

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



## Mémoire de fin d'étude

En vue de l'obtention du diplôme de

### Master

En Génie des Procédés

Spécialité : Génie de l'environnement

### Thème

**Etude du procédé combiné Electrodéionisation-Cogénération et analyses physico-chimiques des eaux ultrapures de CEVITAL**

**Réalisé par :**

M<sup>r</sup>. GUENOUCHE Hakim

M<sup>r</sup>. LEGRIDI Nourreddine

**Encadrés par :**

M<sup>me</sup> O.SENHADJI

M<sup>r</sup> Y. MAAZOUZ . (Cevital)

**Présidente du jury :** M<sup>me</sup> O.SENHADJI

**Examineur :** M<sup>r</sup> M. BEHLOUL

**Examineur :** M<sup>me</sup> F. AHNIA

Année Universitaire 2012 -2013

# *Remerciements*

Nous remercions avant tout Dieu de nous avoir accordé la force et le courage de réaliser ce modeste travail.

Il nous est très agréable de réserver cette page comme un témoin de reconnaissance à toutes les personnes qui nous ont soutenus et encadrés pour réaliser ce travail.

En premier on tient à remercier **M<sup>me</sup> ISSAD Dida** pour ses prodigieux sacrifices et l'aide qu'elle nous a fournis afin que notre stage se déroule dans de bonnes conditions.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à notre promotrice **M<sup>me</sup> BELKACEMI HAYET** qui a acceptée d'encadrer notre travail durant ces 4 mois et qui nous a prêtée de son temps le plus précieux et qui a toujours répondu présente à nos sollicitudes, nous a enrichi par sa vision critique des choses, son savoir faire et son savoir être.

Nos sincères remerciements à notre tuteur de stage **M<sup>r</sup> MAAZOUZ Youcef**, directeur de l'unité énergie du group CEVITAL, pour son accueil, le temps qu'il a consacré, ses directives précieuses et pour la qualité de son suivi durant toute la période de stage.

On remercie également **M<sup>me</sup> SENHADJI** docteur et maître de conférences à l'université de Bejaia et **M<sup>r</sup> BEHLOUL** doctorant à l'université de Bejaia pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant d'examiner ce travail et de participer au jury.

Nous témoignerons une reconnaissance toute particulière à Monsieur **GUENOUCHE Karim** directeur technique de la maintenance au Laboratoire Groupement Pharmaceutique Algérien(LGPA) ainsi que son PDG Monsieur **BOUKHARI**. Qu'ils veuillent bien trouver ici l'expression de nos plus vifs remerciements pour avoir voulu examiner ce travail, et nous en sommes pour cela très honorés.

Nous voulons remercier également les techniciennes de laboratoire **M<sup>me</sup> ADRAR MAGDA** et **M<sup>me</sup> MERABET KAHINA** et **M<sup>elle</sup> Fadhila** pour leur accueil, leur collaboration et leur sympathie

Et toute l'équipe de l'unité énergie au niveau de CEVITAL.

Merci également à tout nos amis et nos collègues qui nous ont été d'un soutien moral tout au long de ce travail.

Que tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin, trouvent ici l'expression de notre gratitude.

# ***MERCI À VOUS***

# *Dédicace*



*Je dédie ce modeste travail*

*À*

*Mes très chers parents,*

*Sans qui je ne serais pas ce que je suis aujourd'hui.*

*Je vous dédie ce premier fruit en reconnaissance de vos sacrifices*

*et en témoignage de la profondeur des sentiments que j'éprouve à votre  
égard.*

*A mes sœurs*

*A mes frères*

*A toute ma famille, mes amis , mes dowlines et mes uplines de QNET tous  
ceux qui me sont chers,*

*Mon collègue **HAKIM**, ainsi que sa famille.*

*En témoignage de mes sentiments les meilleurs, qu'ils trouvent  
dans ce travail les expressions de mon dévouement et mon attachement  
infini.*

**NOURREDDINE**

# **DEDICACES**

## ***A la mémoire de mon père***

*En lequel j'ai toujours vu un père dévoué à sa famille. Sa simple présence dans ma mémoire en toute circonstances m'a mainte fois rappelée le sens de la responsabilité, que dieu l'accueille dans son vaste paradis.*

## ***A ma mère***

*En toi, je vois la maman parfaite, toujours prête à se sacrifier pour le bonheur de ses enfants. Que dieu te donne une longue vie. Merci pour tout.*

## ***A mon cher unique frère Karim et sa femme Nadia et la petite « inès »***

*Ton amour tes sacrifices font de toi un frère, un père, veillant, soucieux, responsable, accueillant... parfait, que dieu te paye pour tous tes bienfaits.*

## ***A ma chère sœur Naima et son mari Rabah et le petit « sid-ali »***

*Tout comme ton frère Karim, tes hauts degrés de qualités font de toi la sœur parfaite, je te souhaite tout le bonheur du monde. Merci pour tout.*

## ***A toi «Doudine» et toute ta famille***

*Sans t'oublier mon up-line avec toi j'ai partagé les joies et les difficultés relatives au suivi de ce travail. Merci pour tes motivations et tes judicieuses propositions.*

***A toute ma famille en particulier ma tante Zehira, mes oncle hacène et lounis qui sont comme des frères pour moi. Merci pour votre appui permanent au cours de ces longues années.***

***A tous ceux qui me sont chère qui ont été d'un soutien moral indispensable et d'un appui permanent durant de longues années en particulier dihia, kamel, doudine hacene, lounis...etc***

***A tous mes up-lines et down- lines «QNET» qui veillent pour que le chemin de la réussite soit le seul que nous empruntons.***

***A tous mes amis et collègues de la promotion génie de l'environnement***

***A tous ceux qui m'ont instruit***

***A tous ceux qui m'aiment***

***Je dédie ce travail***

***«hakim»***



Liste des abréviations

U.T : unité de turbidité  
MES : matières en suspension  
T.F.F : filtration à flux tangentiel / Tangential Flow Filtration  
C.F.F : filtration classique frontale /Cross Flow Filtration  
MF : MicroFiltration  
UF : UltraFiltration  
NF : NanoFiltration  
DCO : Demande Chimique en Oxygène  
OI : Osmose Inverse  
RO : Reverse Osmosis  
E I : Echange d'Ions  
E U P : Eau UltraPure  
Cp : concentration dans le perméat  
Ca : la concentration dans l'alimentation  
MM : Masse Moléculaire  
EDI : électrodéionisation  
CEDI : Electrodéionisation en Continu  
DDP : Déférence de potentiel  
MEA : Membranes sélectives aux anions  
MEC : Membranes sélectives aux Cations  
Ppm : partie par million  
Ppb : partie par billion  
Ppt : partie par  
COT : carbon organique total  
USP : United State Pharmacopée  
LB : Layered-bed  
LC : Clustered-bed  
EILM: Echange Ionique à Lit Mixte  
PME : Moteur a petite Puissance Electrique  
CIP : Cleaning In Place  
SHT : Surchauffeur haute température

SBT : Surchauffeur Basse température

EDTA : Ethyl diamine tétra acétique

NET : Noire Ericroume T

# SOMMAIRE

# SOMMAIRE

<b>Introduction</b> .....	1
---------------------------	---

## **CHAPITRE I : Généralités sur les eaux**

I.1	Différents types d'eaux naturelles .....	3
I.1.1	L'eau de pluie .....	3
I.1.2	L'eau de mer .....	3
I.1.3	L'eau de surface .....	3
I.1.4	Les eaux souterraines .....	4
I.2	Les propriétés organoleptiques de l'eau .....	4
I.2.1	La turbidité .....	4
I.2.2	La couleur .....	5
I.2.3	Le goût-odeur .....	5
I.3	Propriétés physico-chimiques de l'eau.. .....	5
I.3.1	Eléments présents dans l'eau brute .....	6

## **CHAPITRE II : l'eau ultrapure**

II.1	Définition .....	8
II.2	Description des procédés pour la production d'eau ultrapure.....	8
II.3	Evolution technologique du traitement de l'eau ultrapure .....	10
II.4	les procédés membranaires classiques .....	12
II.4.1	Définition : techniques à flux tangentiel/flux croisé.....	12
II.4.2	Microfiltration et ultrafiltration.....	14
II.4.3	Nanofiltration .....	17
II.4.4	Osiose inverse .....	17
II.4.5	Limites des procédés .....	20
II.4.6	Colmatage des membranes.....	23
II.4.7	Contrôle du colmatage et de la polarisation de concentration .....	24
II.5	Les procédés electromembranaires .....	24



