

*Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 92 - 2005*  
*ISBN 2-910239-66-7, Ed. SFGP, Paris, France*

## **Couplage de procédés physico-chimiques et séparation par membranes pour la rétention de matières organiques dans les eaux.**

KHIRANI Sarah<sup>a\*</sup>, MANERO Marie-Hélène<sup>b\*</sup>, BEN AIM Roger<sup>a\*</sup>, SMITH Paul James<sup>c</sup>  
et VIGNESWARAN Saravanamuth<sup>c</sup>.

<sup>a</sup> INSA de Toulouse LIPE/GPI

135 Avenue de Ranguetil, 31077 Toulouse, France

<sup>b</sup> IUT Paul Sabatier

Dépt Génie Chimique, 137 av de Ranguetil, 31077 Toulouse, France

<sup>c</sup> Faculty of Engineering / University of Technology Sydney

P.O. Box 123, Broadway, Sydney, NSW, Australie

### **Résumé :**

Les eaux naturelles comme les effluents secondaires produits par les stations d'épuration contiennent des matières organiques qui constituent actuellement l'une des cibles prioritaires des filières de production d'eau potable ou de réutilisation des eaux usées. Les membranes de Microfiltration et d'Ultrafiltration ne retiennent que très partiellement ces composés organiques de faible masse moléculaire qui sont par ailleurs responsables de phénomènes importants de colmatage. Un réacteur à membranes immergées analogue dans son principe aux bio réacteurs à membrane semble constituer un outil adapté pour réaliser simultanément dans le même équipement la réaction physico-chimique et la séparation membranaire.

Les résultats présentés concernent les deux aspects : ils ont été obtenus sur des effluents secondaires ou des solutions de matières humiques :

- Recherche d'un adsorbant ou d'une résine échangeuse d'ions susceptible de constituer une alternative au charbon actif en poudre utilisé jusqu'ici, en permettant notamment une régénération plus facile.
- Essais à l'échelle pilote sur un réacteur à membranes immergées.

**Mots-clés :** Adsorption, Membrane, Procédé Hybride, Traitement des Eaux.

### **1. Introduction :**

Les substances humiques (fraction majoritaire de la matière organique naturelle MON) sont l'objet d'une attention particulière dans le domaine du traitement de l'eau du fait de leur potentiel à former des composés organo-chlorés. Ils faut donc les éliminer pour atteindre la qualité de l'eau requise par les réglementations. La nature des matières organiques naturelles est variable. Toutefois Drewes et Croué (2002) ont constaté que les matières organiques des effluents de stations d'épuration (aération prolongée par boue activée) ainsi que celles des eaux de rivières présentent des caractéristiques structurales voisines. De même, F. Li et al (2003) ont analysé la matière organique dissoute (MOD) de différentes sources (eaux de rivières, eau souterraine, eau résiduaire après traitement biologique et eaux synthétiques à partir d'acides humiques) par chromatographie en phase liquide. Ils ont montré que des chromatogrammes similaires sont obtenus pour les eaux souterraines et les eaux de rivières. Les mêmes pics sont retrouvés dans les eaux usées mais également beaucoup d'autres.

---

\* sarah.khirani@insa-toulouse.fr, manero@insa-toulouse.fr, benaim@insa-toulouse.fr

L'ultrafiltration (UF) a un pouvoir de rétention des MOD mais cette rétention s'accompagne de phénomènes importants de colmatage, de plus, l'ultrafiltration n'assure qu'un abattement partiel parfois insuffisant ce qui implique de recourir à la nanofiltration avec les inconvénients inhérents à cette technique : flux de perméat faibles et nécessité de pressions élevées d'où des coûts élevés d'investissement et de fonctionnement. La combinaison de l'UF avec des procédés physico-chimiques tels que l'adsorption, la coagulation ou l'oxydation apparaît donc comme une technique susceptible d'améliorer à la fois l'efficacité et la productivité du traitement. Dans cette étude, quelques résines ont été testées en vue de trouver un matériau alternatif au charbon actif, jusqu'à présent utilisé dans ce couplage avec la filtration membranaire (Campos 1998, Mozia 2004, Guo 2004, Abdessemed 2000). Un réacteur à membranes immergées analogue dans son principe aux bioréacteurs à membrane a été mis en place pour l'étude de ce procédé hybride associant dans un même réacteur l'adsorption et la séparation membranaire.

