'équilibre du bore sur les résines d'origine non tamisées (a) Amberlite (b) Purolite (c) Diaion (d) trois résines avec le modèle de Langmuir

Parameters	Isotherme de Langmuir		
	Amberlite IRA743 300-720 μm	Purolite S108 300-650 μm	Diaion CRB05 300-920 μm
q_s (mg/g)	5,605	3,789	4,013
K_L (L/mg)	34,500	5,599	8,405
SSE	0,212	0,112	0,110

Tableau 3-10 : Paramètres de l'isotherme de Langmuir du bore pour les résines originales

3.6.1.1 Etude cinétique en système batch

Les données expérimentales ont été traitées graphiquement à partir des modèles HPDM (Homogeneous particle diffusion model) et SCM (Shrinking Core Model) présentés dans le Tableau 1-7 afin de savoir l'étape du mécanisme qui contrôle la sorption de bore dans la résine. Les valeurs X ont été calculées comme le rapport de la quantité adsorbée à un instant donné (q_t) à la quantité à l'équilibre (q_e).

Les cinétiques de sorption du bore sous la forme des équations résumées dans le Tableau 1-7 pour les différents types de résine sont représentées dans le cas d'un modèle SCM sur la Figure 3-31 montre et pour les modèles HPDM sur la Figure 3-32. L'analyse de ces courbes montrent que pour les résines Amberlite, Purolite et Diaion de granulométrie inférieure à 500 μm , la réaction chimique et le contrôle par le transfert externe dans le film peuvent être écartés car leurs courbes représentatives ne donnent pas lieu à une droite. Seul le modèle de la diffusion dans les particules et celui à cœur rétrécissant permettent de décrire de façon satisfaisante les données expérimentales. Pour ces modèles une ligne droite est obtenue. L'adsorption du bore est donc contrôlée par la diffusion à l'intérieur de la particule de résine. La pente des différentes droites peut permettre d'accéder au

coefficient de diffusion effective du bore dans les différentes résines. Ces valeurs sont résumées dans le tableau 3-11.

	Type de Résine	Pente de la droite (min ⁻¹)	Diamètre (μm)	Domaine de variation de <i>D_{eff}</i> (m ² /min)
originaux	Purolite	0,0068	300-650	1,44×10 ⁻¹² -- 1,55×10 ⁻¹¹
	Amberlite	0,0080	300-720	1,64×10 ⁻¹² -- 1,82×10 ⁻¹¹
	Diaon	0,0011	300-920	2,09×10 ⁻¹² -- 2,51×10 ⁻¹²
Taille<500 μm	Purolite	0,0103	300-500	1,14×10 ⁻¹² -- 2,35×10 ⁻¹¹
	Amberlite	0,0109	300-500	1,14×10 ⁻¹² -- 2,48×10 ⁻¹¹
	Diaon	0,0073	300-500	1,14×10 ⁻¹² -- 7,40×10 ⁻¹²

Tableau 3-11 : Regression linéaire du modèle $-\ln(1-X^2)=f(t)$ (HPDM).

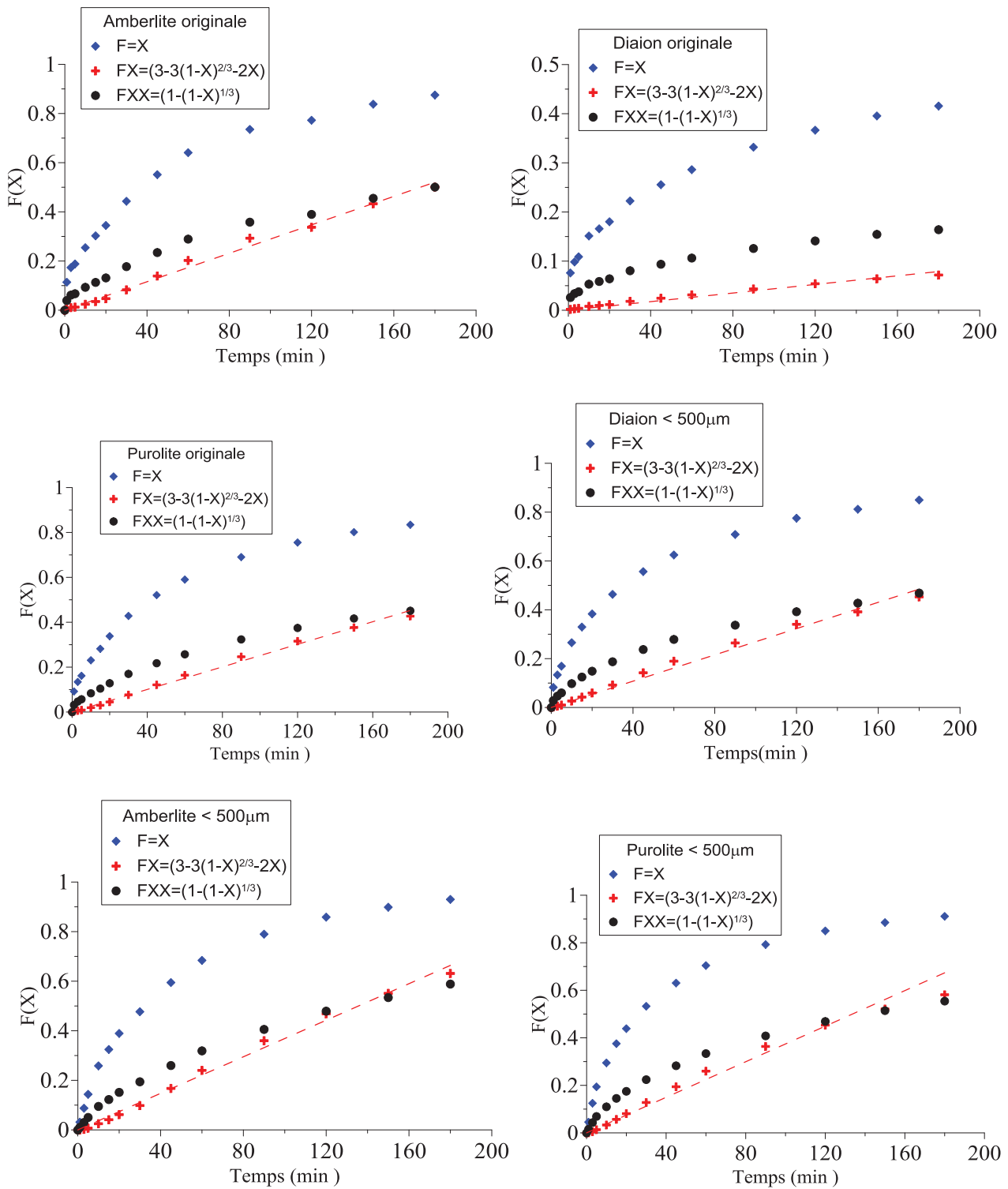


Figure 3-31 : Etude cinétique basée sur le modèle de SCM

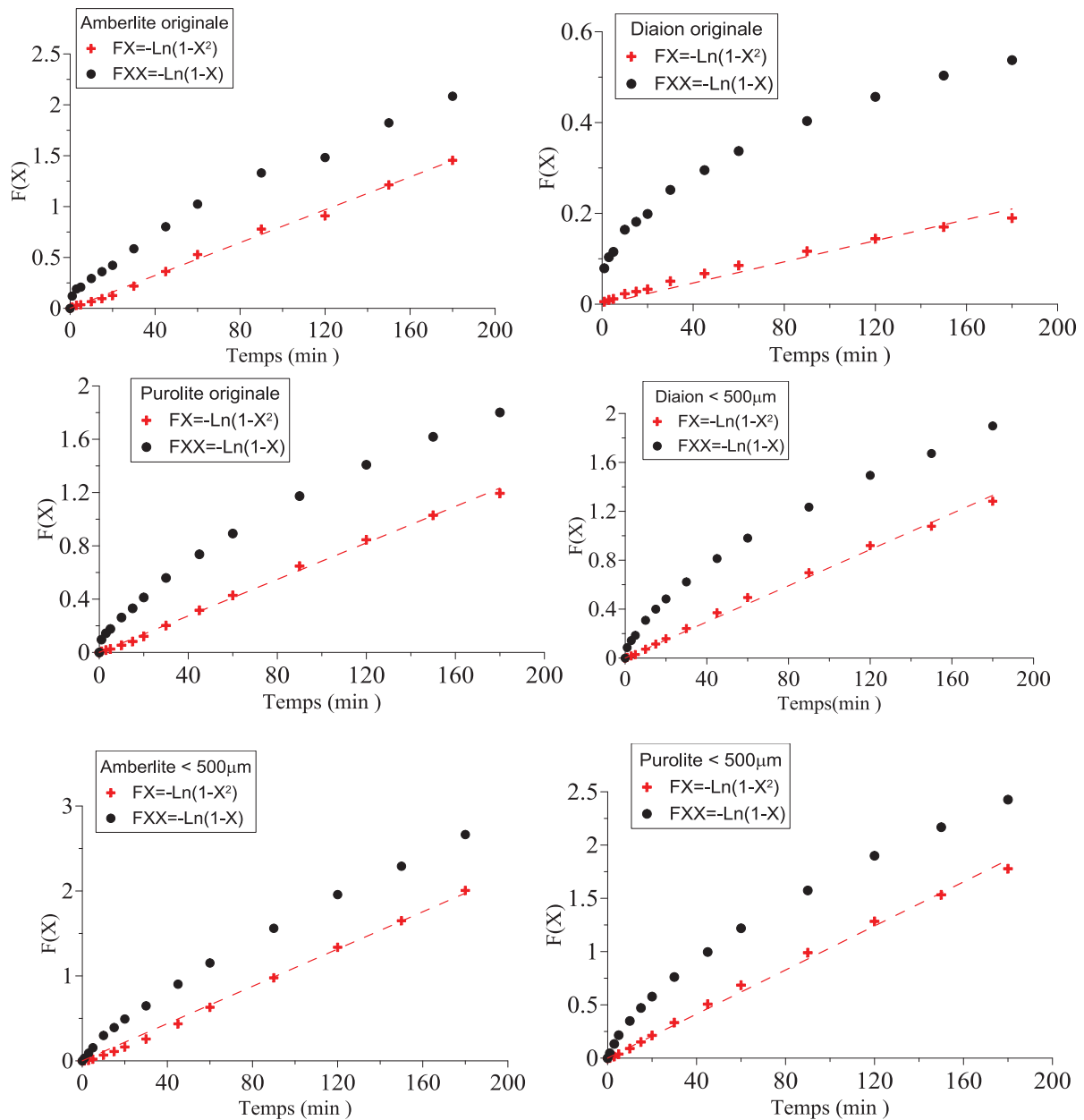


Figure 3-32 : Etude cinétique basée sur le modèle de HPDM

3.6.1.2 Modèle cinétique de pseudo ordre m

Les données cinétiques obtenues peuvent être également analysées en termes de loi cinétique empirique de pseudo 1^{er} ou 2^{ème} ordre. Cette étude est menée pour les résines Amberlite, Purolite et Diaion d'origine, et uniquement pour la résine Amberlite de petites tailles. La résolution de l'équation différentielle (1-10) conduit pour le modèle de pseudo 1^{er} ordre ou modèle Lagergren et le modèle de pseudo 2^{ème} ordre ou modèle de Ho et Mc Kay aux solutions temporelles suivantes respectivement :

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (3-6)$$

où log est le logarithme décimal

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (3-7)$$

Pour vérifier lequel des deux modèles est le plus adapté nous allons tracer (t / q_t) ou $\log(q_e - q_t)$ en fonction du temps t . Le modèle retenu nous permettra de calculer non seulement la constante de vitesse mais aussi la capacité q_e (mg/g) à l'équilibre thermodynamique. Cette étude est menée sur les résines Amberlite (originale et taille 40-60 μ m), Diaon (originale) et Purolite (originale). Les résultats sont représentés sur les Figure 3-33, Figure 3-34, Figure 3-35 et Figure 3-36.

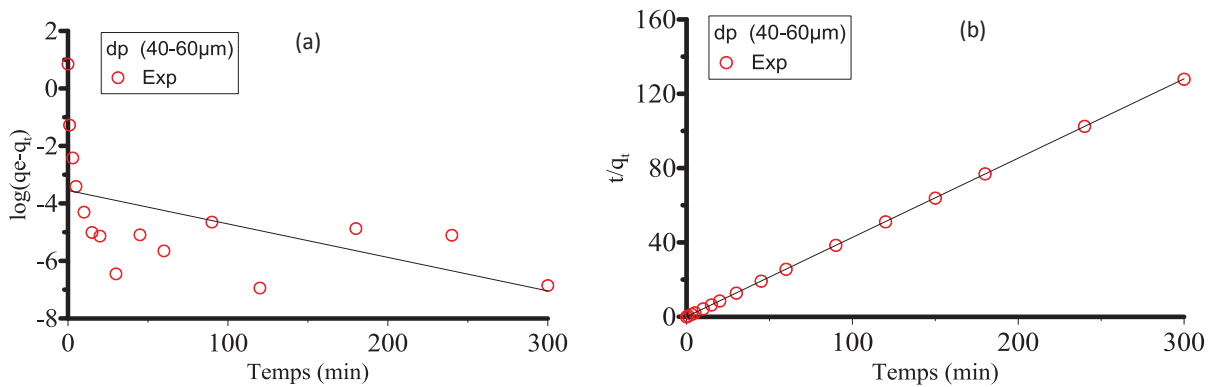


Figure 3-33 : Modèle de cinétique du pseudo-premier ordre (a) et du pseudo-deuxième ordre (b) de Lagergren pour la sorption du bore sur l'Amberlite (40-60 μ m).