II.5.1	Définition de la dialyse .....	24
II.5.2	L'électrodialyse .....	25
II.6	Définition et avantage de la technique d'électrodéionisation .....	27
II.6.1	Principe de l'électrodéionisation.....	27
II.6.2	Historique.....	29
II.6.3	Applications de l'électrodéionisation.....	31
II.6.4	Aspect théorique.....	35
II.6.5	Configurations des cellules d'électrodéionisation.....	42
II.6.6	Aspect Economique.....	51

## **CHAPITRE : la cogénération**

III.1	Définition .....	54
III.2	Principes de base .....	55
III.3	Quelles technologies pour quels usages ? .....	56
III.3.1	Cogénération par moteur.....	57
III.3.2	Cogénération par turbine à combustion .....	59
III.3.3	Cogénération par turbine à vapeur .....	61
III.3.4	Cycle combiné.....	62
III.3.5	La trigénération .....	63
III.4	Les avantages de la Cogénération .....	63
III.5	Paramètres clés des projets de cogénération .....	63
III.6	Comparaison de rendements d'énergie .....	64
III.7	Recherche – développement : quelques pistes .....	66

## **CHAPITRE IV : méthodologie expérimentale**

IV.1	Historique du groupe CEVITAL.....	68
IV.2	Source de l'eau utilisée pour la production de l'eau ultrapure .....	69
IV.3	Description du processus de traitement par osmose inverse.....	69
IV.3.1	Les étapes du procédé .....	69

IV.4	Electrodéionisation.....	73
IV.4.1	Généralités .....	73
IV.4.2	Spécifications de CEDI.....	74
IV.4.3	Description de processus.....	75
IV.4.4	Tableau de commande .....	76
IV.5	Description du procédé de la cogénération .....	77
IV.5.1	Présentation de l'installation.....	77
IV.5.2	Le procédé de l'eau ultra pure.....	80
IV.6	Analyses physico-chimiques.....	82
IV.6.1	Le potentiel d'hydrogène (pH).....	82
IV.6.2	La conductivité.....	82
IV.6.3	Méthodes titrimétriques .....	83
IV.6.4	Methodes spectrophotométriques .....	89

## **CHAPITRE V : Interprétations et discussions des résultats**

V.1	Le potentiel d'hydrogène (pH).....	92
V.2	La conductivité.....	93
V.3	Le titre hydrotimétrique total TH (dureté totale).....	94
V.4	Le titre hydrotimétrique calcique TH <sub>Ca</sub> .....	95
V.5	Le titre alcalimétrique (TA) .....	96
V.6	Le titre alcalimétrique complet TAC.....	96
V.7	Les chlorures Cl <sup>-</sup> .....	97
V.8	La silice SiO <sub>2</sub> (ppm) .....	98
V.9	Le chlore libre Cl <sub>2</sub> (ppm).....	98
V.10	Le fer (ppm).....	99
<b>Conclusion générale.....</b>		<b>102</b>

### Introduction générale

L'eau est un fluide indispensable à la vie, très largement répandue à la surface de la terre et jouant un rôle essentiel dans la structure organique des êtres vivants et des végétaux.

L'eau en tant que bon solvant, a aussi la capacité unique de dissoudre pratiquement tous les composés chimiques, dans une certaine mesure, et d'accueillir quasiment toutes les formes de vie, ce qui a pour conséquence la solubilisation de nombreux contaminants. Les cinq principaux types de contaminants présents dans l'eau sont les particules en suspension, les composés inorganiques, les molécules organiques, les gaz dissous, ainsi que les microorganismes et leurs biomolécules. Elle a aussi une importance industrielle considérable liée à son abondance relative, son prix de revient peu « onéreux » et surtout à ses propriétés physico-chimiques particulièrement intéressantes.

Afin d'optimiser les propriétés du potentiel énergétique de l'eau, certaines industries ont décidées d'améliorer la qualité des eaux utilisées dans leurs installations. Pour cela, l'eau a été traitée afin d'être débarrassée de ses impuretés. Ce type d'eau est appelé «ultra-pure ».

L'eau ultra pure est l'eau qui approche au mieux les niveaux théoriques de la pureté en termes de résistivité, concentrations en matière organique, particules et bactéries. Ce niveau de pureté peut être obtenu par différentes techniques, qui peuvent parfois être combinées. Certaines de ces techniques sont l'échange ionique, l'osmose inverse, la distillation et différents types de filtration.

Il existe différentes techniques pour obtenir de l'eau ultrapure. Les procédés membranaires sont les plus répandus, particulièrement l'osmose inverse et l'électrodeionisation(EDI). L'eau ultrapure est utilisée dans des domaines variés, dont la micro-électronique et le milieu médical et pharmaceutique.

Au niveau de CEVITAL, l'eau brute utilisée est une eau de forage issue d'un puits artésiens situé à IBOURASSEN (BEJAIA). Cette eau subit une déminéralisation au niveau de l'osmose inverse et un traitement thermique et chimique au niveau de la chaufferie et de la cogénération, pour une production de la vapeur d'eau et du gaz carbonique. Ces derniers sont utilisés dans les raffineries de sucre, d'huile et la margarinerie.

Notre objectif et notre souhait à travers cette étude est de mieux connaître les atouts et les limites d'une technique membranaire particulièrement récente dont on n'a pas encore la maîtrise. Il s'agit de l'électrodésionisation (EDI). C'est une électrodialyse où le compartiment

dilué est rempli de résines échangeuses d'ions : c'est donc un milieu granulaire conducteur ionique, sous champ électrique, dans lequel percole une solution à déminéraliser. Son principal avantage est la régénération en continu grâce au courant électrique.

Dans la partie suivante, nous allons décrire succinctement le fonctionnement de la cogénération, en nous intéressant particulièrement aux circuits alimentés par de l'eau ultra-pure et aux systèmes de traitement qui leur sont dédiés.

# CHAPITRE

## I

GÉNÉRALITÉS SUR

LES EAUX

**I. Généralités sur les eaux**

L'eau pure n'existe pas dans la nature, les eaux brutes non traitées, contiennent toujours de nombreuses substances d'origine naturelle ou provenant de l'activité humaine.

Afin de mieux comprendre pourquoi l'eau est au cœur de tant d'industries, nous allons décrire certaines de ses propriétés. L'eau a des propriétés exceptionnelles. Celles-ci sont surtout liées à la nature bipolaire de la molécule d'eau. En effet, l'eau est chargée négativement du côté de l'oxygène et positivement du côté de ses hydrogènes. Une conséquence importante de la bipolarité de la molécule d'eau est l'attraction de l'hydrogène d'une molécule d'eau par l'oxygène d'une autre molécule d'eau. Cette attraction est plus connue sous le nom de « liaison hydrogène ». Ce phénomène entraîne une forte cohésion intermoléculaire. L'énergie requise pour détruire les liaisons hydrogènes et passer de l'état liquide à l'état gazeux, est donc très importante. Pour cette raison, l'eau représente un moyen efficace de transférer de l'énergie, propriété très utile pour de nombreuses installations industrielles.

**I.1 Différents types d'eaux naturelles :**

On trouve quatre sources principales d'eaux brutes. Les caractéristiques de chacune de ces sources reflétant l'interaction de l'eau avec le milieu environnant.

**I.1.1 L'eau de pluie :**

L'eau de pluie peut être considérée comme l'eau naturelle la plus pure, tout au moins loin des centres urbains et des sources de pollution atmosphérique. En effet, au passage l'eau de pluie dissout les gaz et certaines particules contenus dans l'air.

**I.1.2 L'eau de mer :**

L'eau de mer constitue la majeure partie des réserves d'eau du globe terrestre. Cependant, du fait de sa forte salinité, on l'utilise rarement pour produire de l'eau potable. Par ailleurs, la mer elle-même n'échappe pas à la pollution, en particulier dans les zones littorales.

**I.1.3 L'eau de surface :**

Les eaux continentales de surface des lacs et des cours d'eau sont alimentées par les eaux de pluies, les eaux de ruissellement et les eaux souterraines résurgentes. Les eaux de surface contiennent des impuretés qui ont pour origine la dissolution des encaissants (roche, terrains traversés) : les encaissants sont responsables du pH et de la conductivité.

- Les colloïdes minéraux (argiles, gels, silice) qui sont responsables de la turbidité.
- Les matières organiques qui peuvent avoir deux origines.

**I.1.4 Les eaux souterraines :**

Sont des eaux potables, et souvent de meilleure qualité, en particulier celles provenant de puits profonds. Cependant, les eaux d'infiltrations qui alimentent les nappes souterraines et les sources se chargent de matière organique (l'humus), en traversant les couches supérieures des sols et s'enrichissent en sels minéraux provenant de terrains rencontrés sur leur parcours.

Les puits alimentés par la nappe phréatique sont donc sensibles à la pollution par les eaux de surfaces.