## 2. Matériels et méthodes :

### 2.1 Eaux synthétiques :

Deux différentes eaux synthétiques ont été préparées, la première à base de matière organique naturelle en utilisant un produit (BIOHUMIC) commercialisé par la société BIOIBERICA. C'est un produit à vocation agricole constitué de 85% d'acides humiques et fulviques. La relation entre l'absorbance UV à 254 nm et le Carbone Organique Total (COT en ppm) a pu être établie (Figure 1) pour faciliter l'analyse de la concentration de ce produit.

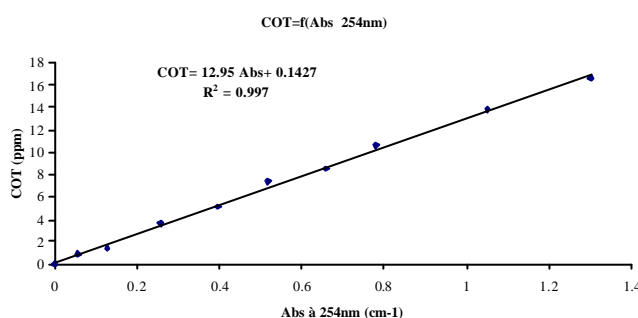


Fig.1 : corrélation COT-UV254nm pour la MON

La deuxième solution synthétique a été préparée à base de composés organiques persistants qui sont difficilement biodégradables. La composition de cette solution (recommandée par SEO et al. 1996) se rapproche de celle d'un effluent secondaire. Elle est résumée dans le tableau 1 ci-dessous :

Tableau1. Composition de l'effluent secondaire synthétique

Composés	Concentration (mg/L)	Composés	Concentration (mg/L)
Extrait de bœuf	1.8	Sodium lauryle sulphate	0.94
Peptone	2.7	Acacia gum powder	4.7
Acide humique	4.2	Arabic acid (polysaccharide)	5
Acide tannique	4.2	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7.1
Sodium lignin sulfonate	2.4	K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	7
NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	19.8	MgSO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0.71

## 2.2 Adsorbants et résines :

Plusieurs résines ont été testées en vue de trouver un adsorbant moins cher ou/et plus facilement régénérable que le CAP. Les caractéristiques des résines ainsi que les charbons actifs utilisés sont résumés dans les tableaux 2 et 3 :

*Tableau2 .Différentes résines utilisées pour les essais.*

Résine	Structure de pore	Groupe fonctionnel	Matrice	Taille (mm)
LEWATIT VP OC 1071	Gel microporeux	Ammonium quaternaire type I	Polyacryl réticulé	0.55 (taille effective)
LEWATIT Mono Plus MP 500	Macroporeux	Ammonium quaternaire type I	Polystyrène réticulé	0.63 (taille effective)
PUROLITE A500P	Macroporeux	Ammonium quaternaire	Styrène benzène	0.3-1.2

*Tableau3 : caractéristiques des deux charbons actifs utilisés.*

Spécification	NORIT SA UF	PAC-WB
Indice d'iode (mg/g min)	1050	900
Teneur en cendres (%)	10	6 max.
Humidité (%)	3	5 max.
Densité apparente tassée (kg/m <sup>3</sup> )	250	290-390
Surface (m <sup>2</sup> /g)	1150	882
Diamètre de pore moyen (Å)	--	30.61
Volume de micropores (cc/g)	--	0.34
Diamètre moyen (µm)	10	19.71

## 2.3. Méthodologie/ Analytique :

Lors des essais d'adsorption, les échantillons ont été analysés par absorbance UV à 254 nm, bande caractéristique des noyaux aromatiques ainsi que des groupements hydroxyles contenus majoritairement dans les substances humiques.