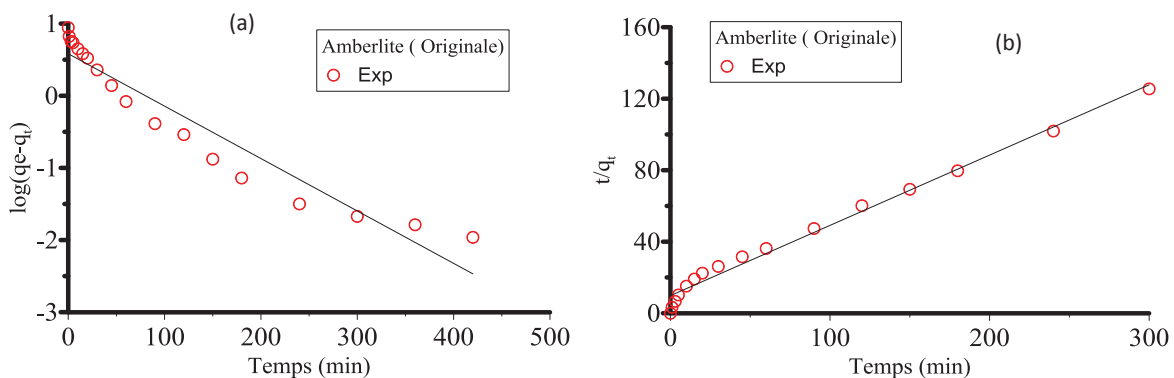


Figure 3-34 : Modèle de cinétique du pseudo-premier ordre (a) et du pseudo-deuxième ordre (b) de Lagergren pour la sorption du bore sur l'Amberlite originale

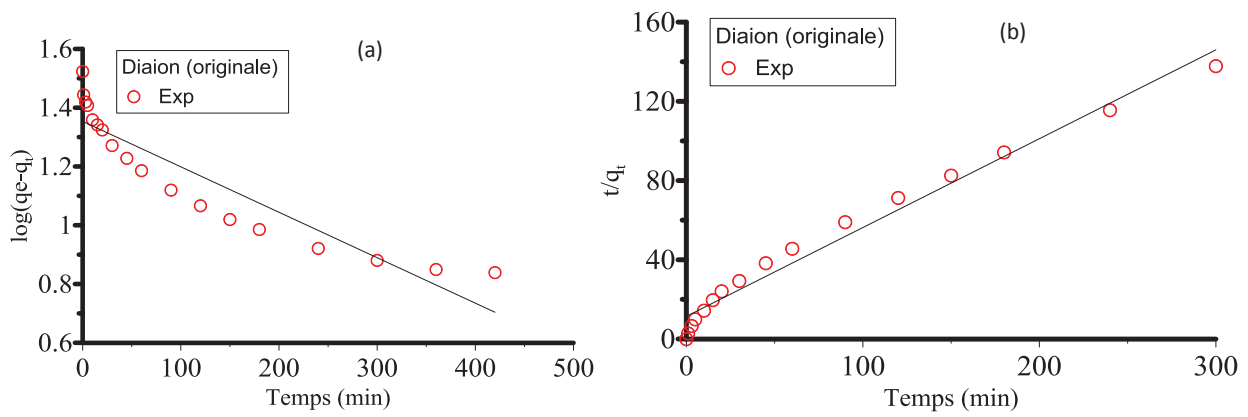


Figure 3-35 : Modèle de cinétique du pseudo-premier ordre (a) et du pseudo-deuxième ordre (b) de Lagergren pour la sorption du bore pour la résine originale Diaion

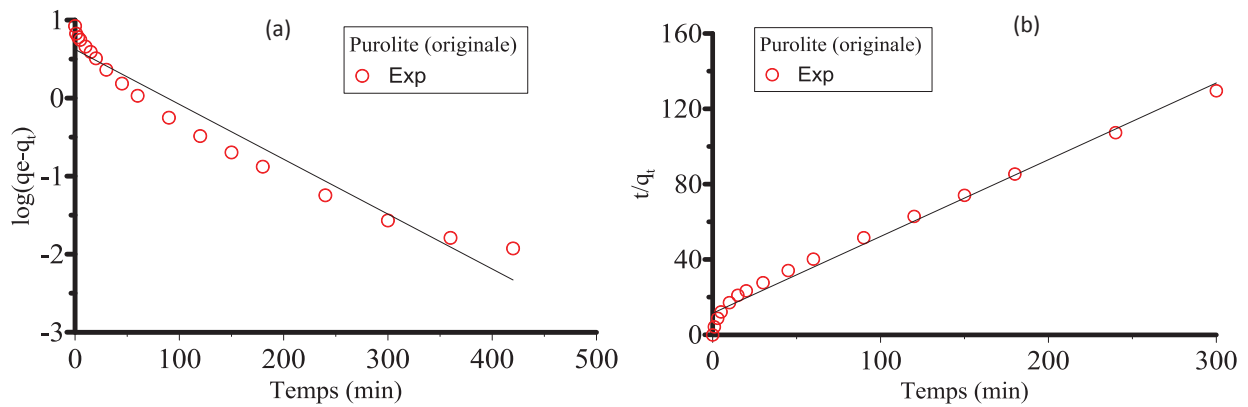


Figure 3-36 : Modèle de cinétique du pseudo-premier ordre (a) et du pseudo-deuxième ordre (b) de Lagergren pour la sorption du bore pour la résine originale Purolite

L'analyse des courbes obtenues montre que la cinétique de sorption du bore sur l'Amberlite suit une cinétique d'ordre 2 en accord avec les résultats de la littérature. Les paramètres déduits de ce modèle sont résumés sur le

Tableau 3-12.

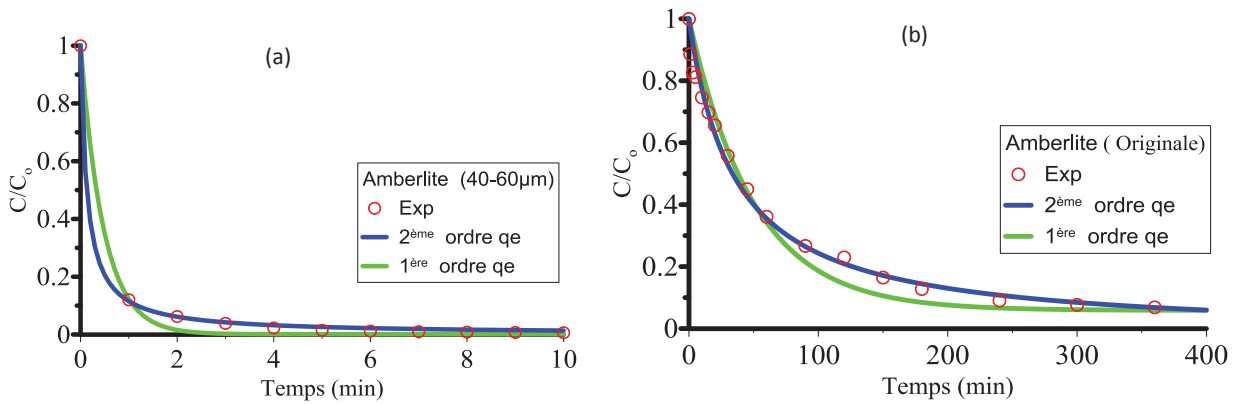


Figure 3-37 : Comparaison des cinétiques de 1 et 2 ordre pour les résine Amberlite (a) 40-60 μm (b) originale

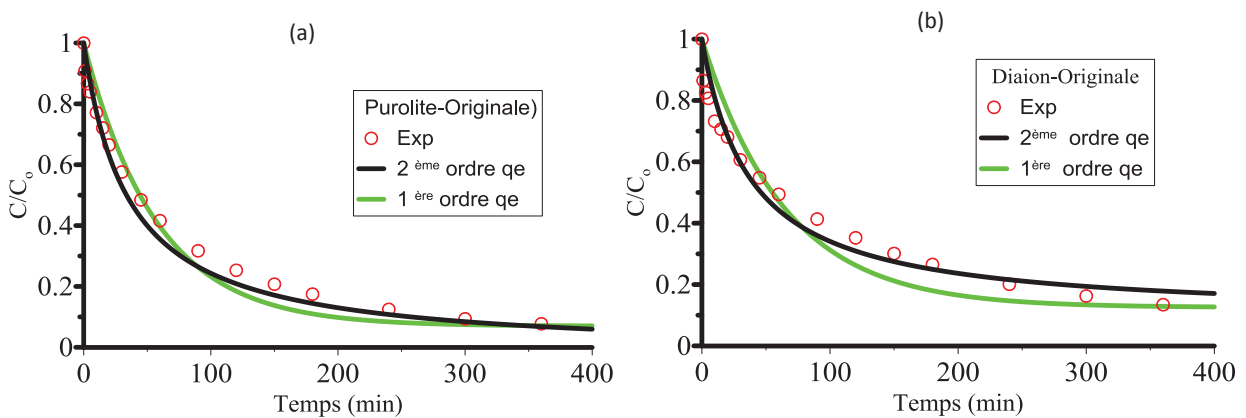


Figure 3-38 : Comparaison des cinétiques de 1 et 2 ordre pour les résines (a) Purolite (originale) (b) Diaion (originale)

	Amberlite	Purolite	Diaion
k_2 (g/mg).(1/min)	0,0107	0,0096	0,0132
q_e (mg/g)	2,648	2,587	2,3581
SSE	0,157	0,0867	0,376

Tableau 3-12 : Constantes de vitesse et q_e déterminées pour les résines Amberlite, Purolite et Diaion dans le cas d'une cinétique de pseudo 2nd ordre.

Dans cette définition q_e correspond à la quantité de bore adsorbé une fois que le système a atteint son état d'équilibre à partir d'une solution de concentration initiale C_0 ce qui est en accord avec les valeurs que l'on peut prédire à partir de l'isotherme d'adsorption de Langmuir

3.6.1.3 Modélisation du réacteur batch

Sur la base des résultats ci-dessus, il apparait que pour une concentration initiale C_0 il est difficile de définir la concentration d'équilibre q_e , d'autre part l'étape contrôlant la cinétique de sorption est

la diffusion interne que ce soit pour le modèle HPDM ou le modèle SCM. Dès lors le modèle complet du système batch peut être décrit par les équations différentielles suivantes :

-Evolution de la concentration de bore dans la solution liquide contenue dans le réacteur

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{m}{V} \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} \quad (3-8)$$

-Evolution de la concentration de bore contenue dans le fluide à l'intérieur de la résine

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\left(\frac{1-\varepsilon_p}{\varepsilon_p}\right) \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} + D_{eff} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r}\right) \quad (3-9)$$

où c la concentration du bore dans la phase liquide à l'intérieur des pores, (mg/l).

En supposant que dans les pores l'équilibre est atteint entre la phase adsorbée et la phase fluide nous pouvons écrire :

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial q}{\partial c} \frac{dc}{dt} \quad (3-10)$$

$$\text{avec } f'(c) = \frac{dq}{dc} = q_s \frac{K_L c}{(1+K_L c)^2} \quad (3-11)$$

exprimée à partir de l'équation de Langmuir. En intégrant les équations (3-10) et (3-11) dans l'équation (3-9), nous obtenons l'équation (3-12) suivante :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_{eff}}{1 + \left(\frac{1-\varepsilon_p}{\varepsilon_p}\right) \rho_p f'(c)} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r}\right) \quad (3-12)$$

La résolution des équations (3-8) et (3-12) est soumise aux conditions initiales et aux frontières suivantes :

-Conditions initiales

$$c(r,0) = q(r,0) = 0 \quad (3-13)$$

-Conditions de symétrie au centre de la particule ($r = 0$) :

$$\left. \frac{\partial c}{\partial r} \right|_{r=0} = \left. \frac{\partial q}{\partial r} \right|_{r=0} = 0 \quad (3-14)$$

-Conditions de continuité à la surface de la particule ($r = R$) :

Le flux de bore entrant dans la résine est ;

$$m \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = KA(C - c|_{r=R}) = AD_{eff} \rho_p \left. \frac{\partial \bar{q}}{\partial r} \right|_{r=R} \quad (3-15)$$

où K est le coefficient de transfert de matière et D_{eff} est la diffusivité effective de bore dans le résine, et ρ_p , A la densité et la surface de la particule de résine respectivement.

$$\text{avec } a_p = \frac{A}{V_p} = \frac{4\pi R^2}{4/3\pi R^3} = \frac{3}{R}$$

Donc l'équation (3-15) devient :

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = \frac{KA}{m} (C - c|_{r=R}) = \frac{Ka_p V_p}{\rho_p V_p} (C - c|_{r=R}) = \frac{3K}{R\rho_p} (C - c|_{r=R}) \quad (3-16)$$

Par conséquent le bilan de matière en système batch (3-8) devient :

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{m}{V} \frac{3K}{R\rho_p} (C - c|_{r=R}) \quad (3-17)$$

Nous allons désigner par la suite l'ensemble des équations (3-9) à (3-16) par « **le modèle Dp** » (pour Diffusion dans les pores). La simulation de ces équations aboutit aux résultats présentés sur les Figure 3-39 pour les résines d'origine et pour l'Amberlite (40-60 μm). Sur les Figure 3-40 sont présentées les concentrations adimensionnelles du bore dans le réacteur pour les résines originales Purolite et Diaon et une comparaison des trois résines originales (Figure 3-41). La résolution numérique s'est faite en utilisant une procédure développée sur MATLAB (solveur CURVFITE) par ajustement du coefficient transfert et de diffusion effectif du bore dans les résines. Les paramètres utilisés pour la simulation sont résumés sur le Tableau 3-13. La procédure de discrétisation par différences finies est présentée en Annexe-A.