Les eaux des puits profonds sont le plus souvent limpides et à peu près stériles, certaines sont très riches en sels minéraux, elles renferment fréquemment du fer, l'eau devient trouble et rougeâtre lorsqu'elle est exposée à l'air du fait de l'oxydation des cations ferreux en fer ferrique.

Enfin les eaux thermales sont des eaux minérales qui présentent certaines propriétés thérapeutiques.

**I.2 Les propriétés organoleptiques de l'eau :****I.2.1 La turbidité :**

La turbidité est une des deux propriétés optiques, les importantes des eaux naturelles, qui est définie comme étant l'inverse de la limpidité ou de la transparence.

La mesure de turbidité donne une indication sur la tenue en matières solides en suspension.

Elle se pratique en comparant l'eau à analyser à une eau optiquement transparente, rendue artificiellement turbide par addition d'un réactif approprié (cobalt).

Pour l'eau potable, la turbidité maximale et acceptable est de 5 U.T. L'objectif est de la trouver inférieure ou égale à 1U.T, les eaux convenablement filtrées ont une turbidité inférieure ou égale à 0,5 U.T [1].

**I.2.2 La couleur :**

Les eaux naturelles sont toujours plus ou moins colorées et cette coloration varie selon la nature et la concentration des pigments, du jaune pâle à peine perceptible au brun

rouge âtre. Ces matières colorantes proviennent de la dégradation des végétaux ou de la dissolution de certains minéraux, tels que les oxydes de fer.

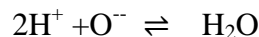
### I.2.3 Le goût-odeur :

D'après les normes canadiennes, les eaux de consommations doivent posséder un goût et une odeur non désagréable, tolérés et naturels.

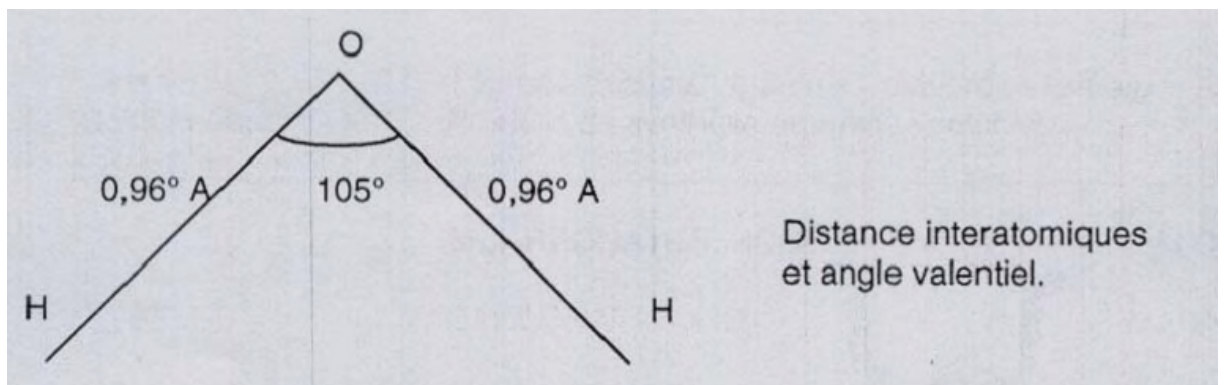
Les odeurs sont causées par la présence des substances relativement volatiles dans l'eau, ces substances peuvent être inorganiques comme le chlore ou organique comme les esters, les alcools, les composés azotés et sulfurés. [2]

### I.3 Propriétés physico-chimiques de l'eau:

L'eau est un composé chimique qui résulte de la combinaison de 2 atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène pour former le réactif bien connu « H<sub>2</sub>O »



Les deux atomes d'hydrogène sont situés sous un angle de 105°, formant une molécule dissymétrique chargée positivement du côté de l'hydrogène et négativement du côté de l'oxygène. (Molécule bipolaire)



**Figure: I.1.** la molécule d'eau [2]

C'est cette composition de l'eau qui est à l'origine de ses propriétés spécifiques dont les principales sont les suivantes:

- L'eau est un liquide transparent inodore ;
- Sa masse volumique est de 1000 kg / m<sup>3</sup> à 4°C.
- C'est le meilleur des solvants avec une forte constante diélectrique (de l'ordre de 80).
- Elle dissout les gaz et les sels minéraux et contient à l'état liquide des organismes vivants. (Voir Tableau :I.1)
- Il faut fournir 537 Kcal pour vaporiser 1 kg d'eau à 100 °C.



- Au-dessus de 374 K, l'eau n'existe plus qu'à l'état de vapeur.
- L'eau sous forme de vapeur est stable jusqu'à 2000K, à cette température elle commence à se dissocier en O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>.

**I.3.1 Eléments présents dans l'eau brute :**

Les éléments contenus dans l'eau brute sont présentés dans le tableau suivant (voir tableau I.1)

**Tableau: I-1** les substances existantes dans une eau brute [2].

ETAT DES ELEMENTS	NATURE DES ELEMENTS					
En suspension	Sables, argiles boues diverses-Débris divers insolubles					
En émulsion	Matières organiques, colloïdales-huiles minérales, goudrons-suies pétrole-argiles colloïdales.					
Matières solubilisées	Tourbes-déchets, végétaux-matières azotées. Produits de synthèse organique solubles.					
Sels minéraux	<table style="display: inline-table; border: none; vertical-align: middle;"> <tr> <td style="padding-right: 10px;">                     BICARBONATES. HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>                      CARBONATES. CO<sub>3</sub><sup>-</sup>                      SULFATES. SO<sub>4</sub><sup>-</sup>                      CHLORURES. Cl<sup>-</sup>                      NITRATES. NO<sub>3</sub><sup>-</sup> </td> <td style="font-size: 3em; padding: 0 10px;">}</td> <td style="padding: 0 10px;">de</td> <td style="font-size: 3em; padding: 0 10px;">{</td> <td style="padding-left: 10px;">                     CALCIUM ;Ca<sup>++</sup>                      MAGNESIUM.Mg<sup>++</sup>                      SODIUM. Na<sup>+</sup>                      POTASSIUM. K<sup>+</sup>                      AMMONIUM. NH<sub>4</sub><sup>+</sup> </td> </tr> </table>	BICARBONATES. HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> CARBONATES. CO <sub>3</sub> <sup>-</sup> SULFATES. SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> CHLORURES. Cl <sup>-</sup> NITRATES. NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	}	de	{	CALCIUM ;Ca <sup>++</sup> MAGNESIUM.Mg <sup>++</sup> SODIUM. Na <sup>+</sup> POTASSIUM. K <sup>+</sup> AMMONIUM. NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
BICARBONATES. HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> CARBONATES. CO <sub>3</sub> <sup>-</sup> SULFATES. SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> CHLORURES. Cl <sup>-</sup> NITRATES. NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	}	de	{	CALCIUM ;Ca <sup>++</sup> MAGNESIUM.Mg <sup>++</sup> SODIUM. Na <sup>+</sup> POTASSIUM. K <sup>+</sup> AMMONIUM. NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		
GAZ	OXYGENE, AZOTE, GAZ CARBONIQUE, AMMONIAC					
Organismes vivants	Plancton, Algues, Champignons, Vers, Larves, Bactéries, Amibes, Germes, virus					

**I.3.1.1 Sels minéraux dessous :**

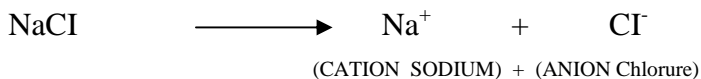
Les sels en solution dans l'eau se dissocient en deux groupes de particules appelées «ions ». (voir tableau :I.2).

Tableau: I-2: les ions fondamentaux de l'eau [2].

ORIGINE : METAUX ↓ CATIONS	ORIGINE : ACIDES ↓ ANIONS
CHARGES POSITIVES  Ca <sup>++</sup> - Mg <sup>++</sup>	CHARGES NEGATIVES HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - OH <sup>-</sup> CO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - Cl <sup>-</sup> - SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>

Exemple :

Le sel marin ou chlorure de sodium s'ionise lorsqu'il est en solution comme suit :



**I.3.1.2 Gaz dissous :**

OXYGENE : sa présence dans l'eau conduira à des corrosions

Gaz carbonique : La présence dans l'eau de gaz carbonique dissous à une très grande importance, en effet, on peut considérer :

- Le gaz carbonique libre
- Le gaz carbonique équilibrant (nécessaire au maintien en solution des bicarbonates (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>))

Trois cas peuvent se présenter :

1. présence de CO<sub>2</sub> libre ———> eau agressive (favorise la formation de l'acide carbonique)
2. CO<sub>2</sub> équivalent au CO<sub>2</sub> équilibrant ———> l'eau est en équilibre ni agressive, ni incrustante
3. défaut de CO<sub>2</sub> par rapport au CO<sub>2</sub> équilibrant ———> eau incrustante ou entartrante

**I.3.1.3 Matières organiques :**

Proviennent des rejets industriels et urbains et de la dissolution par les pluies de débris de végétaux décomposés, qui sont à l'origine de mauvaises odeurs et de la coloration de l'eau.