Les isothermes d'adsorption ainsi que les cinétiques ont été établies soit en utilisant un agitateur rotatif pouvant faire pivoter huit flacons de 100ml avec une vitesse de rotation de 20 tours par minute soit en utilisant un « jar test » dans lequel six béchers de 1 litre contenant les solutions à traiter sont simultanément agités par une pale en rotation avec une vitesses de 150 tours par minute.

L'analyse du carbone organique total (COT) des solutions de substances humiques ainsi que de l'effluent du réacteur à membranes immergées a été effectuée à l'aide du COT mètre BIORITECH qui peut détecter les valeurs de COT dans la gamme 1 à 50 ppm. L'absorbance UV à 254 nm a été mesurée avec le spectrophotomètre HP8452 Diode Array. Pour l'ensemble des résultats le COT (carbone organique total) sera confondu avec le COD (carbone organique dissous) car tous les échantillons ont été filtrés sur des membranes Millipore de 0.45microns avant passage sur le COTmètre.

## 2.4 Réacteur hybride :

Ce réacteur a été mis au point depuis plusieurs années dans le laboratoire 'Environmental Engineering R & D Laboratory' de 'University of Technology Sydney (UTS)' et décrit de façon détaillée (Guo et al. 2004). Une membrane de microfiltration (MF) dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau 4 est immergée dans un réacteur de 6 L (figure 2). La solution à traiter est d'abord mise en contact avec le charbon actif pour une préadsorption avant l'étape de filtration. Une aération intense produite par des diffuseurs poreux permet d'assurer un bon mélange et de considérer le réacteur comme parfaitement agité, tout en jouant un rôle bénéfique pour limiter le colmatage des membranes. Le flux de filtration initial a

été fixé à  $36 \text{ l/h.m}^2$  ce qui correspond à un temps de séjour hydraulique de 3,3 heures. Les pompes péristaltiques utilisées ne permettent pas toutefois de maintenir le débit rigoureusement constant lorsque la pression transmembranaire augmente du fait du colmatage de la membrane. La concentration initiale en CAP est de  $2 \text{ g/L}$ . Quotidiennement 10% du CAP présent dans le réacteur est extrait et remplacé par du CAP neuf : le temps de séjour du CAP est donc de 10 jours.