Comme l'on peut l'observer sur l'ensemble de ces Figures, le modèle donne un bon accord entre les données expérimentales et les concentrations adimensionnelles théoriques pour toutes les résines utilisées.

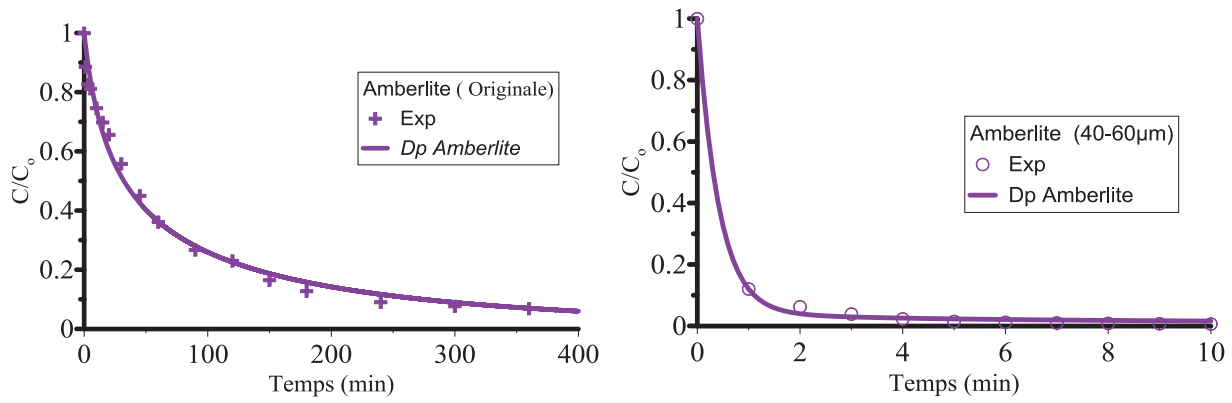


Figure 3-39 : Evolution de la concentration adimensionnelle pour la sorption du bore sur la résine originale et Amberlite (40-60 μm)

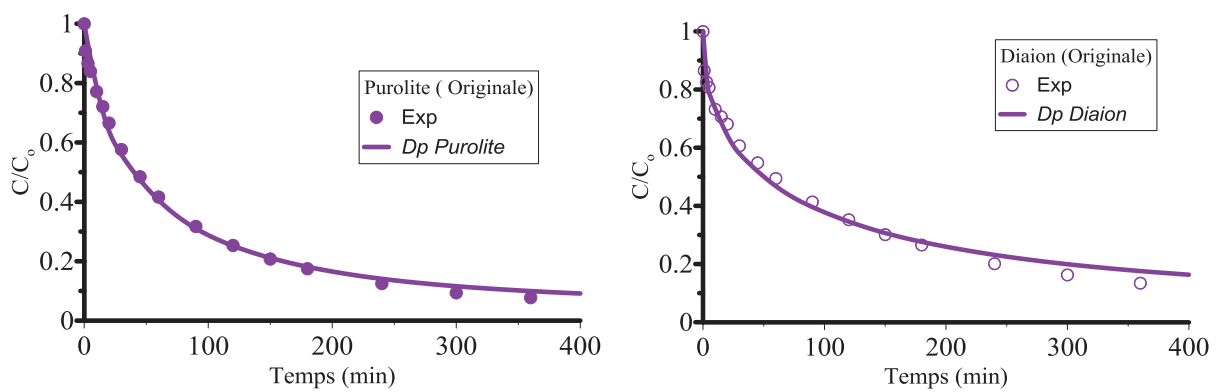


Figure 3-40 : Evolution de la concentration adimensionnelle pour la sorption du bore pour les résines originales Purolite et Diaion

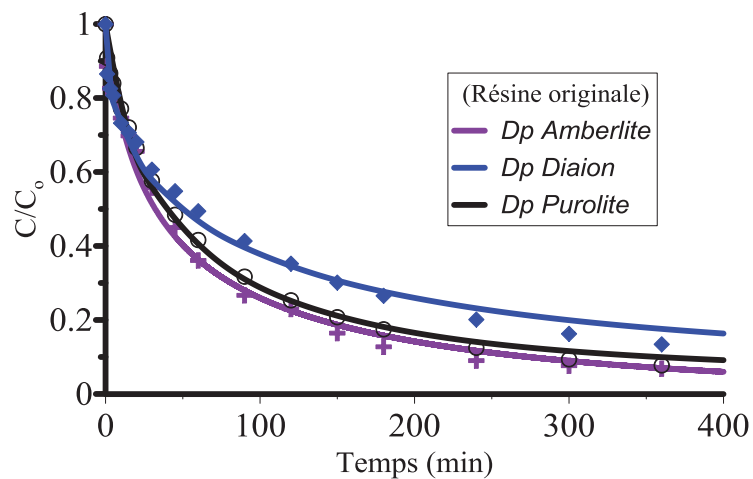


Figure 3-41 : Evolution de la concentration adimensionnelle pour la sorption du bore pour les résines originales Amberlite, Purolite et Diaion

	Amberlite (originale)	Diaion (originale)	Purolite (originale)	Amberlite (40-60 μm)
K (m/min)	$1,7133 \times 10^{-3}$	$1,699 \times 10^{-3}$	$1,36 \times 10^{-3}$	$23,77 \times 10^{-3}$
D_{eff} (m^2/min)	$24,53 \times 10^{-9}$	$23,141 \times 10^{-10}$	$56,23 \times 10^{-10}$	$50,23 \times 10^{-10}$
ε_p	0,51	0,58	0,45	0,505
SSE	0,493	0,4620	0,4071	0,0142

Tableau 3-13 : Paramètres obtenus pour les études de cinétique pour le modèle développé système batch

3.6.1.4 Comparaison des données expérimentales et prédites pour le système hybride membranaire

La modélisation de ce système est basée sur le modèle cinétique de diffusion ci-dessus développé sur la particule. Pour le système hybride, l'équation (3-1) du réacteur batch est remplacée par l'équation (3-3), les autres équations étant conservées de même que les conditions aux frontières. Ces calculs sont menés pour quatre différentes concentrations de résine de type Amberlite 40-60 μm (1, 1,66, 2,33 et 3,33 g/L), la concentration d'alimentation en bore est d'environ 5 mg/L.

La Figure 3-43 comporte une comparaison des données expérimentales et prédites par le modèle. Nous observons une évolution du coefficient de transfert de matière à l'interface fluide-particule qui peut être représentée par une loi linéaire dans le domaine de concentration de résine utilisée (Figure 3-42).

Les paramètres de la modélisation sont résumés sur les Tableaux 3-14 et 3-15. Comme le montre la Figure 3-43, le modèle développé permet de bien représenter l'évolution de la concentration du bore dans le système membranaire hybride.

Paramètres	Manip 1	Manip 2	Manip 3	Manip 4
m de résine (g)	3	5	7	10
V de solution (L)	3	3	3	3
C_e (mg/L)	4,39	4,33	4,61	4,42
$Q_e = Q_p$ (L/min)	0,035	0,035	0,035	0,035
q_s (mg/L)	6,23	6,23	6,23	6,23
K_L (mg/L)	14,24	14,24	14,24	14,24
D_{eff} (m^2/min)	$50,23 \times 10^{-10}$	$50,23 \times 10^{-10}$	$50,23 \times 10^{-10}$	$50,23 \times 10^{-10}$

Tableau 3-14 : Données utilisées dans les calculs du modèle pour le système hybride (Amberlite 40-60 μm).

	K	D_{eff}
m (g)	(m/min)	(m^2/min)
3	$3,24 \times 10^{-3}$	$5,0297 \times 10^{-9}$
5	$9,56 \times 10^{-3}$	$5,0297 \times 10^{-9}$
7	$1,15 \times 10^{-3}$	$5,0297 \times 10^{-9}$
10	$1,40 \times 10^{-2}$	$5,0297 \times 10^{-9}$

Tableau 3-15 : Optimisation du système hybride avec quatre masses de résines

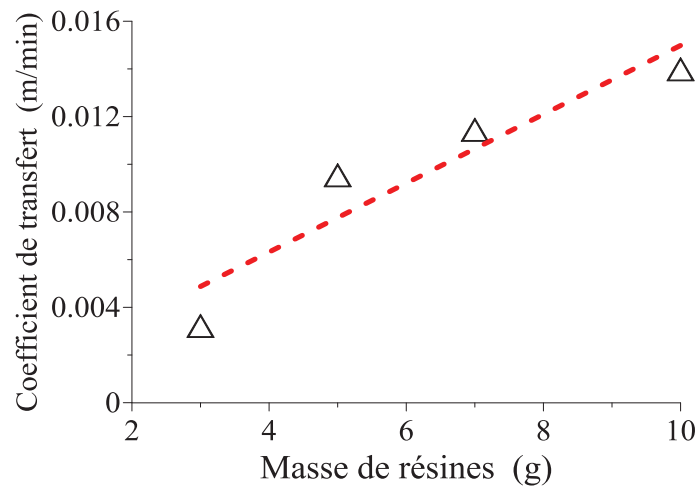


Figure 3-42 : Coefficient de transfert de masse globale en fonction de la masse de résine

A partir de la Figure 3-42 on peut trouver une relation linéaire entre la masse de résine et le coefficient de transfert de matière :

$$K = 8,85 \times 10^{-4} m_{resin} + 5,18 \times 10^{-3}$$

Cette relation sera utilisée pour simulation du système hybride. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 3-43. On peut observer dans tous les cas une bonne adéquation entre les valeurs obtenues de la simulation et les valeurs expérimentales.

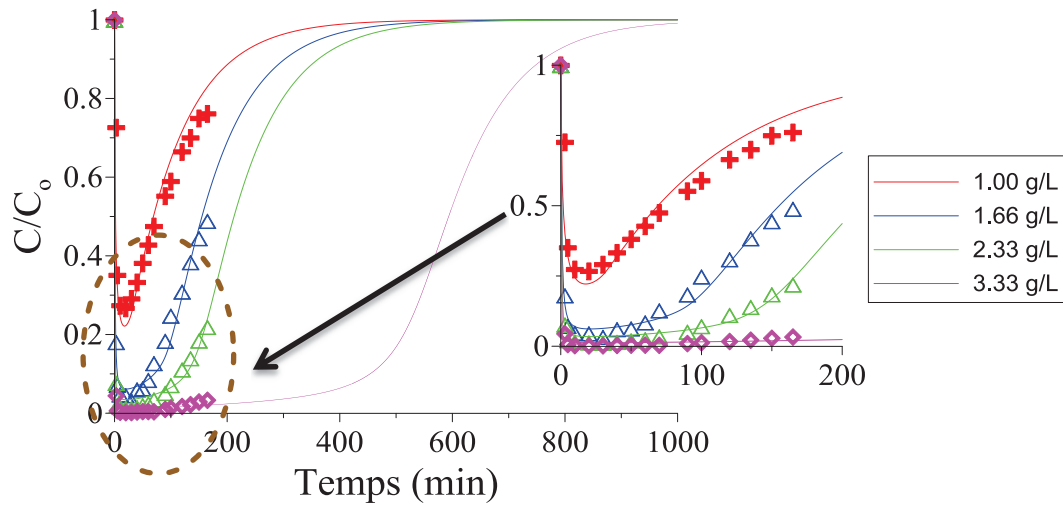


Figure 3-43 : Comparaison entre les profils de concentration expérimentale et prédite dans le système hybride

3.6.1.5 Prédiction des courbes de perçage pour l'élimination du bore dans une colonne à lit fixe

Les modèles cinétiques développés dans la section précédente (section 3.6.1.1) ont été utilisés pour évaluer la sorption sur colonne à lit fixe. En raison de l'agitation, certaines hypothèses faites dans le système discontinu telles que la limitation du transfert de masse externe ne sont pas les mêmes lorsque l'on utilise une colonne à lit fixe et les paramètres cinétiques obtenus à partir de l'étude dans le système batch ne sont pas adaptables à cause entre autre de la modification de la couche limite autour de la résine et par conséquent du transfert à l'interface de la résine. Par conséquent, il est nécessaire d'évaluer à nouveau les paramètres de cinétique dans la colonne à lit fixe.

Tout d'abord, trois types de modèles couramment rencontrés dans la littérature : Yoon-Nelson (équation 1-13), Thomas (équation 1-14) et le modèle de pseudo- deuxième ordre (équation 1-10) sont comparés au modèle de diffusion « **le modèle Dp** » (équations 3-9 à 3-16) pour évaluer les résultats sur la colonne à lit fixe avec des résines Amberlite IRA 743 (300-720 μ m).