Ces matières, au même titre que les éléments en suspension, argiles, boues, etc., sont éliminées dans les usines de traitement des eaux.

# CHAPITRE

## II

### L'EAU ULTRAPURE

## II. L'eau ultrapure

L'eau naturelle disponible n'est pas souvent adéquate à l'utilisation directe car elle contient diverses substances dissoutes ou en suspension, donc elle nécessite des traitements adoptés en fonction de l'usage auquel elle est destinée.

### II.1 Définition :

Cette eau est définie théoriquement comme étant une eau ne contenant que les molécules H<sub>2</sub>O, en équilibre avec des ions H<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup> en très faibles teneurs (10<sup>-7</sup> Mole/L) à 25°C lui assurant une neutralité (pH=7) [3].

Lorsqu'on s'intéresse à l'eau ultrapure, on découvre un vaste domaine, en terme de qualité d'eau, en terme d'application, mais aussi en terme de procédés d'obtention.

Nous présenterons dans cette étude quelques systèmes de production avancés d'eau ultrapure, et nous essayerons de montrer de manière succincte les différentes étapes suivies dans leur évolution. Nous verrons alors que l'étape finale de réduction de la teneur en ions est réalisée par déminéralisation en lits mélangés ou par électrodéionisation, étape qui fait l'objet de notre investigation.

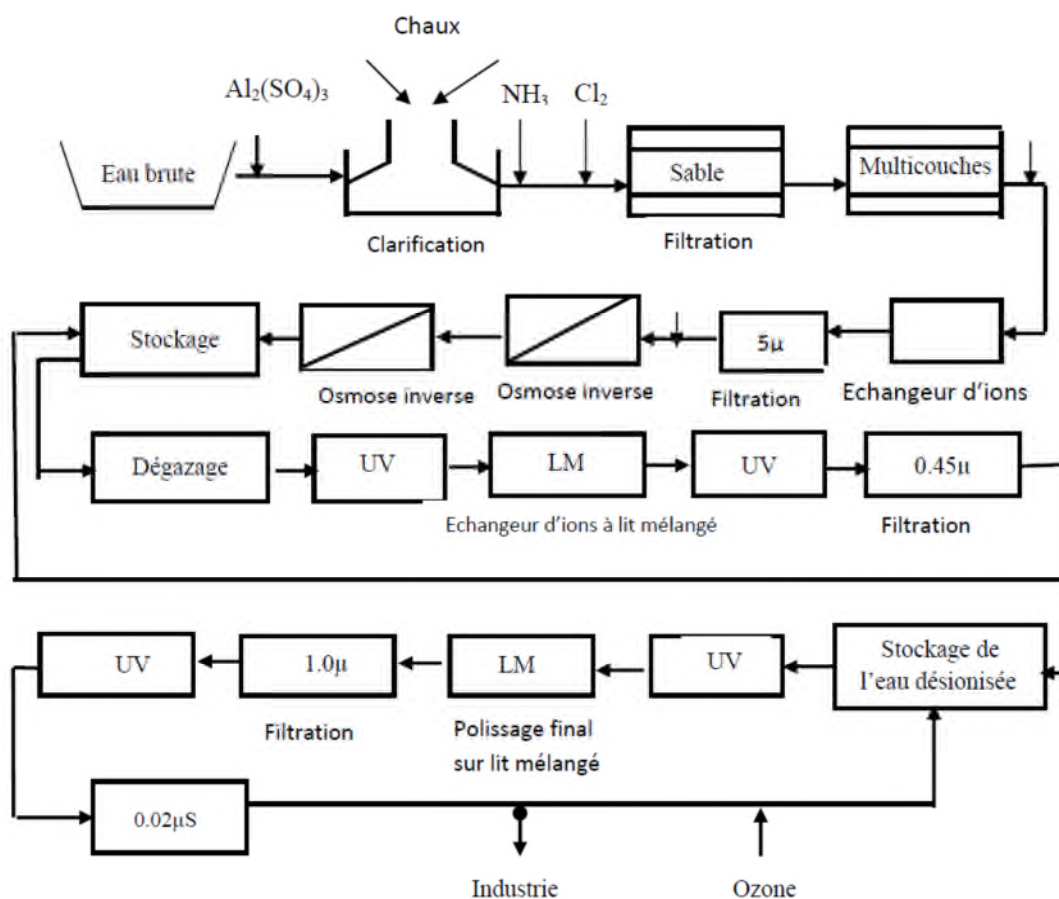
### II.2 Description des procédés pour la production d'eau ultrapure

Les techniques pouvant être utilisées pour la production de cette eau étant variées, mais aucune ne peut prétendre ramener les taux de tous les contaminants à des niveaux compatibles avec les applications les plus exigeantes. Il est indispensable de combiner plusieurs techniques, et cette combinaison est subordonnée à plusieurs paramètres telles que la qualité de l'eau brute, la qualité à atteindre, les contraintes d'exploitation, et notamment les contraintes économiques. Nous avons choisi de présenter deux systèmes de production de l'eau ultrapure afin de décrire la logique de l'enchaînement et le rôle joué par chacune des opérations unitaires. Les systèmes choisis sont illustrés sur les figures (II-1 et II-2).

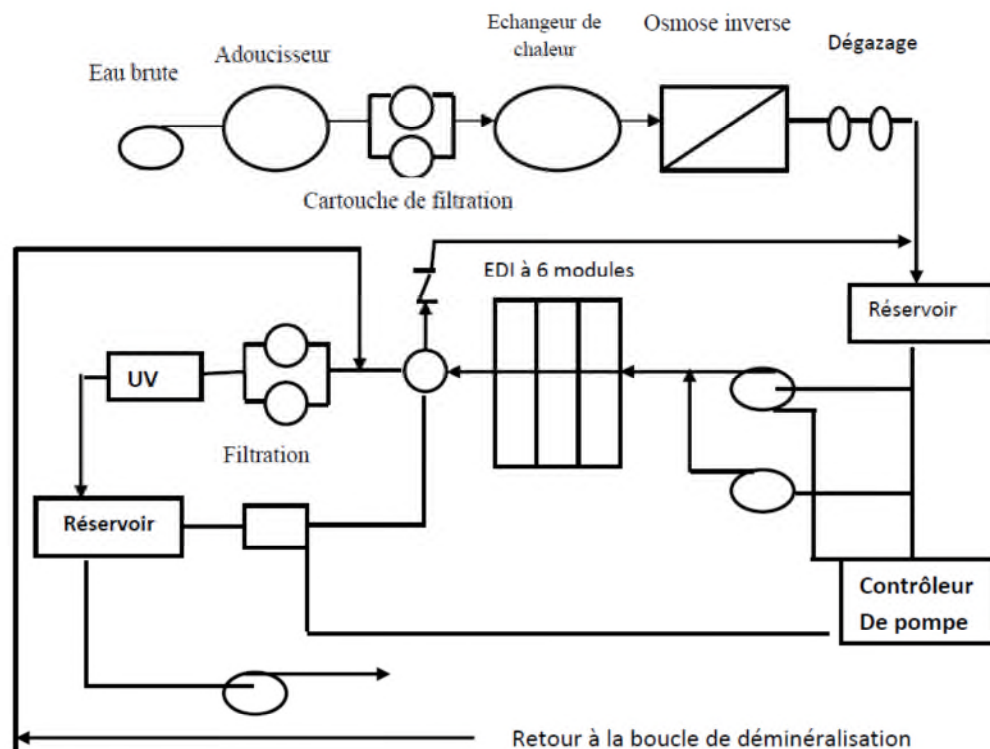
La première étape dans ces systèmes est un prétraitement, elle permet d'éliminer les contaminants qui risquent de perturber les traitements ultérieurs; on cite la clarification pour éliminer les matières en suspension, notamment les particules colloïdales, la décarbonatation à la chaux pour réduire la dureté de l'eau, une désinfection au chlore ou à la chloramine, pour détruire les bactéries et les particules organiques, une filtration sur sable pour la rétention particulaire ainsi qu'une adsorption sur charbon actif, qui est presque incontournable pour enlever le chlore et les matières organiques.

L'étape suivante est l'osmose inverse qui élimine 90 à 99 % de tous les contaminants présents dans l'eau. Elle constitue donc le cœur d'un système de purification, elle est associée à un stockage qui permet de satisfaire des débits importants ou des besoins réduits.