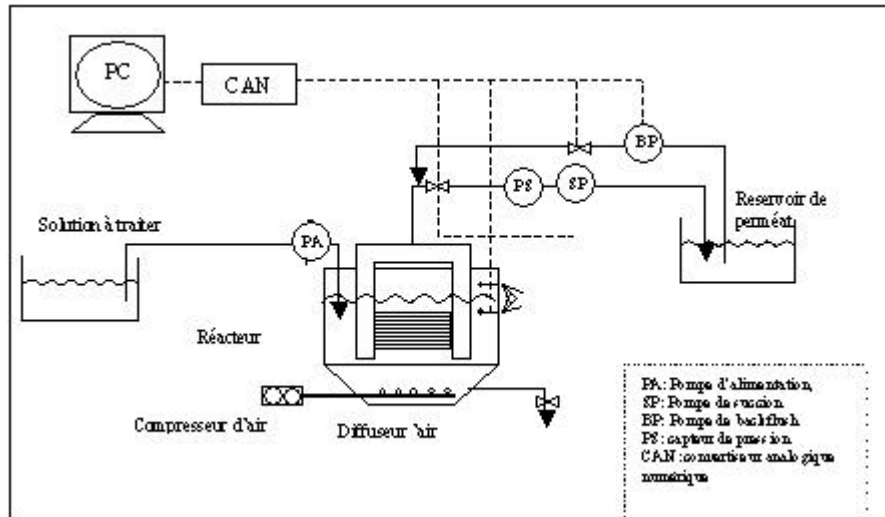


Fig.2 : Schéma simplifié du procédé hybride

$\text{NaOCl}$  est ajouté à faible dose ( $10 \text{ mg/l}$ ) pour éviter la formation d'un biofilm au niveau de la membrane et concentrer l'étude sur les seuls phénomènes physico-chimiques. La pression transmembranaire (PTM) est enregistrée toutes les 30 secondes. L'opération est effectuée avec une période de filtration de 60 minutes suivie d'un rétrolavage jusqu'à obtention d'une différence de PTM de  $1 \text{ kPa}$  pendant 5 secondes. Le COD est suivi durant l'opération par prélèvement d'échantillons dans le réacteur et dans le perméat.

Tableau 4. Caractéristiques de la membrane

Propriétés	Fibres creuses
Surface membranaire ( $\text{m}^2$ ), (320 fibres de 12cm de longueur)	0.05
Diamètre de pore ( $\mu\text{m}$ )	0.1
Matériau	Polyéthylène
Diamètre interne (mm)	0.27
Diamètre externe (mm)	0.41

### 3. Résultats et discussion :

#### 3.1 Adsorption /échange d'ions :

##### 3.1.1 Essais préliminaires :

###### ❖ Résines

Trois résines échangeuses d'ions ayant dans leur structure un groupement fonctionnel ammonium quaternaire ont été choisies pour ces essais (tableau 5). Les tests d'adsorption menés sur ces résines (dosées à  $5 \text{ g/L}$ ) avec des solutions synthétiques de matière organique naturelle montrent que la Purolite A500P (tableau 5) a une capacité d'adsorption beaucoup plus importante que les autres résines.

Tableau 5. Réétention des résines

Résine	% rétention
LEWATIT VP OC 1071	35,4
LEWATIT MP 500	34,9
PUROLITE A500P	81,7

Ces résultats confirment que la nature de la résine est déterminante : la résine polystyrène est plus sélective que la résine acrylique, ce qui est en accord avec les résultats de Bolto (2002). D'autre part, la Purolite A500P adsorbe beaucoup plus que la LEWATIT. Ceci est dû au fait que la première est de structure macroporeuse et retient plus facilement les macromolécules majoritaires dans les MON que la LEWATIT dont le réseau est de type microporeux). Ainsi, la résine Purolite A500P est choisie pour être comparée aux charbons actifs.

❖ *Charbons actifs :*

Deux charbons actifs en poudre ont été testés. La comparaison de la cinétique d'adsorption de la matière organique naturelle (10ppm) sur les deux charbons actifs (1g/L) montre (Figure 3) que le NORIT SA UF est plus efficace que le PAC-WB. Ce résultat est certainement dû au fait que NORIT SA UF a une structure macroporeuse, contrairement au CAP -WB qui est microporeux, ce qui limite sa capacité d'adsorption aux molécules à faible masse moléculaire, or les substances humiques ont une large gamme de masses moléculaires élevées.

Des résultats similaires ont été trouvés pour les tests menés avec l'effluent synthétique.

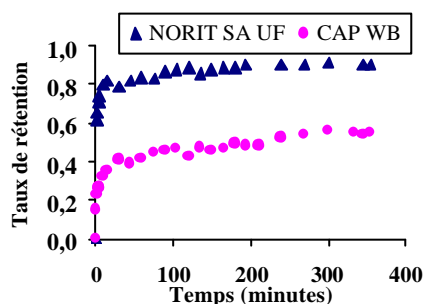


Fig.3 : comparaison des cinétiques d'adsorption de la MON sur PAC NORIT SA UF et PAC WB

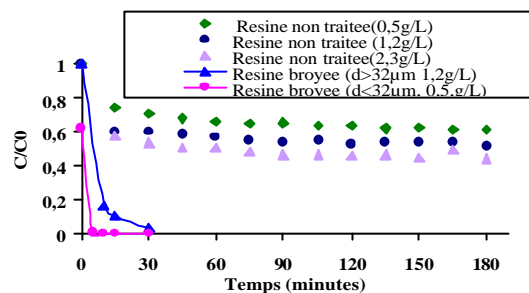


Fig.4 : influence de la taille des particules de la résine sur la cinétique d'adsorption.