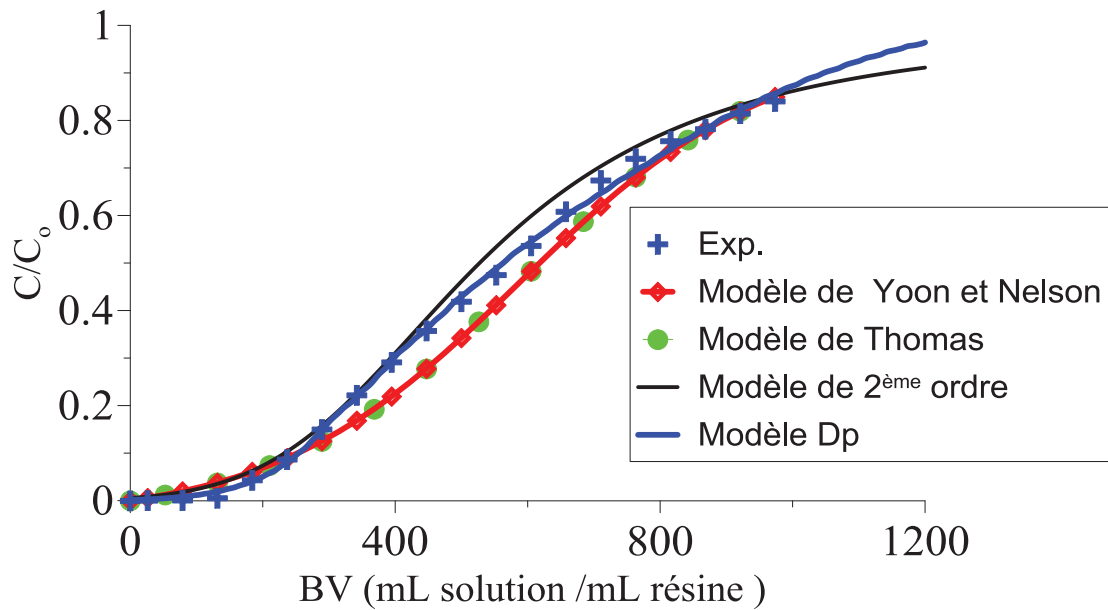


Figure 3-44 : Comparaison entre les modèles de Yoon et Nelson, Thomas, le modèle du second ordre et modèle Dp

Les paramètres du modèle K_{YN} , K_T , k_2 et τ ont été déterminés en utilisant la méthode de régression avec le solveur CURVFITE programmé dans MATLAB en utilisant les conditions expérimentales suivantes : débit d'alimentation de 2 ml/min, concentration initiale C_0 de 5 mg/L. Toutes les autres variables sont résumées sur le Tableau 3-16. Comme le montre le Tableau 3-17, les valeurs de τ et de capacité de sorption calculées ($\tau = 1118 \text{ min}$, $q_0 = 5,5 \text{ mg/g}$) se sont révélées presque similaires aux valeurs calculées par Yilmaz et al. avec une résine Dowex ($\tau = 1013 \text{ min}$, $q_0 = 4,27 \text{ mg/g}$). Néanmoins des écarts sont obtenus entre les courbes de perçage prédites par les modèles de Yoon et Nelson d'une part et le modèle de Thomas d'autre et les courbes de perçage déduites de l'expérience, comme le montre la Figure 3-44. Des écarts aussi sont observés avec le modèle du pseudo-second ordre. A la différence des modèles ci-dessus mentionnés, seul le modèle Dp permet d'avoir une bonne adéquation entre les valeurs prédites et expérimentales. Nous pouvons donc conclure que le modèle de diffusion HPDM représente bien le procédé.

Paramètre	Amberlite Originale	Purolite Originale	Diaion Originale
m de résine (g)	2	2	2
d_t (cm)	1	1	1
L (cm)	4,8	4,9	3,7
C_e (mg/L)	4,90	4,33	4,61
Q_e (ml/min)	2	2	2
q_s (mg/L)	6,23	6,23	6,23
K_L (mg/L)	14,24	14,24	14,24

Tableau 3-16 : Données utilisées pour la simulation

Paramètres	Amberlite IRA 743 (300-720 μ m)
k_2 g.(mg.min) ⁻¹	0,00471
K_{YN} (1/min)	0,00285
τ (min)	1118,58
K_T (L/min.mg)	0,00057
q_o (mg/g)	5,578
q_{ads} (mg/g)	4,08
b (L/mg)	11,73
q_s (mg/g)	5,933
n (--)	1,374

Tableau 3-17 : Paramètres obtenus avec le modèle Yoon–Nelson pour prédire les courbes de perçage avec la résine Amberlite IRA743

Le modèle de diffusion interne « **le modèle D_p** » ainsi retenu est appliqué aux autres types de résines afin de confirmer la validité du modèle à travers le lit fixe. Les paramètres des isothermes d'adsorption des trois résines originales (résines sans broyage) étant déjà déterminés en batch, les données expérimentales ont été ensuite utilisées pour estimer les coefficients de transfert et la porosité du lit de résine par optimisation. Les résultats sont indiqués sur les figures 3-45 (d). On peut observer la bonne adéquation entre les valeurs expérimentales et celles issues de la simulation.

Pour les autres tailles de résines, les paramètres des isothermes d'adsorption étant inconnus, de même que les coefficients de transfert à l'interface solution/résine, les porosités dans le lit et à l'intérieur de la particule, la diffusivité effective, nous avons procédé à leur optimisation à partir de l'algorithme CURVEFITE de MATLAB. Tous les résultats de l'optimisation aussi bien ceux

des résines originales que tamisées sont regroupés sur le Tableau 3-18. A partir de ses données, une comparaison entre les résultats simulés et les valeurs expérimentales est montrée sur les figures 3-45 (a) à (c) pour les trois résines échangeuses d'ions Amberlite IRA743, Purolite S108 et Diaion CRB05. Sur ces figures, le rapport en fraction massique de bore qui traverse la colonne de résine est égale à C/C_0 , C étant la concentration de bore dans l'effluent de sortie et C_0 la concentration de bore dans l'effluent d'alimentation. La courbe de C/C_0 par rapport au volume de lit (calculé en BV (mL solution) / ml de résine) représente la courbe de percée.

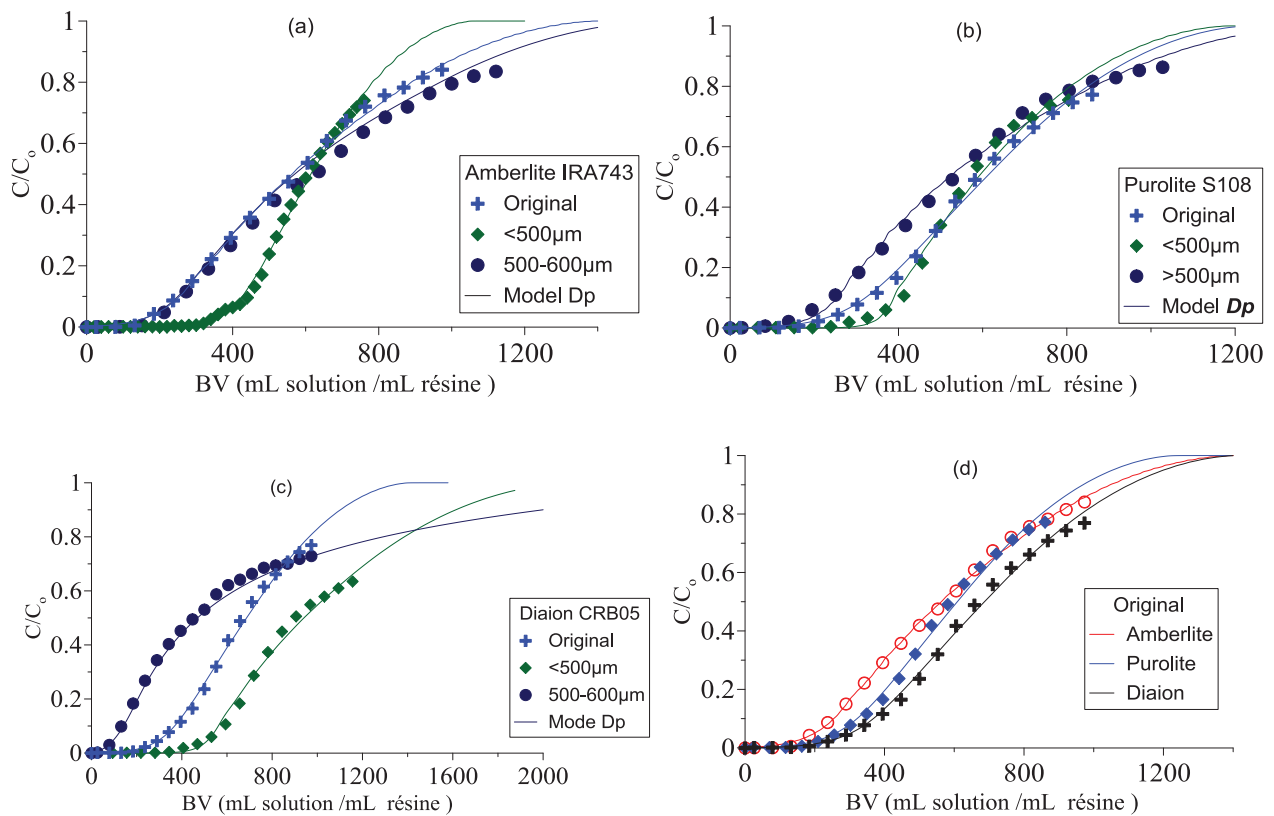


Figure 3-45 : Courbe de percée expérimentale et prédite : Effet de la taille de la résine
 (a) Amberlite IRA743, (b) Purolite S108 (c) Diaion CRB05 (d) les trois résines

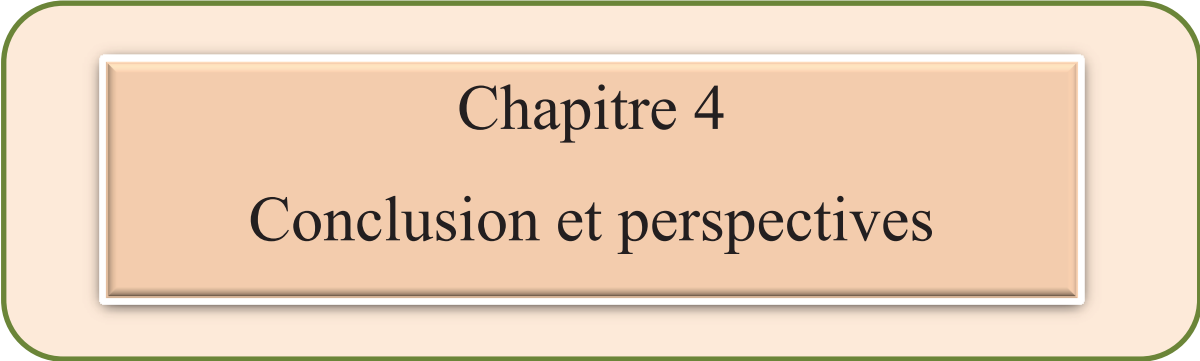
Paramètres	Amberlite IRA743		
	< 500 µm	500-600µm	Original
K (m/min)	$1,289 \times 10^{-3}$	$0,69132 \times 10^{-3}$	$0,6911 \times 10^{-3}$
D_{eff} (m ² /min)	$4,255 \times 10^{-9}$	$3,017 \times 10^{-9}$	$24,53 \times 10^{-9}$
ε_l	0,5931	0,5904	0,3984
ε_p	0,6072	0,6281	0,51
q_s (mg/g)	5,883	4,781	5,604
K_L	14,309	6,8981	34,50
Paramètres	Purolite S108		
	< 500 µm	500-650µm	Original
K (m/min)	$3,3038 \times 10^{-3}$	$1,0801 \times 10^{-3}$	$1,530 \times 10^{-3}$
D_{eff} (m ² /min)	$1,209 \times 10^{-9}$	$2,3713 \times 10^{-9}$	$56,23 \times 10^{-10}$
ε_l	0,6489	0,5214	0,45
ε_p	0,6875	0,7111	0,4546
q_s (mg/g)	3,221	3,4634	3,789
K_L	14,83	47,418	5,599
Paramètres	Diaion CRB05		
	<500 µm	500-600 µm	Original
K (m/min)	$2,128 \times 10^{-3}$	$1,0287 \times 10^{-3}$	$2,332 \times 10^{-3}$
D_{eff} (m ² /min)	$0,6944 \times 10^{-9}$	$0,86047 \times 10^{-9}$	$23,141 \times 10^{-10}$
ε_l	0,56704	0,757	0,611
ε_p	0,62133	0,638	0,58
q_s (mg/g)	1,91052	6,653	4,013
K_L	6,09413	1,001	8,4047

Tableau 3-18 : Résumé de l'estimation des paramètres pour les trois résines

En conclusion de cette partie, la dynamique d'une colonne à lit fixe a été évaluée pour l'élimination du bore dans l'eau par des résines échangeuses d'ions sélectives. Les courbes de perçage expérimentales et théoriques ont été comparées pour les modèles de Yoon-Nelson, Thomas et de diffusion et transfert de masse et du deuxième ordre.

La courbe de perçage théorique estimée selon le modèle diffusion de transfert de masse est en bon accord avec les données expérimentales correspondantes. Par conséquent, le modèle cinétique de

deuxième ordre ne peut pas être proposé comme étant tout à fait approprié pour décrire la courbe de perçage complète et utilisé pour estimer les paramètres caractéristiques du procédé.



Chapitre 4
Conclusion et perspectives

Dans ce travail, nous avons étudié l'élimination du bore à partir d'une eau modèle ou d'eau de mer en utilisant un procédé hybride de sorption/microfiltration sans addition continue de résine. Nous avons comparé ce procédé à une colonne de résine échangeuse d'ions. Trois résines commerciales (Amberlite IRA743, Diaion CRB05 et Purolite S108) ont ainsi été utilisées pour trois procédés différents : un système batch pour déterminer les cinétiques et isothermes de sorption, une colonne de résines de grande taille afin d'étudier les courbes de perçage et un procédé hybride de sorption/microfiltration avec des particules de petite taille pour déterminer les courbes de perçage et les flux de perméat.