L'eau obtenue par osmose inverse présente encore une salinité résiduelle non négligeable nécessitant un polissage sur résine à lit mélangé ou par électrodéionisation. Pour assurer l'affinage fin de l'eau, le système comporte également des microfiltres et des postes d'UV. Il convient de signaler que la qualité de l'eau obtenue ne peut être maintenue qu'en recyclant l'eau à travers divers procédés de purification, via le réservoir de stockage. Il est évident qu'il s'agit ici d'une présentation non exhaustive et qu'il existe d'autres combinaisons de procédés donnant la même qualité de l'eau.



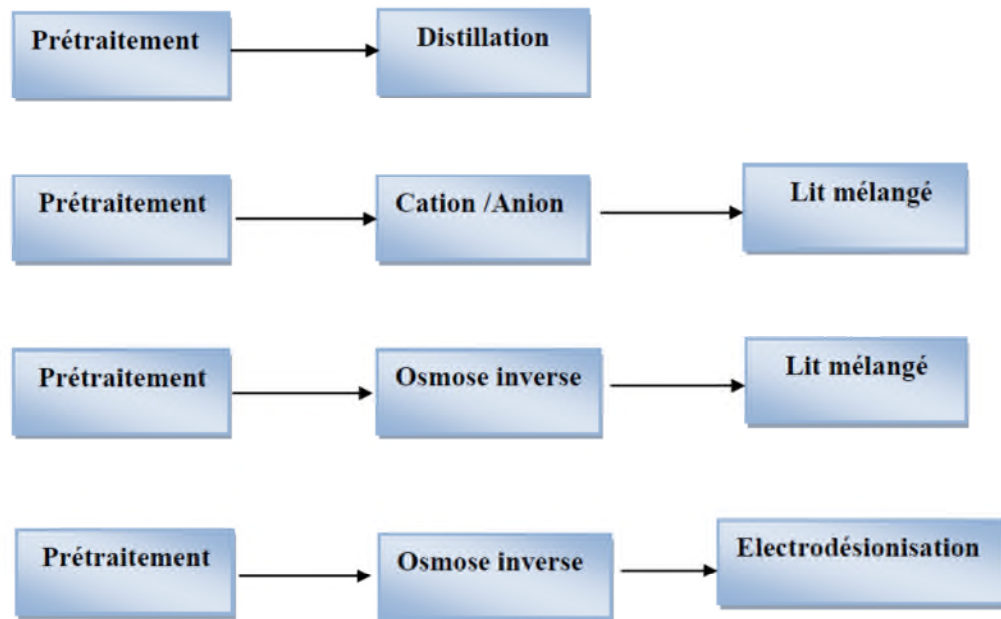
**Figure: II-1.** Exemple d'installation de production de l'eau ultra-pure appliquée à l'industrie des semi-conducteurs[3].



**Figure: II-2.** Exemple d'installation de production de l'eau ultra-pure appliquée à l'industrie des semi-conducteurs[3].

### II.3 Evolution technologique du traitement de l'eau ultrapure

Comme nous l'avons indiqué précédemment, il est impossible de donner un modèle universel de chaîne de production de l'eau ultra pure. Cependant on retrouve globalement les mêmes étapes. Sans entrer dans les détails particulièrement fins des procédés, on peut admettre quatre phases technologiques explicitées schématiquement par la figure (II-3).



**Figure: II-3.** Evolution des principales étapes de purification de l'eau[2].

La distillation est probablement la plus ancienne technique de purification de l'eau.

Avant 1950, pratiquement toute l'eau déionisée a été produite par distillation. Cette technique possède des capacités de purification exceptionnelles et difficiles à concurrencer, par contre, sa consommation énergétique est élevée.

Le développement des résines synthétiques, stables et de grande capacité d'échange anionique et cationique et notamment à lit mélangé [3] a créé vers la fin des années 1940, et au début des années 1950, une révolution dans la production de l'eau déionisée, en annonçant l'ère de l'échange ionique (EI). La déminéralisation sur échangeurs d'ions permet d'obtenir une eau de qualité nettement supérieure à celle des meilleures eaux distillées et ceci à un prix de revient relativement peu élevé avec une exploitation simple. Ainsi la déminéralisation a remplacé la distillation (sauf pour quelques exceptions) et a été la technologie dominante des années 1950 et même jusqu'à présent.

Cependant la tendance vers l'échange ionique implique des routines complexes de régénération dues à l'utilisation des produits chimiques dangereux, dont le stockage, la manipulation, et l'élimination posent des problèmes de sécurité pour l'utilisateur, de corrosion pour le matériel. Les systèmes de déminéralisations réussissent parfaitement à éliminer les

ions, mais n'éliminent pas efficacement les matières organiques et les micro-organismes et peuvent même constituer un milieu propice à la croissance des bactéries.

Les problèmes engendrés par l'utilisation des produits chimiques dangereux ont motivé d'importants efforts dans le développement de nouvelles méthodes de purification de l'eau, donnant naissance vers les années 1970 à l'ère de la technologie membranaire combinée à l'échange ionique. Il s'agit de l'électrodialyse, à polarité inverse et plus particulièrement de l'osmose inverse.

Bien que le phénomène d'osmose soit connu depuis longtemps, il a fallu toutefois attendre les années 1960 pour voir la concrétisation industrielle des premières installations d'osmose inverse qui se généralisèrent par la suite.

En effet le taux de rejet élevé des membranes d'osmose inverse, et les améliorations surprenantes en coût des produits chimiques, ont fait de la combinaison Osmose inverse/échange ionique (OI/EI) une réalité employée presque dans toutes les installations produisant l'eau de haute qualité [4].

A partir des années 1990, l'électrodéionisation (EDI) couplée à l'osmose inverse fournit une alternative intéressante par rapport aux autres méthodes de purification. Elle produit une eau de haute qualité et permet de s'affranchir des inconvénients associés aux échangeurs d'ions classiques. On peut dire actuellement que c'est l'ère de la combinaison osmose inverse/électrodéionisation (OI/EDI) . Cette nouveauté (EDI) a non seulement réduit l'utilisation des produits chimiques mais l'a éliminée complètement. On peut citer à titre d'exemple le système de purification de l'eau "Milli-RX" développé par Millipore qui est une des compagnies les plus connues pour la qualité de ses services auprès des utilisateurs d'eau purifiée. Ce système combine en série les deux techniques de pointe : l'osmose inverse suivie de l'électrodéionisation baptisée "ELIX". Ce système tel que décrit par Millipore, emploie une nouvelle génération de cartouches d'osmose inverse en polyamide pour éliminer la grande partie des contaminants présents dans l'eau, comporte également un pack de prétraitement qui assure la protection des membranes contre le colmatage [5].

## **II.4 Les procédés membranaires classiques**

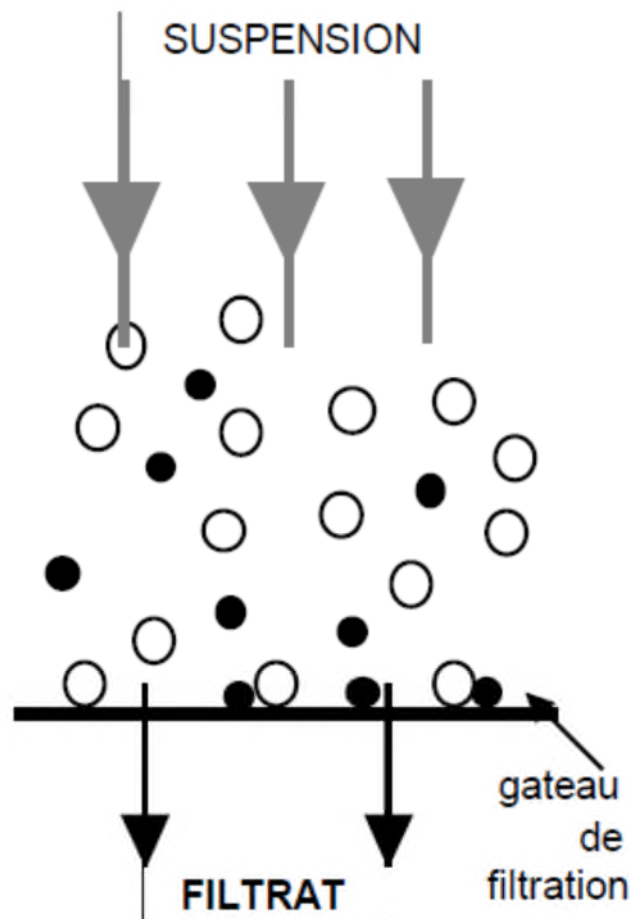
### **II.4.1 Définition : techniques à flux tangentiel/flux croisé**

La filtration à flux tangentiel/flux croisé, notée T.F.F/C.F.F (Tangential Flow Filtration/Cross Flow Filtration) a été mise au point pour diminuer les effets indésirables et problématiques du colmatage des pores en surface de la membrane et du phénomène dit du