❖ *Influence de la dimension des particules et du pH :*

La taille des particules a un rôle très important vis à vis de l'adsorption. En effet le broyage d'une résine commerciale a permis de voir que, non seulement la cinétique est plus rapide à cause de la limitation des résistances diffusionnelles, mais encore la capacité d'adsorption est augmentée par le broyage (Figure 4). La modification de la structure de la résine occasionnée par le broyage peut expliquer ce phénomène du fait de la création ou modification de sites chargés.

Lors des essais à différents pH, les résultats de Li (1997) et Summers (1998) ont été confirmés : la diminution du pH permet d'avoir une capacité d'adsorption de la matière organique par le CAP (NORIT SA UF) plus importante (figure 5).

3.1.2 Comparaison charbon actif /résine échangeuse d'ions : influence de la concentration initiale en matière organique :

Une étude des isothermes d'adsorption de la matière organique naturelle MON a été réalisée pour le CAP NORIT ainsi que pour la Purolite broyée jusqu'à obtention d'un diamètre moyen de 10 µm. Les résultats mettent en évidence l'influence de la concentration initiale en matière organique comme le montrent les figures 6 et 7 où est reportée le COT de la solution à l'équilibre en fonction de x/m (quantité de matière organique adsorbée par masse d'adsorbant mg/g).

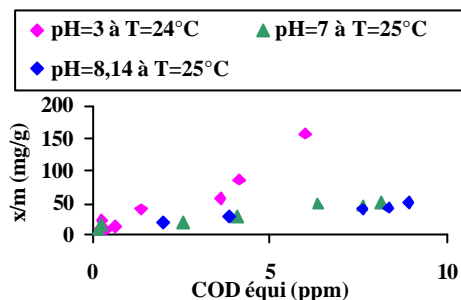


Fig. 5 : Influence du pH sur l'adsorption (COT initial~10ppm CAP Norit SA UF)

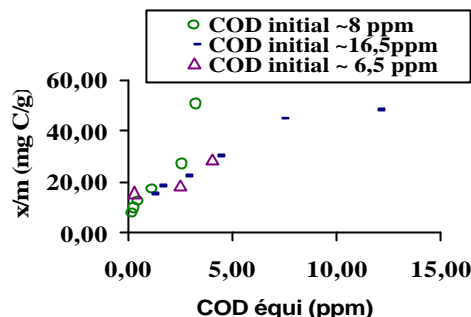


Fig. 6: Isotherme d'adsorption de la MON sur NORIT SA UF

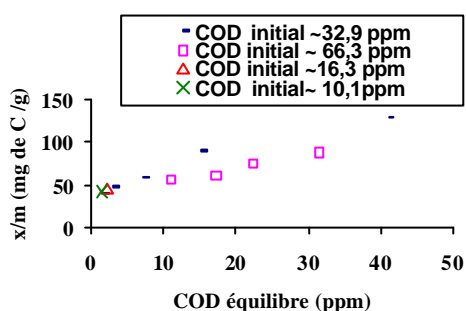


Fig. 7 : Isotherme d'adsorption de la MON sur la Purolite A500P

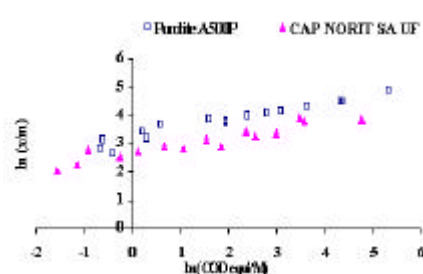


Fig. 8 : Modèle de Freundlich modifié

Ce phénomène déjà observé (Bjelopavlic 1999), pourrait s'expliquer par les répulsions électrostatiques entre les molécules adsorbées ou échangées et les molécules présentes en solution. Les isothermes ainsi obtenues ont pu être décrites par le modèle de Freundlich modifié (Fusheng Li 2002) et non pas par les modèles classiques pour des monosolutés (figure 8 et table 6).