Dans une première étude, les trois résines commerciales ont été broyées et tamisées afin d'obtenir des résines de petite taille (40 – 60 μm) avec une distribution étroite. Le procédé hybride de résine échangeuse d'ions et microfiltration s'est avéré efficace pour l'élimination du bore à une concentration inférieure à 0,3 mg/L, sans ajouter de résine fraîche dans le système. Plusieurs paramètres ont été étudiés pour optimiser le procédé hybride en termes d'élimination du bore et du flux de perméat. Une augmentation de la pression transmembranaire et de la taille des pores de la membrane a conduit à un flux de perméat supérieur. Cependant, cet effet positif est au détriment du volume traité au perçage qui s'est avéré diminuer à un flux de perméat plus élevé. De plus, une augmentation de la dose de résine conduit à une augmentation du volume traité au perçage; cependant, cet effet doit être évalué pour de plus grands volumes d'eau traitée. Par ailleurs, la résine échangeuse d'ions et la membrane ont été efficacement régénérées et réutilisées pour des quantités optimales de HCl suivi de NaOH.

Dans une deuxième partie, nous avons étudié la sorption du bore dans une colonne contenant des résines échangeuse d'ions de différentes tailles. Les résines tamisées avec un diamètre de particules < 500 μm ont montré une meilleure cinétique en batch, tandis que les courbes de perçage obtenues en colonne sont retardées et ont une forme plus raide par rapport aux résines d'origine. Ceci suggère qu'une résine de plus petite taille avec une distribution de taille plus étroite pourrait être une alternative intéressante aux résines échangeuses d'ions commerciales pour l'élimination du bore. Cependant, le coût de production de résines de taille plus petite serait certainement plus élevé.

De plus, les courbes de perçage obtenues dans une colonne et dans le procédé hybride d'échange d'ions/microfiltration ont été comparées pour la résine Amberlite IRA743. En raison de la petite

taille de la résine utilisée dans le procédé hybride (40-60 μm), l'efficacité du procédé est améliorée: des courbes de perçage similaires ont été obtenues alors que le débit est 20 fois plus élevé pour le système hybride. Ces résultats supportent l'idée que la technique hybride d'échange d'ions/microfiltration pourrait être une alternative possible aux colonnes classiques pour l'élimination du bore.

Dans une troisième partie, nous avons utilisé le procédé hybride pour l'élimination du bore contenu dans l'eau de mer. Le procédé complet d'osmose inverse suivi d'un procédé hybride de sorption résines échangeuses d'ions/microfiltration sans ajout continu de résine permet d'éliminer le bore, de diminuer la concentration en sel et d'éliminer les cellules bactériennes et phytoplanctoniques. Dans une usine de dessalement complète, la membrane de microfiltration peut également être utilisée comme prétraitement avant l'osmose inverse. Un procédé complet pourrait ainsi impliquer successivement des étapes de microfiltration, osmose inverse, sorption/microfiltration, avec des membranes de microfiltration similaires utilisées avant et après l'osmose inverse. Pour une application industrielle, des modules membranaires de surface importante et des réacteurs de grand volume devront être utilisés. Pour faire fonctionner le procédé en continu, deux installations similaires pourraient être installées, fonctionnant alternativement pour l'élimination du bore et la régénération de la résine échangeuse d'ions et la membrane. Il est suggéré que ce procédé hybride membranaire peut être une alternative possible à d'autres techniques hybrides.

Dans une dernière partie, nous nous sommes intéressés à la modélisation des procédés. Les isothermes de sorption ont été représentées par le modèle de Langmuir pour sa simplicité. Le modèle de diffusion de transfert de masse a été choisi pour l'évaluation des données de cinétiques. Les courbes de perçage obtenues en colonne ont été comparées à des modèles classiques de Thomas et Yoon-Nelson, ainsi que le modèle de pseudo-second ordre. Pour le système hybride, les courbes de perçage ont été modélisées à partir de l'établissement d'un bilan de matière sur l'ensemble du procédé. Un bon accord a été obtenu entre courbes de perçage expérimentales et modélisées. Ce modèle peut être ensuite exploité pour simuler un système hybride avec ajout continu de résines.

Les perspectives de ce travail concernent tout d'abord la comparaison du procédé hybride développé dans cette étude avec un procédé avec ajout continu de résine. Une attention particulière sera portée à la consommation de résines par litre d'eau traitée.

Par ailleurs, il semble important d'étudier le fonctionnement d'un système continu tel que celui représenté sur la Figure 4-1. La résine saturée est envoyée dans une boucle de régénération ; après

régénération, la résine retourne dans le réacteur pour fixer de nouveau le bore. Un tel système pourra être développé puis étudié pour optimiser les différentes conditions opératoires.

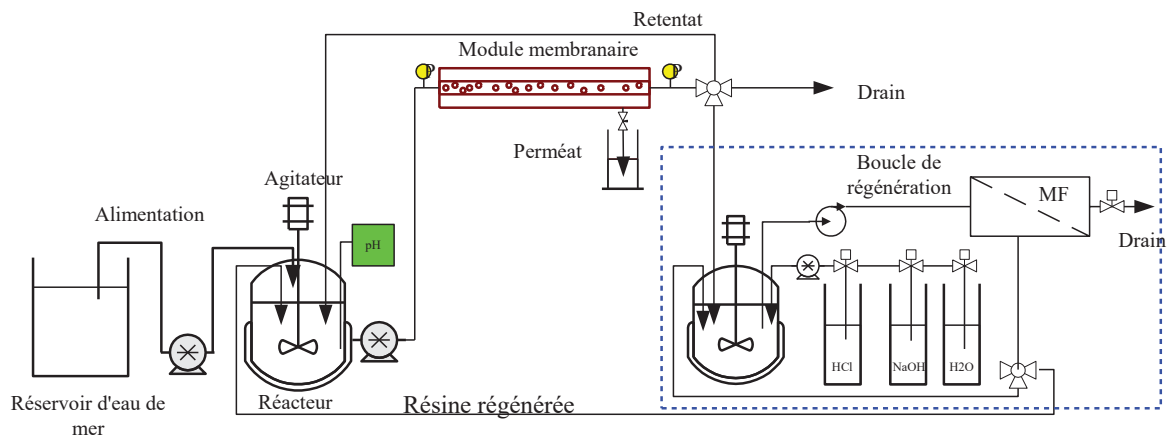


Figure 4-1 : Pilote proposé pour l'élimination en continu du bore par un procédé hybride de sorption/microfiltration

Plus généralement, nous souhaitons étudier des systèmes hybrides pour d'autres applications que l'élimination du bore contenu dans l'eau de mer. En particulier, nous chercherons à mettre en évidence l'influence de la cinétique de fixation sur les performances des procédés. Le modèle développé pour la fixation du bore sera modifié à cette fin.

Références

1. Kot, F.S., *Chapter 1 - Boron in the Environment*, in *Boron Separation Processes*, N. Kabay, M. Bryjak, N. Hilal, Editors. 2015, Elsevier: Amsterdam. p. 1-33.
2. Duydu, Y., Başaran, N., Bolt, H.M., *Chapter 3 - Risk Assessment of Borates in Occupational Settings*, in *Boron Separation Processes*, N. Kabay, M. Bryjak, N. Hilal, Editors. 2015, Elsevier: Amsterdam. p. 65-105.
3. Nielsen, F.H., *Update on human health effects of boron*. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2014. **28**(4): p. 383-387.
4. WHO, *World Health Organisation, Boron in Drinking-water*. Guidelines for drinking-water quality, 2009.
5. Hilal, N., Kim, G.J. Somerfield, C., *Boron removal from saline water: A comprehensive review*. *Desalination*, 2011. **273**(1): p. 23-35.
6. Jacob, C., *Seawater desalination: Boron removal by ion exchange technology*. *Desalination*, 2007. **205**(1-3): p. 47-52.
7. Güler, E., Kaya, C., Kabay, N., Arda, M., *Boron removal from seawater: State-of-the-art review*. *Desalination*, 2015. **356**: p. 85-93.
8. Darwish, N.B., Kochkodan, V., Hilal, N., *Boron removal from water with fractionized Amberlite IRA743 resin*. *Desalination*, 2015. **370**: p. 1-6.
9. Wolska, J., Bryjak, M., *Methods for boron removal from aqueous solutions — A review*. *Desalination*, 2013. **310**: p. 18-24.
10. Guan, Z., Lv., J., Bai, P., Guo, X., *Boron removal from aqueous solutions by adsorption — A review*. *Desalination*, 2016. **383**(Supplement C): p. 29-37.
11. Xu, Y., Jiang, J.Q., *Technologies for Boron Removal*. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 2008. **47**(1): p. 16-24.
12. Blahušiak, M., Schlosser, Š., Kabay, N., *Chapter 16 - Hybrid Adsorption–Microfiltration Process with Plug Flow of Microparticulate Adsorbent for Boron Removal*, in *Boron Separation Processes*, N. Kabay, M. Bryjak, N. Hilal, Editors. 2015, Elsevier: Amsterdam. p. 339-354.
13. Bryjak, M., Kabay, N., *Chapter 10 - Boron Removal From Water by Sorption–Membrane Filtration Hybrid Process*, in *Boron Separation Processes*, N. Kabay, M. Bryjak, N. Hilal, Editors. 2015, Elsevier: Amsterdam. p. 237-248.
14. Tu, K.L., Nghiem, L.D., Chivas, A.R., *Boron removal by reverse osmosis membranes in seawater desalination applications*. *Separation and Purification Technology*, 2010. **75**(2): p. 87-101.

15. Techniques de l'Ingénieur, *Fabrication des grands produits industriels en chimie et pétrochimie*. Techniques de l'Ingénieur. **42319** , **210**.
16. Lenntech, *Propriétés chimiques - Impact du bore sur la santé - Effet du bore sur l'environnement*. <http://www.lenntech.fr/francais/data-perio/b.htm>.
17. Brown, P.H., Bellaloui, N., Wimmer, M.A., Bassil, E.S., Ruiz, J., Hu, H., Pfeffer, H., Dannel, F., Romheld, V., *Boron in Plant Biology*. Plant Biology, 2002. **4**(2): p. 205-223.
18. Wang, B., Guo, X., Bai, P., *Removal technology of boron dissolved in aqueous solutions – A review*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014. **444**: p. 338-344.
19. Nasef, M.M., Nallappan, M., Ujang, Z., *Polymer-based chelating adsorbents for the selective removal of boron from water and wastewater: A review*. Reactive and Functional Polymers, 2014. **85**: p. 54-68.
20. Theiss, F.L., Ayoko, G.A., Frost, R.L., *Removal of boron species by layered double hydroxides: A review*. Journal of Colloid and Interface Science, 2013. **402**: p. 114-121.
21. Çöl, M., Çöl, C., *Environmental boron contamination in waters of Hisarcik area in the Kutahya Province of Turkey*. Food and Chemical Toxicology, 2003. **41**(10): p. 1417-1420.
22. Howe, P.D., *A review of boron effects in the environment*. Biological Trace Element Research, 1998. **66**(1-3): p. 153-166.
23. Kabay, N., Güler, E., Bryjak, M., *Boron in seawater and methods for its separation — A review*. Desalination, 2010. **261**(3): p. 212-217.
24. Goldbach, H.E., Wimmer, M.A., *Boron in plants and animals: Is there a role beyond cell-wall structure?* Journal of Plant Nutrition and Soil Science-Zeitschrift Fur Pflanzenernahrung Und Bodenkunde, 2007. **170**(1): p. 39-48.
25. Nadav, N., *Boron removal from seawater reverse osmosis permeate utilizing selective ion exchange resin*. Desalination, 1999. **124**(1-3): p. 131-135.
26. Rhoades, J. *Boron in soil : The affects of boron on plants*. <https://www.gardeningknowhow.com/garden-how-to/soil-fertilizers/boron-on-plants.htm>, <https://www.ipmimages.org/browse/detail.cfm?imgnum=1496296>.
27. Power, P.P., Woods, W.G., *The chemistry of boron and its speciation in plants*. Plant and soil 1997. **193**(1-2): p. 1-13.
28. Maurel, A., *Techniques séparatives à membranes: Considérations théoriques*. Techniques de l'Ingénieur, 1993. **J2 790**: p. 1-23.
29. Güler, E., Kabay, N., Yüksel, M., Yiğit, N.O., Kitiş, M., Bryjak, M., *Integrated solution for boron removal from seawater using RO process and sorption-membrane filtration hybrid method*. Journal of Membrane Science, 2011. **375**(1–2): p. 249-257.