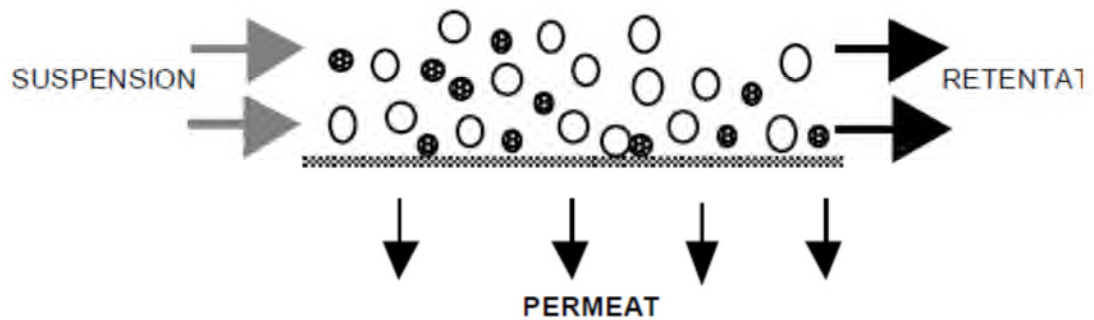
"gâteau". Elle se distingue du mode de filtration classique frontale notée DEF (Dead End Flow) par le mode d'introduction du flux d'alimentation sur le média filtrant.

En mode frontal (figure II.4), le flux d'alimentation arrive dans la direction perpendiculaire au plan de la membrane. Les particules solides et les solutés sont retenus à la surface et leur dépôt entraîne une superposition de couches qui vont progressivement provoquer le colmatage par la formation d'un gâteau. Cela exige un nettoyage périodique.



**Figure: II-4.** Principe de la filtration en mode frontal [6].

En filtration tangentielle (figure II-4) le flux d'alimentation s'écoule parallèlement à la membrane entraîné par une pompe. Au fur et à mesure de son passage, le perméat, composé du fluide et des solutés s'écoule perpendiculairement à travers la membrane tandis que le concentré contenant les particules et solutés de taille supérieure diamètre des pores est récupéré en sortie. Ce procédé a donc trois flux. Le débit du flux d'alimentation crée un écoulement turbulent qui chasse les particules de la surface de la membrane diminuant ainsi leur effet colmatant.



**Figure: II-5.** Principe de la filtration en mode tangentiel [6].

#### II.4.2 Microfiltration et ultrafiltration.

Le but est la séparation d'un flux d'alimentation en deux fractions, à l'aide de membranes sur la base entre autre des tailles des particules et des molécules sous l'effet de la pression comme force motrice. Chacun des deux procédés travaille par exclusion dimensionnelle, permettant aux espèces les plus petites de passer à travers la membrane tandis que les plus grosses sont retenues.

Bien qu'historiquement la MF ait été et est encore utilisée en filtration frontale (figure II-4), on s'oriente aujourd'hui à l'image de l'UF vers la filtration à flux tangentiel (figure II-5).

La filtration tangentielle permet en MF, autant qu'en UF, de récupérer à la fois le rétentat et le perméat, mais aussi de réduire les problèmes de colmatage et d'élimination du "gâteau". Les deux techniques diffèrent par la gamme de seuils de coupure des membranes utilisées et par les phénomènes limitants : l'osmose négligeable en MF peut perturber la séparation en UF. De plus, les phénomènes de colmatage sont différents : un gâteau de surface apparaît souvent en MF. En UF, il peut s'ajouter la formation d'un gel colmatant qui pénètre dans la membrane entraînant un colmatage irréversible des membranes.

##### II.4.2.1 La microfiltration

La MF consiste à éliminer d'un fluide les espèces dont les dimensions sont comprises entre 0,05 et 10 $\mu$ m. Les espèces sont sous la forme de solutés ou de particules qui sont retenus à la surface de la membrane par effet d'exclusion. Les membranes les plus utilisées sont poreuses en polyamide ou polypropylène, ou encore inorganiques (en oxyde métallique ou céramique).

En flux frontal direct, la totalité du fluide est pompé à travers la membrane pendant que le rétentat s'accumule à la surface formant un gâteau, dont l'épaisseur dépend du temps de filtration. Quand le débit du filtrat n'atteint plus le débit nominal aux valeurs maximales de pression transmembranaire, le gâteau doit être retiré. Cela impose un travail en mode

discontinu. Par contre, en flux tangentiel, la solution circulant parallèlement à la paroi à une vitesse de 0,5 à 5m/s imprimée par un système de pompes, cela limite la formation d'une couche obstruant les pores du simple fait du régime de l'écoulement; cela permet de travailler en continu. De plus, perméat et rétentat peuvent être récupérés.

La pression transmembranaire varie environ de 0,05 à 3 bars. La MF se prête non seulement à la séparation solide-liquide mais aussi liquide-liquide des émulsions huile dans l'eau.

L'utilisation de la MF pour le traitement des effluents industriels à pour but de récupérer d'un coté les particules ou des macrosolutés et de restituer de l'autre un fluide propre. La démarche consiste soit à purifier un fluide, soit à recycler les solutés collectés. Dans les cas les plus favorables, les deux opérations peuvent être envisagées simultanément.

A titre d'exemple, citons l'emploi d'une unité de MF destinée à retenir des agrégats de métaux contenu dans une eau de rinçage avant le rejet vers le milieu naturel. Le perméat semble être conforme aux normes de pollution en vigueur; par contre, le rétentat est une liqueur concentrée constituée d'un mélange de métaux lourds qui ne peut pas être réutilisé et présente une énorme charge toxique : seulement la moitié du problème est traité.

Une opération plus achevée consiste à substituer un traitement classique par un traitement par MF. Un effluent de blanchisserie contenant un détergeant, plusieurs solvants, des hydrocarbures et des solides en suspension présente une DCO (Demande Chimique en Oxygène) supérieure à 100 000 mg/l. Le traitement classique mettant en jeu des réactifs chimiques donne un faible abattement de DCO. Par contre, le perméat de MF a une DCO réduite de 90% par rapport à sa valeur initiale, 90% des huiles sont extraites et la réduction des MES (Matières en Suspension) est supérieure à 95%. Il contient, de surcroît, la quasi-totalité du tensioactif et sa température est proche de celle du bain de lavage : le recyclage est possible en réajustant la concentration en tensioactif et la température. Une économie d'eau et d'énergie est ainsi réalisée. Le rétentat, riche en matière organique est utilisé comme combustible de chaudière.

Nous voyons donc que la MF permet de participer au recyclage de certains effluents à conditions que les composés puissent être séparer en fonction de leur taille et que les différences entre les composés à retenir et les autres soient importantes en raison des diamètre de pores des membranes de MF. Cette dépollution par le tri peut être transposée à l'industrie agro-alimentaire. Mais, dans tous les cas, l'utilisation doit être pensée à l'intérieur d'un

procédé global de retraitement, la solution ne pouvant être seulement apportée par une opération de MF.

La MF sert aussi de prétraitement en industrie agro-alimentaire en particulier en amont d'un autre procédé membranaire, soit pour concentrer soit pour clarifier un lactosérum avant l'opération suivante [6]. Dans le cas où la MF a un rôle de clarification, le principal atout est la diminution du colmatage des membranes placées en aval dans le procédé [7]. Ceci est un exemple de complémentarité et confirme la nécessité d'associer plusieurs procédés pour obtenir l'épuration complète d'un effluent.

#### **II.4.2.2 L'ultrafiltration**

L'ultrafiltration (UF) repose, comme la microfiltration, sur un mécanisme de transfert de fluide à travers une membrane sous l'effet de la pression. L'UF est employée pour séparer les matières dissoutes. La différence avec la MF est due au plus faible diamètre de pores des membranes employées. La séparation est basée sur l'exclusion dimensionnelle, avec, en plus, l'intervention de la forme et de l'encombrement stérique du composé, dans la gamme de 0,5 à 4 nm.

Les membranes sont le plus fréquemment asymétriques poreuses pour permettre une adaptation facile des caractéristiques membranaires aux conditions physiques et chimiques souhaitées.

L'UF fonctionne en mode tangentiel et des pressions modérées sont nécessaires pour assurer la perméation des fluides traités (de 1 à 5 bars environ).