Table 6 : Modélisation des isothermes

Purolite A500P	NORITSA/UF
$\frac{x}{m} = 24.04 \left( \frac{COT_{equi}}{M} \right)^{0.3152}$	$\frac{x}{m} = 14.37 \left( \frac{COT_{equi}}{M} \right)^{0.279}$

Avec :

$\frac{x}{m}$  quantité de MO adsorbée par masse d'adsorbant (mg/g) et M : Concentration en Adsorbant (g/L).

La résine PUROLITE broyée est plus performante que le CAP comme le montrent les cinétiques et isothermes d'adsorption (figures 9 et 10).

Les isothermes d'adsorption de l'effluent secondaire synthétique sur les deux charbons actif en poudre NORIT et CAP WB ont aussi été déterminées et ont toutes les deux pu être décrites (table 7) par le modèle de Freundlich modifié (modèle normalisé par rapport à la concentration du CAP) comme le montre la figure 10.

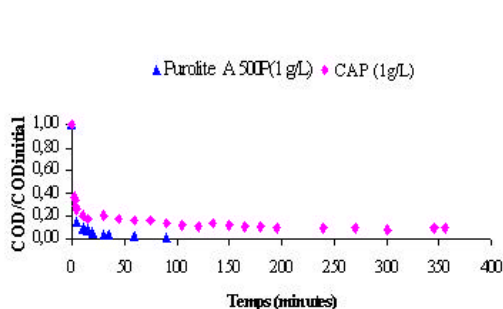


Figure 9 : Comparaison des cinétiques d'adsorption de la MON sur NORIT SA UF et Purolite A 500P

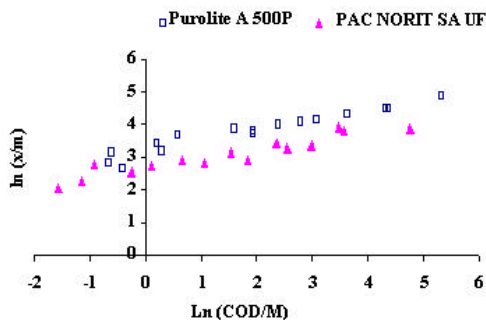


Fig.10 : Isothermes d'adsorption de l'effluent secondaire synthétique sur le CAP et la résine.

### 3.2 Procédé hybride :

Les premiers essais du procédé hybride ont été réalisés volontairement avec le PAC WB (plutôt qu'avec la Purolite) de façon à pouvoir mettre mieux en évidence les rôles respectifs et complémentaires de l'adsorbant et de la membrane. En effet, l'utilisation de la Purolite conduit à une meilleure qualité du liquide dans le réacteur et donc à un colmatage beaucoup plus lent de la membrane.

L'évolution du COD dans le réacteur et dans le perméat a été suivie grâce à des analyses effectuées toute les 12 heures (figure 10). Le COD de la solution synthétique d'effluent secondaire est compris entre 10 et 15ppm.

Nous remarquons (Figure 11) que malgré une période de fonctionnement relativement longue ( plus de 5 jours) le réacteur n'a pas atteint un état stationnaire; la matière organique continue à s'accumuler mais beaucoup plus lentement à partir de 40 heures de fonctionnement. Malgré cela la membrane retient de façon efficace. Il faut remarquer que l'addition d'hypochlorite empêche tout phénomène biologique de façon à étudier de façon indépendante les phénomènes physico-chimiques. En conditions réelles de fonctionnement les phénomènes biologiques interviendront et joueront un rôle favorable en contribuant à une éventuelle biorégénération du charbon actif, ceci a été mis en évidence récemment (Guo, 2004).