30. Memotecn °2, *L'élimination du bore dans l'eau destinée à la consommation humaine*, 2006, <http://brochure.luisid.com/WaterTreatment/Engineering/Memotec2-EliminationBore.pdf>.
31. Turek, M., Dydo, P.,Trojanowska, J., Campen, A., *Adsorption/co-precipitation—reverse osmosis system for boron removal*. Desalination, 2007. **205**(1–3): p. 192-199.
32. Farhat, A., Ahmad, F., Hilal, N., Arafat, H.A., *Boron removal in new generation reverse osmosis (RO) membranes using two-pass RO without pH adjustment*. Desalination, 2013. **310**: p. 50-59.
33. Afssa, *Lignes directrices pour l'évaluation des échangeurs d'ions utilisés pour le traitement d'eau destinée à la consommation humaine*. <https://www.anses.fr/fr/system/files/EAUX-Ra-Resines.pdf>, 2009.
34. Badruk, M., Kabay, N., Demircioglu, M., Mordogan, H., Ipekoglu, U., *Removal of boron from wastewater of geothermal power plant by selective ion-exchange resins. I. Batch sorption-elution studies*. Separation Science and Technology, 1999. **34**(13): p. 2553-2569.
35. Liu, H., Ye, X., Li, Q., Kim, T., Qing, B., Guo, M., Ge, F., Wu, Z., Lee, K., *Boron adsorption using a new boron-selective hybrid gel and the commercial resin D564*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009. **341**(1–3): p. 118-126.
36. Bryjak, M., Poźniak, G., Kabay, N., *Donnan dialysis of borate anions through anion exchange membranes: A new method for regeneration of boron selective resins*. Reactive and Functional Polymers, 2007. **67**(12): p. 1635-1642.
37. Kabay, N., Sarp, S., Yuksel, M., Kitis, M., Koseoğlu, H., Arar, Ö., Bryjak, M., Semiat, R., *Removal of boron from SWRO permeate by boron selective ion exchange resins containing N-methyl glucamine groups*. Desalination, 2008. **223**(1–3): p. 49-56.
38. Kabay, N., Yilmaz, I.,Yamac, S., Yuksel, M., Yuksel, U., Yildirim, N., Aydogdu, O., Iwanaga, T., Hirowatari, K., *Removal and recovery of boron from geothermal wastewater by selective ion-exchange resins — II. Field tests*. Desalination, 2004. **167**: p. 427-438.
39. Öztürk, N., Köse, T.E., *Boron removal from aqueous solutions by ion-exchange resin: Batch studies*. Desalination, 2008. **227**(1–3): p. 233-240.
40. Tagliabue, M., Reverberi, A.P., Bagatin, R., *Boron removal from water: needs, challenges and perspectives*. Journal of Cleaner Production, 2014. **77**: p. 56-64.
41. Korkmaz, M., Özmetin, C., Fil, B.A., *Modelling of Boron Removal from Solutions Using Purolite S 108 in a Batch Reactor*. Clean-Soil, Air, Water, 2016. **44**(8): p. 949-958.
42. Parsaei, M., Goodarzi, M.S., Nasef, M.M., *Adsorption study for removal of boron using ion exchange resin in batch system, International Proceedings of Chemical, Biological & Environmental Engineering*. 2011. **6**: p. VI 398-402.

43. Kabay, N., Sarp, S., Yuksel, M., Arar, Ö., Bryjak, M., *Removal of boron from seawater by selective ion exchange resins*. Reactive and Functional Polymers, 2007. **67**(12): p. 1643-1650.
44. Kabay, N., Yılmaz, I., Yamac, S., Samatya, S., Yuksel, M., Yuksel, U., Arda, M., Sağlam, M., Iwanaga, T., Hirowatari, K., *Removal and recovery of boron from geothermal wastewater by selective ion exchange resins. I. Laboratory tests*. Reactive and Functional Polymers, 2004. **60**: p. 163-170.
45. Yılmaz, I., Kabay, N., Yuksel, M., Holdich, R., Bryjak, M., *Effect of ionic strength of solution on boron mass transfer by ion exchange separation*. Separation Science and Technology, 2007. **42**(5): p. 1013-1029.
46. Simonnot, M.O., Castel, C., Nicolaï, M., Rosin, C., Sardin, M., Jauffret, H., *Boron removal from drinking water with a boron selective resin: is the treatment really selective?* Water Research, 2000. **34**(1): p. 109-116.
47. Yan, C., Yi, W., Ma, P., Deng, X., Li, F., *Removal of boron from refined brine by using selective ion exchange resins*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **154**(1-3): p. 564-571.
48. Baek, K.W., Song, S.H., Kang, S.H., Rhee, Y.W., Lee, C.S., Lee, B.J., Hudson, S., Wang, T.S., *Adsorption kinetics of boron by anion exchange resin in packed column bed*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2007. **13**(3): p. 452-456.
49. İpek, İ.Y., Kabay, N., Yuksel, M., Kirmizisakal, Ö., Bryjak, M., *Removal of Boron from Balçova-Izmir Geothermal Water by Ion Exchange Process: Batch and Column Studies*. Chemical Engineering Communications, 2008. **196**(1-2): p. 277-289.
50. Yılmaz, A.E., Boncukcuoglu, R., Yılmaz, M.T., Kocakerim, M.M., *Adsorption of boron from boron-containing wastewaters by ion exchange in a continuous reactor*. Journal of Hazardous Materials, 2005. **117**(2-3): p. 221-226.
51. Arias, M.F.C., IBru, L.V., Rico, D.P., Galvañ, P.V., *Comparison of ion exchange resins used in reduction of boron in desalinated water for human consumption*. Desalination, 2011. **278**(1-3): p. 244-249.
52. Santander, P., Rivas, B.L., Urbano, B.F., İpek, İ.Y., Özkula, G., Arda, M., Yuksel, M., Bryjak, M., Kozlecki, T., Kabay, N., *Removal of boron from geothermal water by a novel boron selective resin*. Desalination, 2013. **310**: p. 102-108.
53. Biçak, N., Bulutçu, N., Şenkal, B.F., Gazi, M., *Modification of crosslinked glycidyl methacrylate-based polymers for boron-specific column extraction*. Reactive and Functional Polymers, 2001. **47**(3): p. 175-184.

54. Wang, L., Qi, T., Gao, Z., Zhang, Y., Chu, J., *Synthesis of N-methylglucamine modified macroporous poly(GMA-co-TRIM) and its performance as a boron sorbent*. *Reactive and Functional Polymers*, 2007. **67**(3): p. 202-209.
55. Köse, T.E., Öztürk, N., *Boron removal from aqueous solutions by ion-exchange resin: Column sorption–elution studies*. *Journal of Hazardous Materials*, 2008. **152**(2): p. 744-749.
56. Demey, H., Vincent, T., Ruiz, M., Nogueras, M., Sastre, A.M., Guibal, E., *Boron recovery from seawater with a new low-cost adsorbent material*. *Chemical Engineering Journal*, 2014. **254**: p. 463-471.
57. Bououden, Z., *Adsorption du bore en solution aqueuse par le charbon actif et l'alumine. Mémoire pour l'obtention du diplôme de Magistère en Chimie Analytique et Physique, Université Mentouri-Constantine, Algérie* 2007.
58. Öztürk, N., Kavak, D., *Boron removal from aqueous solutions by adsorption on waste sepiolite and activated waste sepiolite using full factorial design*. *Adsorption*, 2004. **10**(3): p. 245-257.
59. Cengeloglu, Y., Tor, A., Arslan, G., Ersoz, M., Sait, G., *Removal of boron from aqueous solution by using neutralized red mud*. *Journal of Hazardous Materials*, 2007. **142**(1-2): p. 412-417.
60. Garcia-Soto, M.d.M.F., Camacho, E.M., *Boron removal by means of adsorption with magnesium oxide*. *Separation and Purification Technology*, 2006. **48**(1): p. 36-44.
61. Ferreira, O.P., Moraes, S.G., Durán, N., Cornejo, L., Alves, O.L., *Evaluation of boron removal from water by hydrotalcite-like compounds*. *Chemosphere*, 2006. **62**(1): p. 80-88.
62. Karahan, S., Yurdakoç, M., Seki, Y., Yurdakoç, K., *Removal of boron from aqueous solution by clays and modified clays*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006. **293**(1): p. 36-42.
63. Yurdakoç, M., Seki, Y., Karahan, S., Yurdakoç, K., *Kinetic and thermodynamic studies of boron removal by Siral 5, Siral 40, and Siral 80*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005. **286**(2): p. 440-446.
64. Seki, Y., Seyhan, S., Yurdakoç, M., *Removal of boron from aqueous solution by adsorption on Al₂O₃ based materials using full factorial design*. *Journal of Hazardous Materials*, 2006. **138**(1): p. 60-66.
65. Kavak, D., *Removal of boron from aqueous solutions by batch adsorption on calcined alunite using experimental design*. *Journal of Hazardous Materials*, 2009. **163**(1): p. 308-314.

66. Pontié, M., Charcosset, C., *Seawater, brackish waters and natural waters treatment with hybrid membrane processes, in Integrated Membrane Systems and Processes*. A. Basile, C. Charcosset, Editors Wiley. ed. 2016. 169-196.
67. Berland, J.M., Juery, C., *Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau*. Document technique, 2002, N° 14, Fonds National pour le Développement des Adductions d'Eau, Ministère de l'Agriculture, de l'Alimentation, de la Pêche et des Affaires Rurales.
68. Kabay, N., Bryjak, M., Schlosser, S., Kitis, M., Avlonitis, S., Matejka, Z., Al-Mutaz, I., Yuksel, M., *Adsorption-membrane filtration (AMF) hybrid process for boron removal from seawater: an overview*. Desalination, 2008. **223**(1-3): p. 38-48.
69. Kabay, N., Yilmaz, İ., Bryjak, M., Yüksel, M., *Removal of boron from aqueous solutions by a hybrid ion exchange-membrane process*. Desalination, 2006. **198**(1-3): p. 158-165.
70. Bryjak, M., Wolska, J., Kabay, N., *Removal of boron from seawater by adsorption-membrane hybrid process: implementation and challenges*. Desalination, 2008. **223**(1-3): p. 57-62.
71. Koltuniewicz, A., Witek, A., Bezak, K., *Efficiency of membrane-sorption integrated processes*. Journal of Membrane Science, 2004. **239**(1): p. 129-141.
72. Ipek, I.Y., Holdich, R., Kabay, N., Bryjak, M., Yuksel, M., *Kinetic behaviour of boron selective resins for boron removal using seeded microfiltration system*. Reactive and Functional Polymers, 2007. **67**(12): p. 1628-1634.
73. Holdich, R.G., Cumming, I.W., Perni, S., *Boron Mass Transfer During Seeded Microfiltration*. Chemical Engineering Research and Design, 2006. **84**(1): p. 60-68.
74. Samatya, S., Köseoğlu, P., Kabay, N., Tuncel, A., Yüksel, M., *Utilization of geothermal water as irrigation water after boron removal by monodisperse nanoporous polymers containing NMDG in sorption-ultrafiltration hybrid process*. Desalination, 2015. **364**: p. 62-67.
75. Kabay, N., Köseoğlu, P., Yavuz, E., Yüksel, Ü., Yüksel, M., *An innovative integrated system for boron removal from geothermal water using RO process and ion exchange-ultrafiltration hybrid method*. Desalination, 2013. **316**: p. 1-7.
76. Kabay, N., Köseoğlu, P., Yapıcı, D., Yüksel Ü., Yüksel, M., *Coupling ion exchange with ultrafiltration for boron removal from geothermal water-investigation of process parameters and recycle tests*. Desalination, 2013. **316**: p. 17-22.
77. Onderková, B., Šchlosser, Š., Blahušiak, M., Búgel, M., *Microfiltration of suspensions of microparticulate boron adsorbent through a ceramic membrane*. Desalination, 2009. **241**(1-3): p. 148-155.

78. Yilmaz, İ., Kabay, N., Brjyak, M., Yüksel, M., Wolska, J., Koltuniewicz, A., *A submerged membrane–ion-exchange hybrid process for boron removal*. *Desalination*, 2006. **198**(1–3): p. 310-315.
79. Limousin, G., Gaudet, J.P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthès, V., Krimissa, M., *Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement*. *Applied Geochemistry*, 2007. **22**(2): p. 249-275.
80. Pagnanelli, F., Beolchini, F., Di Biase, A., Vegliò, F., *Effect of equilibrium models in the simulation of heavy metal biosorption in single and two-stage UF/MF membrane reactor systems*. *Biochemical Engineering Journal*, 2003. **15**(1): p. 27-35.
81. Ho, Y.S., Chiu, W.T., Wang, C.C., *Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust*. *Bioresource Technology*, 2005. **96**(11): p. 1285-1291.
82. Wu, F.C., Liu, B.L., Wu, K.T., Tseng, R.L., *A new linear form analysis of Redlich–Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes*. *Chemical Engineering Journal*, 2010. **162**(1): p. 21-27.
83. Lou, J., Foutch, G.L., *Chapter 4 - Ion Exchange Borate Kinetics*, in *Boron Separation Processes*, N. Kabay, M. Bryjak, N. Hilal, Editors. 2015, Elsevier: Amsterdam. p. 107-130.
84. Valderrama, C., Gamisans, X., de las Heras, F.X., Cortina, J.L., Farran, A., *Kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons removal using hyper-cross-linked polymeric sorbents MacroneHypersol MN200*. *Reactive and Functional Polymers*, 2007. **67**: p. 1515-1529.
85. İpek, İ.Y., Kabay, N., Yüksel, M., *Modeling of fixed bed column studies for removal of boron from geothermal water by selective chelating ion exchange resins*. *Desalination*, 2013. **310**: p. 151-157.
86. Sah R.N., Brown, P.H., *Boron determination- A review of analytical methods*. *Microchemical Journal*, 1997. **56**: p. 285-304.
87. AFNOR, *Dosage du bore par spectrométrie d'absorption moléculaire, Méthode à l'azométhine H*, in *Qualité de l'eau*. ANFOR, 2001, T 90-041.
88. Wikipedia, https://fr.wikipedia.org/wiki/Picoplancton_photosynth%C3%A9tique.
89. de O. Manes, C.L., Barbe, C., West, N.J., Rapenne, S., Lebaron, P., *Impact of Seawater-Quality and Water Treatment Procedures on the Active Bacterial Assemblages at Two Desalination Sites*. *Environmental Science & Technology*, 2011. **45**(14): p. 5943-5951.
90. Ng, H.Y., Elimelech, M., *Influence of colloidal fouling on rejection of trace organic contaminants by reverse osmosis*. *Journal of Membrane Science*, 2004. **244**(1-2): p. 215-226.