L'UF est habituellement utilisée dans le cours de procédés de fractionnement, de concentration et de purification : le produit peut être le filtrat, le concentré ou même les deux. L'UF est utilisée par exemple pour éliminer les contaminants et recycler les eaux de procédés dans la fabrication de jus de fruits. Elle sert aussi à récupérer les enzymes dans la production de bière [6]. Citons son emploi dans l'industrie textile, pour le recyclage des eaux de lavage ou la récupération de tensioactif ou d'enduit pour les fibres. L'UF est aussi employée pour réduire la toxicité des effluents dans les usines de blanchiment de pâte à papier [8] et même leur couleur. Une fois l'opération d'UF effectuée, avec des membranes au seuil de coupure adapté, un ou plusieurs composés de taille très proche sont séparés. Le rétentat d'UF génère souvent des quantités importantes de boues, pour lesquelles il faut trouver un mode de retraitement. Leur composition est souvent complexe, mal définie ce qui décourage toute valorisation. Tant que la mise en décharge est autorisée, elle est choisie dans la grande majorité des cas. A terme, et les recherches vont dans ce sens, l'UF s'appliquera sur de petites

unités afin d'obtenir un recyclage avant le rejet et le mélange des effluents qui deviennent ensuite trop complexes. En réduisant la toxicité et le volume de l'effluent final, l'usage en boucle fermée du perméat et du concentré serait possible. Se dessine en fait l'emploi de l'UF comme un outil de prévention et, à défaut si la pollution existe, comme un moyen de tri des effluents afin d'envoyer des solutions moins chargées vers les stations classiques.

### **II.4.3 Nanofiltration**

La nanofiltration (NF) est aussi un procédé de séparation faisant intervenir la pression comme force motrice. Sa capacité de séparation se situe entre l'UF (1 à 10 nm) et l'osmose inverse (OI) (0,1 à 1 nm). Les membranes utilisées ont un seuil de coupure, variant de 1 à 5 nm, laissant perméer les ions monovalents et molécules de diamètre équivalent. Ceux-ci contribuant à la valeur élevée de la pression osmotique de la solution, leur non-rétention implique la diminution de pression à appliquer, environ 5 à 10 bars. Par-là même, l'énergie consommée sera moindre.

La NF peut trouver des applications dans la séparation entre ions monovalents et divalents ou plus généralement au dessalement d'effluents et plus récemment à la désacidification [9]. La séparation ionique est alors en concurrence avec les procédés électrodialytiques. Mais dès que le milieu devient complexe sa composition joue sur la sélectivité et l'efficacité des membranes. Pour connaître les avantages de l'une ou l'autre des méthodes il faudrait posséder des résultats comparables pour juger, en particulier, de la sensibilité de la NF et de l'électrodialyse par exemple.

### **II.4.4 Osmose inverse**

L'osmose inverse (OI) est née de la réversibilité de l'osmose naturelle.

#### **a. Osmose directe**

Lorsque on place dans deux compartiments séparés par une membrane semi-perméable, la même quantité d'une solution d'eau pure (B) et d'une solution aqueuse contenant des sels (A), on constate le transfert de l'eau pure de (B) vers (A) jusqu'à ce que la pression due au liquide contenu en (A) empêche le transfert. La différence de niveau entre les deux compartiments est la pression osmotique, notée  $P_0$  (figure II.6).

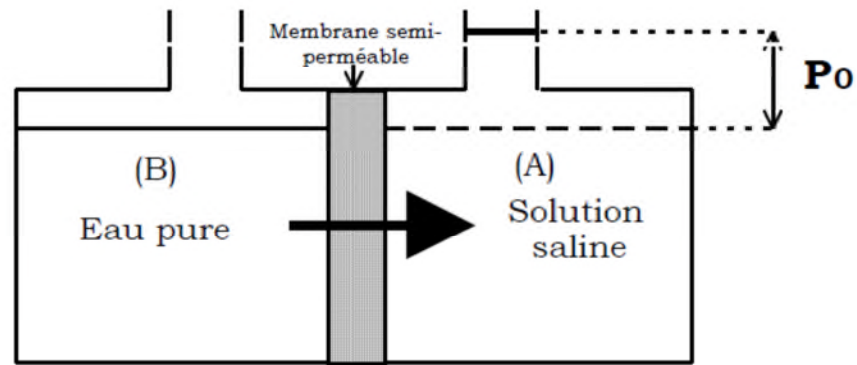


Figure: II-6. Osmose directe[9].

En première approximation, la pression osmotique d'une solution peut être calculée avec la loi de Van't Hoff. Elle exprime que la pression osmotique  $P_0$  exercée par le soluté est égale à la pression que le corps aurait exercé à l'état gazeux parfait dans le même volume et à la même température.

$$P_0 \cdot V = N_j \cdot R \cdot T$$

$N_j$  Nombre de moles de soluté  $j$

$R$  Constante des gaz parfaits

$T$  Température absolue

Si le soluté est dissocié en  $i$  ions, la pression est  $i$  fois supérieure. En notant que  $C_j = N_j/V$ , on a :

$$P_0 = i \cdot C_j \cdot R \cdot T$$

Cette loi n'est valable que pour les solutions diluées et donc les pressions osmotiques faibles (environ 60-70 bars maximum).

### b. Osmose inverse

Si l'on applique à la solution (A) une pression  $P > P_0$ , l'eau pure s'écoule en sens inverse de (A) vers (B) à travers la membrane semi-perméable (permet seulement le passage de l'eau) (figure II.7): c'est l'osmose inverse.

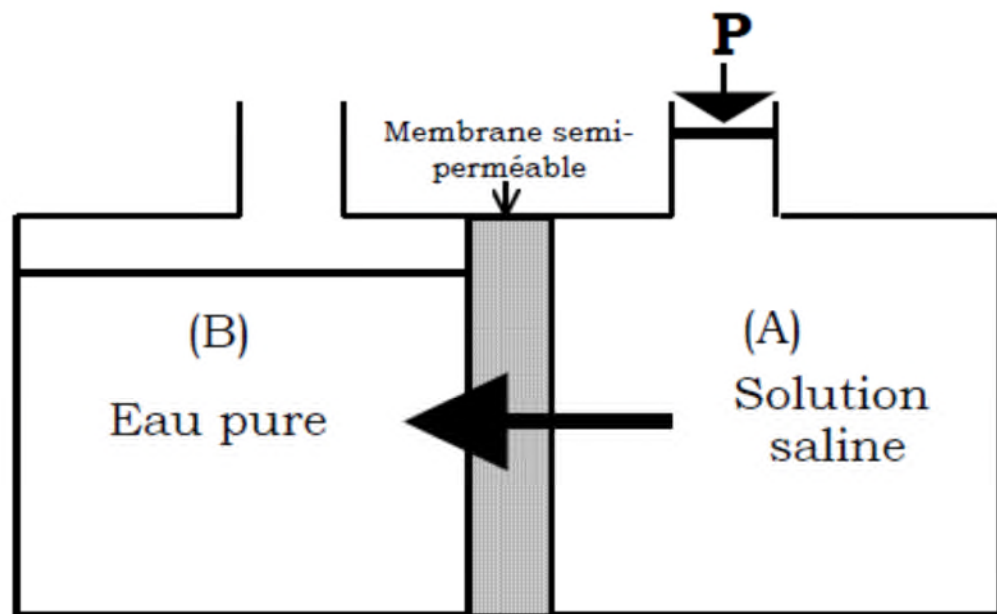


Figure: II-7. Osmose inverse[9].

L'eau (ou le liquide) est ainsi débarrassée des contaminants type bactéries, colloïdes fins, molécules de petite taille et les ions qui sont bloqués par la structure membranaire.

Les membranes couramment employées sont asymétriques, constituées de feuilles plates en acétate de cellulose, de fibres creuses en polyamide aromatique ou d'un film mince composite où une couche extrêmement fine de polymère très hydrophobe est placée sur un support microporeux usuellement fait en polysulfone.

Les performances d'un module d'osmose inverse sont non seulement déterminées par la structure de la membrane mais aussi par la nature et la concentration des solutés à séparer qui déterminent, en fonction de la pression osmotique, la pression à appliquer. De plus, il faut contrôler la température et le pH du process. Le rendement est déterminé par la quantité de fluide traversant la membrane par rapport à la quantité pompée en direction du système.

La plus commune des utilisations pour l'osmose inverse est le dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres. Le but est de supprimer les sels dissous et les matières organiques de l'eau. A cause de la forte pression osmotique de ces solutions, les unités d'osmose inverse doivent fréquemment opérer à forte pression (jusqu'à 70 bars) et les composants annexes doivent être beaucoup plus robustes que pour d'autres techniques membranaires (tableau II.1).