L'évolution temporelle du rapport pression transmembranaire /Flux de perméat ( proportionnel à la résistance apparente de la membrane) est reportée sur la figure 12 : on constate une évolution similaire à celle de la concentration en matières organiques au sein du réacteur avec une croissance beaucoup plus lente après une quarantaine d'heures de fonctionnement.

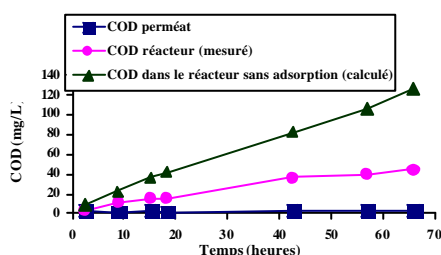


Fig.11 : Evolution du COD dans le réacteur et du perméat (Alimentation entre 10 et 15ppm)

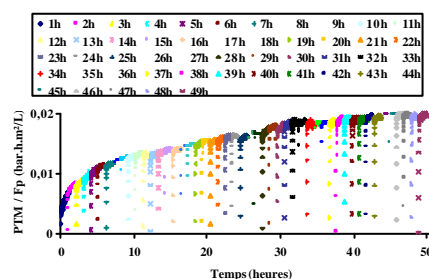


Fig.12 : Evolution de PTM/Fp (Pression transmembranaire /flux du perméat)

L'analyse fine des données obtenues au cours de chaque séquence successive de filtration d'une durée de une heure permet de déterminer la variation d'un indice de colmatage ( $dPTM/dt$ ) en fonction du flux et de déterminer ainsi une valeur du flux critique correspondant à une valeur nulle de l'indice de colmatage.

On peut alors constater sur la figure 13 que le flux critique varie au cours du temps ( à cause d'une modification de la concentration et peut être également de la nature des matières organiques retenues dans le réacteur) mais semble se stabiliser à une valeur de 16-17 l/h.m<sup>2</sup>.

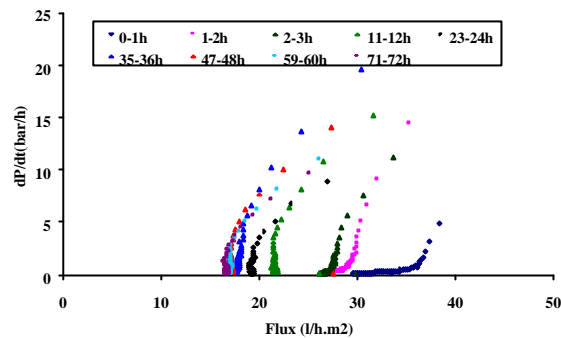


Fig. 13 : Variation de l'indice de colmatage

Des essais de plus longue durée (plusieurs fois le temps de séjour du charbon) sont en cours afin de rechercher les conditions d'obtention d'un régime permanent. Ces essais seront également réalisés avec la Purolite 500P. Les résultats ainsi obtenus seront comparés avec ceux issus d'un modèle en cours d'élaboration.

#### Conclusion :

Cette étude a permis de trouver un substitut au charbon actif, la PUROLITE A 500P broyée, qui a une capacité d'échange plus importante. Les isothermes d'adsorption de la matière organiques sur la résine et le CAP dépendent de la concentration initiale de la MON, et ont pu être décrites par le modèle de Freundlich modifié. La cinétique d'adsorption sur la résine est aussi rapide que sur le CAP. L'importance du rôle du pH a également été confirmée pour l'adsorption des MON.