91. Darwish, N.B., Kochkodan, V., Hilal, N., *Microfiltration of micro-sized suspensions of boron-selective resin with PVDF membranes*. Desalination, 2017. **403**(Supplement C): p. 161-171.
92. Simsek, E.B., Beker, U., Senkal, B.F., *Predicting the dynamics and performance of selective polymeric resins in a fixed bed system for boron removal*. Desalination, 2014. **349**: p. 39-50.
93. Kumar, M., Adham, S.A., Pearce, W.R., *Investigation of seawater reverse osmosis fouling and its relationship to pretreatment type*. Environmental Science & Technology, 2006. **40**(6): p. 2037-2044.
94. Corral, A.F., Yenal, U., Strickle, R., Yan, D., Holler, E., Hill, C., Ela, W.P., Arnold, R.G., *Comparison of slow sand filtration and microfiltration as pretreatments for inland desalination via reverse osmosis*. Desalination, 2014. **334**(1): p. 1-9.
95. Ruthven, D.M., *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. John Wiley & Sons, New York., 1984.
96. Yang, R.T., *Gas Separation by Adsorption Processes, 1st Edition*., Butterworth-Heinemann, Boston, 1987.

Annexes

Programmes Matlab

La description de solveur od15s

[t, y] = solveur ('F', tspan, y₀) avec tspan = [t₀ t_{final}] intègre le système de différentiel équations

y' = F (t, y) de l'instant t₀ à l'état final avec les conditions initiales y₀. 'F' est une fonction contenant toutes les bilans de matière du système suivant :

$$V \frac{dC}{dt} = Q_i (C_o - C) - m \frac{d\bar{q}}{dt}$$

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = \left(\frac{3K}{R_p \rho_p} \right) (C_i - q_{(i,m)})$$

$$\left(\frac{\partial C_i}{\partial t} \right) = \frac{F}{V} (C_F - C_i) - \left(\frac{m_r}{V} \right) \left(\frac{3K}{R_p \rho_p} \right) (C_i - q_{(i,m)})$$

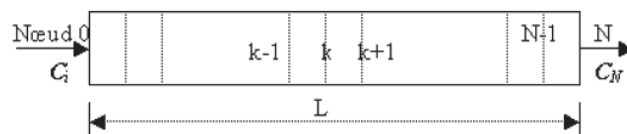
$$\left(\frac{\partial q_i}{\partial t} \right) = \left(\frac{D_{eff}}{1 + (1 - \varepsilon) / \varepsilon \times \rho_p \times F'} \right) \left(\frac{q_{(i,j+1)} - 2 \times q_{(i,j)} + q_{(i,j-1)}}{dr^2} + \frac{2}{r_j} \frac{q_{(i,j)} - q_{(i,j-1)}}{dr} \right)$$

Ensemble d'équations différentielles résolues par od15s par MATLAB

$$q_e = q_s \frac{K_L C^n}{1 + K_L C^n}$$

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_2 (q_e - q)^m$$

La solution des ces équations donne le profil de concentration en fonction du temps avec les conditions initiale de C (0) = 0 , q(0) = 0 et condition d'entré C(t = 0) = C_e.



Discretisation (différences finies)

Discrétisation :

$$\left(\frac{\partial C_i}{\partial z}\right)_{z=k} = \left(\frac{C_{i,k} - C_{i,k-1}}{\Delta z}\right)$$

$$\left(\frac{\partial C_i}{\partial t}\right) = \frac{u}{\varepsilon} \left(\frac{C_i - C_{i-1}}{\Delta z}\right) - \frac{3K}{R_p} \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon}\right) (C_i - c(i,m))$$

$$F' = \left(\frac{q_s \times b}{(1 + b \times q_{(i,j)})^2}\right)$$

$$\left(\frac{\partial q_i}{\partial t}\right) = \left(\frac{D_{eff}}{1 + (1-\varepsilon)/\varepsilon \times \rho_p \times F'}\right) \left(\frac{q_{(i,j+1)} - 2 \times q_{(i,j)} + q_{(i,j-1)}}{dr^2} + \frac{2}{r_j} \frac{q_{(i,j)} - q_{(i,j-1)}}{dr}\right)$$

Ensemble d'équations différentielles résolues par od15s par MATLAB

Premier programme : Système en bach

Programme d'optimisation des courbes de cinétique

```
%programme principal
clear all
close all

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Modèle un équilibre d'adsorption decrit par Langmuir
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

global n m u dz Rp qs b rop dr L Cexp
%----- Data de manipes -----
% load('dataq5ppm300mm.txt')% data isotherm amberlite 300-500 mm
% texp=dataq5ppm300mm(:,1);% x data
% qexp=dataq5ppm300mm(:,2); % y data
% Cexp=dataq5ppm300mm(:,3); % y data Cb=4.577777778

load('dataq5ppm1.txt')% data isotherm amberlite 40-60 mm
texp=dataq5ppm1(1:end,1);% x data
qexp=dataq5ppm1(1:end,2); % y data
Cexp=dataq5ppm1(1:end,3); % y data

% load('data300_920DIImm.txt')% data isotherm Diaion 300-920 µm original
% texp=data300_920DIImm(1:end-1,1);% x data
% qexp=data300_920DIImm(1:end-1,2); % y data
% Cexp=data300_920DIImm(1:end-1,3); % y data

% load('dataamber300_700mm.txt')% data isotherm amberlite 300-700 mm original
% texp=dataamber300_700mm(1:end-1,1);% x data
```

```

% qexp=dataamber300_700mm(1:end-1,2); % y data
% Cexp=dataamber300_700mm(1:end-1,3); % y data

% load('dataamber300_700PURmm.txt')% data isotherm purolite 300-700 mm original
% texp=dataamber300_700PURmm(1:end-1,1);% x data
% qexp=dataamber300_700PURmm(1:end-1,2); % y data
% Cexp=dataamber300_700PURmm(1:end-1,3); % y data
%-----
n=1;
m=20;
% K=1.8e-2;
% eps=.31;
% epsp=0.2;
% deb=2.e-6;%en m3/min = 2mL/min
% L=3.9e-2; %en m = 3.9 cm;
% Di=1.e-2;%en m = 1 cm
masse=1e3;%en kg = 1 g

% qs=4.013;% %en kg/kg de resin diaion original LANG
% b=8.4047;%en m3/kg
%
% qs=3.78951744259992;%Purolite original LANG
% b= 5.59934705064797;

% b=34.5007140521725;% amberlite 300-920 original LANG
% qs=5.6048923623801;

qs=6.23;% amberlite 40-60 original LANG
b= 14.24;

% Deff=1.02e-10;
% S=pi*Di^2/4;% en m2
% V=S*L; % m3
% u=deb/S; % en m/min
% rop= masse/((1-eps)*(V*1000))
% rop=722; %diaion 722 g/l ou kg/m3

%Shipping Weight (approx.) 670 - 730 g/l Purolite
% %AMBERLITE™ IRA743 700 g/L
% %diaion 722 g/l ou kg/m3
% % row=(670+730)/2;
rop=700; % amberlite
dp=50.e-6;%550 micron
Rp=dp/2; %m

% k0=1e-3; % 1e-2 ok pour diaion et purolite avec epsi 0.2 et N=40
K0=0.01
epsp0=10;
Deff0=1;

pmobile0=[K0 epsp0 Deff0];

lb = [0 0 0];
ub = [inf 1 inf];

options=optimset('Display','iter','TolFun',1e-4,'TolX',1e-4,...
'MaxFunEvals',10000,'LargeScale','on','DiffMaxChange',1,'DiffMinChange',1E-5)

t=texp;

```

```

Cqexp=[Cexp];
[pmobile, resnorm, residual, exitflag, output, lambda, jacobian]=lsqcurvefit(@fonc2batch, pmobile0, t, Cqexp, lb, ub, options);
% [pmobile, resnorm, residual, exitflag, output, lambda, jacobian]=lsqnonlin('fonc4', pmobile0, lb, ub, options, t, Cexp);

K=pmobile(1)
epsp=pmobile(2)
Deff=pmobile(3)
% qs=pmobile(5)
% b=pmobile(6)

%definition des conditions initiales
c0=zeros(n,m);
C0=ones(n,1)*Cexp(1);

C0(1)=Cexp(1); %6 ppm = 5 mg/L
k=1;
for i=1:n
    y0(k)=C0(i);
    k=k+1;
end
for i=1:n
    for j=1:m
        y0(k)=c0(i,j);
        k=k+1;
    end
end

options=odeset('RelTol',1e-7,'AbsTol',1e-7);
tspan=[0:0.1:500];
[t,y]=ode15s(@dercolbatch,tspan,y0,options,pmobile);
Cs=y(:,n);
% AA=[texp*2/3.8 Cexp/Ce]; % BV
BB=[t Cs/C0(1)];

%
% save 'E:\Assma2014\Paper and new graphe\CcalDp40-60AMB.txt' BB -ascii -double
% save 'E:\Assma2014\Paper and new graphe\CexpDp300-920DIA.txt' B -ascii -double

figure
plot(texp,Cexp/C0(1),'* k')
hold on
plot(t,Cs/C0(1),'r')
title('Ci=Cf=5ppm ')
xlabel('Temps (min) ')
ylabel(' C/Co')
legend('ambelite')
grid

```

%-----

Fonction utilisé en système batch

```

function dy=dercolbatch(t,y,pmobile)
global n m u dz Rp qs b rop dr L Cexp

dC=zeros(n,1);%declaration du vecteur dC
C=ones(n,1)*Cexp(1);%declaration du vecteur C
Fprime=zeros(n,m);%declaration de la matrice Fprime

```

```

dc=zeros(n,m);%declaration de la matrice dc
c=zeros(n,m);%declaration de la matrice c

K=pmobile(1);
epsp=pmobile(2);
Def=pmobile(3);
% qs=pmobile(5);
% b=pmobile(6);

K=K*1E-3;
Def= Def*1e-10;
Def=50.23*1e-10;
epsp= 0.501;
dr=Rp/(m-1);
r=[0:dr:Rp];

dz=L/(n-1);
z=[0:dz:L];
%Equations sur la colonne
dC(1)=0;
k=1;
for i=1:n
    C(i)=y(k);
    k=k+1;
end
for i=1:n,
    for j=1:m,
        c(i,j)=y(k);
        k=k+1;
    end
end

for i=1:n,
    dC(i)=- (3*K/(Rp*rop)) * (C(i)-c(i,m));
end

%equations sur la résine

for i=1:n,
    for j=1:m,
        Fprime(i,j)=qs*b/(1+b*c(i,j))^2;
    end
end
for i=1:n,
    dc(i,1)=Def/(1+((1-epsp)/epsp)*rop*Fprime(i,1))*(c(i,2)-c(i,1))/dr^2;
    for j=2:m-1
        dc(i,j)=Def/(1+((1-epsp)/epsp)*rop*Fprime(i,j))*((c(i,j+1)-2*c(i,j)+c(i,j-1))/dr^2+(2/r(j))*(c(i,j)-c(i,j-1))/dr);
    end

    dc(i,m)=Def/(1+((1-epsp)/epsp)*rop*Fprime(i,m))*((C(i)-2*c(i,m)+c(i,m-1))/dr^2+(2/r(m))*(K/Def)*(C(i)-c(i,m)));
end

%définition du vecteur dy;
k=1;
for i=1:n
    dy(k,1)=dC(i);
    k=k+1;
end
for i=1:n,

```

```

    for j=1:m,
        dy(k,1)= dc(i,j);
        k=k+1;
    end
end
end
end

```

Deuxième programme : Système hybride (membrane et MF)

Programme correspondant au modèle complet de procédé

```

clear all
close all
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Modèle cinétique diffusion en pore avec un équilibre d'adsorption décrit par
Langmuir
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

global n m Rp qs b rop mr V1 CF F J C0
-----
% run data5g % data input pour les quatre teste ont été effectués

load('data5ppm.txt')
texp=data5ppm(:,1);% t temps en min data
Cexp3=data5ppm(:,2); % y data pour le masse de résine de 3g.
Cexp5=data5ppm(:,3); % y data pour le masse de résine de 5g.
Cexp7=data5ppm(:,4); % y data pour le masse de résine de 7g.
Cexp10=data5ppm(:,5); % y data pour le masse de résine de 10g.

Cqexp=[Cexp7];% ,Cexp5,Cexp7,Cexp10];
t= texp ;

% calculi d'isotherme de Langmuir sur de taille de 40-60µm
qs=6.23;
b=14.24;
CF=Cqexp(1);

mr=7; % mass of resine in g
V1=3 ; %total volume in L
F=0.035 ; % l/min from experiment
% initial condition
Ci=CF; % initial concentration of boron ppm
J= F; %permeat side membrane l/min
=====
n=1;
m=20;
% K=1.8e-2;
% eps=.31;

qs=6.23;% Amberlite 40-60 original LANG
b= 14.24;
rop=700; % g/l ou kg/m3
%Shipping Weight (approx.) 670 - 730 g/l Purolite
% %AMBERLITE™ IRA743 700 g/L
% %Diaion 722 g/l ou kg/m3
% % row=(670+730)/2;
dp=50.e-6;%550 micron
Rp=dp/2; %m

K0=0.1