Le couplage MF/PAC a permis une rétention de 80% de la matière organique des effluents secondaires et ceci sans activité biologique ce qui est très prometteur. Les phénomènes de biodégradation devraient permettre d'améliorer ces résultats en contribuant à la dégradation des matières organiques en solution et adsorbées ce qui pourrait conduire à un phénomène de bio régénération. Le flux de perméat obtenu est relativement faible mais les conditions optimales de fonctionnement n'ont pas encore été déterminées.

#### References :

- D. **Abdessemed**, G. Nezzal and R. Ben Aim, (2000), J. Desalination 131, Coagulation-adsorption-ultrafiltration for wastewater treatment reuse.
- B. **Bolto**, D. Dixon, R. Eldridge and S. King, (2002), Water Research, Volume 36, Issue 20, Removal of THM precursors by coagulation or ion exchange.
- C. **Campos**, B.J. Mariñas, V. L. Snoeyink, I. Baudin and J.M. Laíné, (1998), Desalination, Volume 117, Issues 1-3, Pages 265-271, Adsorption of trace organic compounds in CRISTAL® processes.
- J.E. **Drewes** et J. P. **Croué** (2002), Water Science and Technology, 2, New approaches for structural characterization of organic matter in drinking water and wastewater effluents.
- W.S. **Guo**, W.G. Shim, S. Vigneswaran and H.H. Ngo, R. Ben Aim, Marrakech 2004, WWC Proceedings, Performance of a Submerged Membrane Adsorption Hybrid System in wastewater treatment for reuse
- F. **Li**, A. Yuasa, K. Ebie, Y. Azuma, T. Hagishita and Y. Matsui, (2002), Water Research, Volume 36, Issue 18, Factors affecting the adsorption capacity of dissolved organic matter onto activated carbon: modified isotherm analysis.
- F. **Li**, A. Yuasa, H. Chiharada and Y. Matsui, (2003), Journal of Colloid and Interface Science, Volume 265, Issue 2, 15, Polydisperse adsorbability composition of several natural and synthetic organic matrices.
- FS **Li**, Yuasa A, Matsui Y, (1997), In: Meunier F, editor. Fundamentals of Adsorption, vol. FOA6. Elsevier Science, Amsterdam, Describing the breakthrough curves of the total organic mixture and its molecular weight fractions by PFPSDM and IAST-Freundlich model.
- S. **Mozia** and M. Tomaszewska, (2004), Desalination, Volume 162, Treatment of surface water using hybrid processes—adsorption on PAC and ultrafiltration.
- M. **Bjelopavlic**, G. Newcombe and R. Hayes (1999), Journal of Colloid and Interface Science, Volume 210, Issue 2, Pages 271-280, Adsorption of NOM onto Activated Carbon: Effect of Surface Charge, Ionic Strength, and Pore Volume Distribution.
- T. **Seo**, Y. Suzuki and S. Ohgaki, (1996), Desalination 106 (1-3), pp. 39-45 Biological powdered activated carbon (BPAC) microfiltration for wastewater reclamation and reuse.
- R.S. **Summers** and P.V. Roberts, (1988), J Colloid Interface Sci 122 2 1988, Activated carbon adsorption of humic substances, II. Size exclusion and electrostatic interactions.

#### Remerciements :

Les auteurs tiennent à remercier les fournisseurs de résines et de charbon actif qui ont mis gracieusement des échantillons à leur disposition. Les travaux réalisés à l'INSA de Toulouse ont été partiellement financés par une aide du Conseil Régional Midi Pyrénées dans le cadre d'un projet de recherche TransPyrénées; Les travaux présentés se déroulent dans le cadre de deux thèses en co-tutelle entre l'INSA de Toulouse et l'UTS Sydney. Les auteurs tiennent à remercier Dr Huu-Hao NGO, responsable du laboratoire Environmental Engineering R&D Laboratory de l'UTS sans qui la réalisation des essais sur pilote de laboratoire n'aurait pas été possible.