```

```

epsp0=.1;
Def0=1;

pmobile0=[K0 epsp0];
lb = [0 0];
% lb = [0 0.4 0];
% ub = [inf 0.6 0.5 0.7];
ub = [inf 1 inf];

options=optimset('Display','iter','TolFun',1e-4,'TolX',1e-4,...
'MaxFunEvals',10000,'LargeScale','on','DiffMaxChange',1,'DiffMinChange',1E-5)

t=texp;

[pmobile, resnorm, residual, exitflag, output, lambda, jacobian]=lsqcurvefit(@membranefonc
2batch,pmobile0,t,Cqexp,lb,ub,options);
%[pmobile, resnorm, residual, exitflag, output, lambda, jacobian]=lsqnon-
lin('fonc4',pmobile0,lb,ub,options,t,Cexp);

K=pmobile(1)
epsp=pmobile(2)

%définition des conditions initiales
c0=zeros(n,m);
C0=ones(n,1)*CF;

C0(1)=CF; %6 ppm = 5 mg/L
k=1;
for i=1:n
    y0(k)=C0(i);
    k=k+1;
end
for i=1:n
    for j=1:m
        y0(k)=c0(i,j);
        k=k+1;
    end
end

options=odeset('RelTol',1e-7,'AbsTol',1e-7);
tspan=[0:1:1000];
[t,y]=ode15s(@membranedercolbatch,tspan,y0,options,pmobile);

Cs=y(:,n);

% AA=[texp*2/3.8 Cexp/Ce]; % BV
BB=[t Cs/CF];

% save 'E:\Assma2014\Paper and new graphe\CcalDp40-60AMB.txt' BB -ascii -
double
% save 'E:\Assma2014\Paper and new graphe\CexpDp300-920DIA.txt' B -ascii -
double

%=====

figure
plot(texp,Cqexp/CF,'* k')
hold on
plot(t,Cs/CF,'r')

```



```

title('Ci=Cf=5ppm ')
xlabel('Temps (min) ')
ylabel(' C/Co')
legend('ambelite')
grid

```

Fonction utilisé pour le système hybride

```

function dy=membranedercolbatch(t,y,pmobile)
global n m Rp qs b rop mr V1 CF F J C0

dC=zeros(n,1);%declaration du vecteur dC
C=ones(n,1)*CF;%declaration du vecteur C
Fprime=zeros(n,m);%declaration de la matrice Fprime
dc=zeros(n,m);%declaration de la matrice dc
c=zeros(n,m);%declaration de la matrice c

K=pmobile(1);
epsp=pmobile(2);
Deff=pmobile(3);
% qs=pmobile(5);
% b=pmobile(6);

% K = 0.000885*mr + 0.00518;
K = -0.0002*mr^2 + 0.0044*mr - 0.0077; % 2ed degree
% K = 8E-05*mr^3 - 0.0017*mr^2 + 0.0129*mr - 0.0225 ;% 3 degree
%K=0.5415+1.4443*mr;
% K=K*1E-3;
% epsp=0.6821;
% Deff=Deff*1e-10;

Deff=50.2971e-10;

% epsp=0.551;%
dr=Rp/(m-1);
r=[0:dr:Rp];

% dz=L/(n-1);
% z=[0:dz:L];
%Equations sur la colonne
dC(1)=0;
k=1;
for i=1:n
    C(i)=y(k);
    k=k+1;
end
for i=1:n,
    for j=1:m,
        c(i,j)=y(k);
        k=k+1;
    end
end
% dC = (F/V) *CF- (m/V) *dq- (J/V) *C- (C/V) *dV;
for i=1:n,
    dC(i)=(F/V1) *CF- (mr/V1) * (3*K/(Rp*rop)) * (C(i)-c(i,m)) - (J/V1) *C(i);
%     dC(i)=-(mr/V1) * (3*K/(Rp*rop)) * (C(i)-c(i,m));
end

%equations sur la résine

for i=1:n,
    for j=1:m,

```

```

        Fprime(i,j)=qs*b/(1+b*c(i,j))^2;
    end
end
for i=1:n,
    dc(i,1)=Defff/(1+((1-epsp)/epsp)*rop*Fprime(i,1))*(c(i,2)-c(i,1))/dr^2;
    for j=2:m-1
        dc(i,j)=Defff/(1+((1-epsp)/epsp)*rop*Fprime(i,j))*((c(i,j+1)-2*c(i,j)+c(i,j-1))/dr^2+(2/r(j))*(c(i,j)-c(i,j-1))/dr);
    end

    dc(i,m)=Defff/(1+((1-epsp)/epsp)*rop*Fprime(i,m))*((C(i)-2*c(i,m)+c(i,m-1))/dr^2+(2/r(m))*(K/Defff)*(C(i)-c(i,m)));
end

%définition du vecteur dy;
k=1;
for i=1:n
    dy(k,1)=dC(i);
    k=k+1;
end
for i=1:n,
    for j=1:m,
        dy(k,1)= dc(i,j);
        k=k+1;
    end
end
end
end

```

%-----

Troisième programme : Colonne de sorption (lit fixe)

```

%programme principal
clear all
close all

%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
% Modèle un équilibre d'adsorption décrit par Langmuir
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%

global n m u dz Rp qs b rop dr L

tic
% load('Data_Dianon300_500.txt') %data Dianon 300-500 µm
% Cexp=Data_Dianon300_500(:,2);
% texp=Data_Dianon300_500(:,1);
% % %
% load('Data_Dianon500_600.txt') %data Dianon 500-600 µm
% Cexp=Data_Dianon500_600(:,2);
% texp=Data_Dianon500_600(:,1);

load('Data_Dianon300_920.txt') %data Dianon 300-920 µm      original
Cexp=Data_Dianon300_920(:,2);% en ppm
texp=Data_Dianon300_920(:,1);%en min
%
% load('Data_Purolit300_650.txt') %data Purolit 300-650 original
% Cexp=Data_Purolit300_650(:,2);
% texp=Data_Purolit300_650(:,1);
%
% load('Data_Purolit500_650.txt') %data Purolit 500-650

```

```

% Cexp=Data_Purolit500_650(:,2);
% texp=Data_Purolit500_650(:,1);

% load('Data_Purolit300_500.txt') %data Purolit 300-500
% Cexp=Data_Purolit300_500(:,2);
% texp=Data_Purolit300_500(:,1);
% % %
%
% load('Data_Ambr300_500.txt') %data amberlite 300-500 µm
% Cexp=Data_Ambr300_500(:,2);
% texp=Data_Ambr300_500(:,1);

load('Data_Ambr300.txt') %data amberlite 300-720 µm original
Cexp=Data_Ambr300(:,2);
texp=Data_Ambr300(:,1);

% load('Data_Ambr500_590.txt') %data amberlite 500-590 µm
% Cexp=Data_Ambr500_590(:,2);
% texp=Data_Ambr500_590(:,1);
% %
% load('Data_Ambr600_720.txt') %data amberlite 600-720 µm
% Cexp=Data_Ambr600_720(:,2);
% texp=Data_Ambr600_720(:,1);

n=20;
m=20;
% K=1.8e-2;
% eps=.31;

% epsp=0.2;
deb=2.e-6;%en m3/min = 2mL/min
L=3.9e-2; %en m = 3.9 cm;
Di=1.e-2;%en m = 1 cm
masse=2e3;%en kg = 2 g

% qs=6.52e-3;%en kg/kg de resine = 6.52 mg/g
% b=1.78e3;%en m3/kg = 1.78 L/mg

% qs=4.013;% en kg/kg de resin diaion original LANG
% b=8.4047;%en m3/kg
% %
% qs=3.78951744259992;%Purolite original LANG
% b= 5.59934705064797;

b=34.5007140521725;% amberlite 300-920 original LANG
qs=5.6048923623801;

% Deff=1.02e-10;
S=pi*Di^2/4;% en m2
V=S*L; % m3
u=deb/S; % en m/min
% rop= masse/((1-eps)*(V*1000))
% rop=722; %diaion 722 g/l ou kg/m3
rop=700; % amberlite
% rop=(670+730)/2; %purolite
dp=500.e-6;%550 micron
Rp=dp/2; %m

% k0=1e-3; % 1e-2 ok pour diaion et purolite avec epsi 0.2 et N=40
K0=1e-3;
eps0=0.5;

```

```

epsp0=0.1;
Def0=0.1;
qs0=2.;
b0=2;
%
bile0=[1.08013157733322,0.711126294343994,0.521481778356389,2.37133164199792,3.4
6343822121642,47.4189549590044]
pmobile0=[K0 eps0 epsp0 Def0];
lb = [0 0 0 0];
% lb = [0 0.1 0.1 1];
% ub = [inf 0.6 0.5 0.7];
ub = [];

options=optimset('Display','iter','TolFun',1e-3,'TolX',1e-3,...
'MaxFunEvals',10000,'LargeScale','on','DiffMaxChange',1,'DiffMinChange',1E-5)

t=texp;
Cqexp=[Cexp];
[pmo-
bile, resnorm, residual, exitflag, output, lambda, jacobian]=lsqcurvefit(@fonc2, pmobil
e0, t, Cqexp, lb, ub, options);
%[pmobile, resnorm, residual, exitflag, output, lambda, jacobian]=
lsqnonlin('fonc4', pmobile0, lb, ub, options, t, Cexp);

K=pmobile(1)
eps=pmobile(2)
epsp=pmobile(3)
Def=pmobile(4)
% qs=pmobile(5)
% b=pmobile(6)

%definition des conditions initiales
c0=zeros(n,m);
C0=zeros(n,1);

C0(1)=5.0; %6 ppm = 5 mg/L
k=1;
for i=1:n
    y0(k)=C0(i);
    k=k+1;
end
for i=1:n
    for j=1:m
        y0(k)=c0(i,j);
        k=k+1;
    end
end

% load('Data_Dianon300_920.txt') %data Dianon 300-920 µm original
% Cexp=Data_Dianon300_920(:,2);% en ppm
% texp=Data_Dianon300_920(:,1);%en min
% pmobile=[1.194823359 0.527711255 0.777575312 11.38055573];% diaion
% qs=4.013;% %en kg/kg de resin diaion original LANG
% b=8.4047;%en m3/kg

% pmobile=[1.093970401 0.677066221 0.319993426 1.081170541 3.763043342
1.000000005] % amberlite

%
options=odeset('RelTol',1e-7,'AbsTol',1e-7);
tspan=[0:1:5000];

```

```

[t,y]=ode15s(@dercol,tspan,y0,options,pmobile);

Cs=y(:,n);

AA=[texp*2/3.2 Cexp/C0(1)]; % BV
BB=[t*2/4.6 Cs/C0(1)]
%
% save 'E:\dataPURCal300-500.txt' BB -ascii -double
% save 'E:\Assma2014\Paper and new graphe\daataAMBERCexp300-650.txt' AA -ascii
-double
% %

figure
plot(texp,Cexp/C0(1),'* k')
hold on
plot(t,Cs/C0(1),'r')
title('Ci=Cf=5ppm ')
xlabel('Temps (min) ')
ylabel(' C/Co')
legend('ambelite')
grid

toc

%-----

```

Function utilize en lit fixe

```

function dy=dercol(t,y,pmobile)
global n m u dz Rp qs b rop dr L

dC=zeros(n,1);%declaration du vecteur dC
C=zeros(n,1);%declaration du vecteur C
Fprime=zeros(n,m);%declaration de la matrice Fprime
dc=zeros(n,m);%declaration de la matrice dc
c=zeros(n,m);%declaration de la matrice c

K=pmobile(1);
eps=pmobile(2);
epsp=pmobile(3);
Def=pmobile(4);
% qs=pmobile(5);
% b=pmobile(6);

K=K*1E-3;
% Def=Def*1e-10;
% Deffusivte effectif et prosite obtenu en systme batch
Def= 443.4266e-10;
% epsp=0.56
dr=Rp/(m-1);
r=[0:dr:Rp];

dz=L/(n-1);
z=[0:dz:L];
%Equations sur la colonne
dC(1)=0;
k=1;
for i=1:n
    C(i)=y(k);

```

```

        k=k+1;
    end
    for i=1:n,
        for j=1:m,
            c(i,j)=y(k);
            k=k+1;
        end
    end
end

for i=2:n,
    dC(i)=-(u/eps)*(C(i)-C(i-1))/dz-(3*K/Rp)*((1-eps)/eps)*(C(i)-c(i,m));
end

%equations sur la résine

for i=1:n,
    for j=1:m,
        Fprime(i,j)=qs*b/(1+b*c(i,j))^2;
    end
end
for i=1:n,
    dc(i,1)=Defff/(1+((1-eps)/eps)*rop*Fprime(i,1))*(c(i,2)-c(i,1))/dr^2;
    for j=2:m-1
        dc(i,j)=Defff/(1+((1-eps)/eps)*rop*Fprime(i,j))*((c(i,j+1)-2*c(i,j)+c(i,j-1))/dr^2+(2/r(j))*(c(i,j)-c(i,j-1))/dr);
    end

    dc(i,m)=Defff/(1+((1-eps)/eps)*rop*Fprime(i,m))*((C(i)-2*c(i,m)+c(i,m-1))/dr^2+(2/r(m))*(K/Defff)*(C(i)-c(i,m)));
end

%définition du vecteur dy;
k=1;
for i=1:n
    dy(k,1)=dC(i);
    k=k+1;
end
for i=1:n,
    for j=1:m,
        dy(k,1)=dc(i,j);
        k=k+1;
    end
end
end
end

%-----

```