**Tableau: II-1.** Pression osmotique de quelques solutions aqueuses en fonction de leur concentration [9]

	Concentration (mg/l)	Pression osmotique (bars)
NaCl	35	27,9
	5	3,9
	1	1,2
	0,5	0,9
Eau de mer	44	32,3
	32	23,1
Glucose	18	2,4
	90	1,2

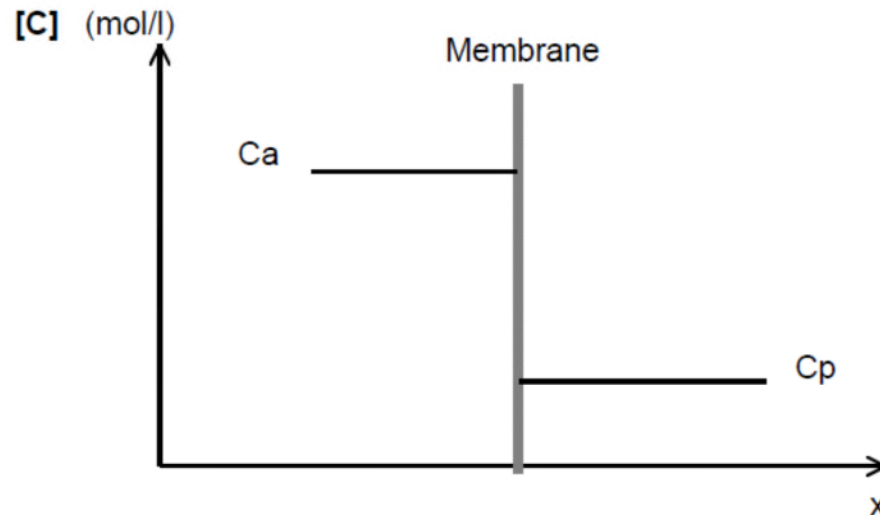
L'OI apparaît comme une solution pour le traitement de certains effluents. La technologie est encore parfois considérée comme problématique avec un risque dans la sécurité du procédé à cause des pressions à exercer. Il existe tout de même des applications où la valeur du matériau récupéré ou l'enjeu économique accompagnant les rejets polluants justifient le coût du procédé. C'est le cas pour le traitement des effluents de papeterie. Ils contiennent beaucoup de matière organique donnant une DCO (demande chimique en oxygène) élevée. Mais, la présence de composés organo-chlorés empêche tout traitement biologique à cause de leur forte toxicité envers les bactéries. La séparation par UF n'est que faiblement efficace à cause des faibles masses moléculaires de ces composés. L'utilisation de l'OI permet d'obtenir une eau de bonne qualité qui peut, soit, être recyclée comme eau de lavage par exemple, soit envoyée dans le réseau d'eau pluviale. Le niveau de pollution est ainsi largement abaissé. Par contre, le rétentat n'est qu'un déplacement de pollution. Pour que la réponse soit complète, il faudra aussi le traiter. Sur ce point, les papetiers cherchent aussi d'autres voies en améliorant les procédés de blanchiment par l'élimination du chlore au profit de l'ozone [9].

#### II.4.5 Limites des procédés

##### II.4.5.1 Polarisation de concentration

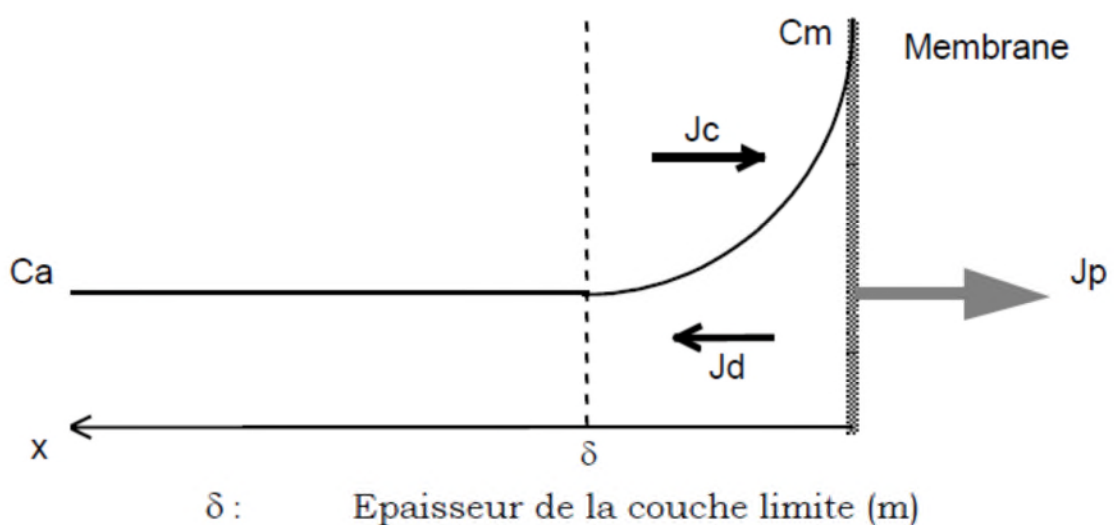
Les procédés membranaires sont utilisés pour accomplir une séparation : la concentration dans le perméat ( $C_p$ ) est plus faible que dans l'alimentation ( $C_a$ ) : c'est le concept de base (figure II.8).





**Figure: II-8.** Séparation membranaire : concept de base [10].

Les solutés retenus s'accumulent progressivement à la surface de la membrane sous l'effet du flux de convection normale à la membrane  $J_c$ . La concentration croît graduellement dans la zone interfaciale entre la membrane et la veine liquide : c'est la polarisation de concentration. Une telle croissance génère un flux diffusionnel de l'interface membranaire vers la solution, qui assure l'évacuation du flux de solutés en excès. A l'état stationnaire, le flux de soluté dans le sens solution-interface ( $J_c$ ) est en équilibre avec le flux de soluté à travers la membrane ( $J_p$ ) et le flux diffusionnel ( $J_d$ ) dans le sens interface membranaire vers la solution (figure II.9).



**Figure: II-9.** Polarisation de concentration [10].

L'équation s'écrit :

$$J=J_p+J_d$$

$$J.C_x=J.C_p+D.\frac{dC_x}{dx}$$

$$\Leftrightarrow J.C_p=J.C_x+D.\frac{dC_x}{dx}$$

D Coefficient de diffusion ( $m^2.s^{-1}$ )

J Densité de flux de solvant ( $m^3.m^{-2}.s^{-1}$ )

$C_p$  Concentration du perméat ( $mol.m^{-3}$ )

$C_x$  Concentration dans la solution d'alimentation (sa valeur varie avec la distance  $x$  par rapport à l'interface dans l'épaisseur de la couche limite  $\delta$ ).

Les conditions aux limites s'établissent comme suit :

Pour  $x=0$ ,  $C_x=C_m$  et pour  $x=\delta$ ,  $C_x=C_a$ , concentration au sein de la solution.

$C_m$  : est la concentration à l'interface membranaire

En intégrant l'équation (1), on obtient la relation dite du "modèle du film" telle que :

$$\text{Ln}\left(\frac{C_m-C_p}{C_a-C_p}\right)=\frac{J.\delta}{D}$$

$$\Leftrightarrow \frac{C_m-C_p}{C_a-C_p}=\exp\left(\frac{J.\delta}{D}\right)$$

On appelle  $k$  le coefficient de transfert massique (exprimé en  $m.s^{-1}$ ), rapport du coefficient de diffusion  $D$  du soluté à l'épaisseur de la couche limite  $\delta$  tel que :

$$\delta=D/k \quad (\text{II.4})$$

On introduit la rétention intrinsèque,  $R_{int}$  exprimée par la relation suivante :

$$R_{int}=1-\frac{C_p}{C_m} \quad (\text{II.5})$$

L'équation devient :

$$\frac{C_m}{C_a}=\frac{\exp\left(\frac{J}{k}\right)}{R_{int}+(1-R_{int})\exp\left(\frac{J}{k}\right)} \quad (\text{II.6})$$

$C_m/C_a$  est appelé module de polarisation. Il augmente avec le flux  $J$ , avec l'augmentation de  $R_{int}$  et si  $k$  décroît. Si le soluté est complètement retenu  $R_{int}=1$ . Dans ce cas, le coefficient de transfert massique  $k$  dépend fortement de l'hydrodynamique du système.

L'effet de la polarisation de concentration est très fort en microfiltration et en ultrafiltration car, dans les deux cas  $J$  est grand et  $k$  faible. Les macromolécules, les colloïdes et tensioactifs divers sont peu transférés et leur diffusivité est d'environ  $10^{-10}$  à  $10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

#### II.4.6 Colmatage des membranes

Le colmatage peut être défini comme le dépôt de particules, de colloïdes, de macromolécules, de sels retenus à la surface ou dans la membrane, qui provoque la décroissance continue et progressive du flux en quelques secondes ou en quelques mois.

Le type de séparation et le type de membrane déterminent l'étendue du colmatage. La cause peut être un précipité organique ou minéral, ou encore le dépôt de particules solides. Pour certaines solutions, le colmatage dépendra de paramètres physiques ou chimiques comme la concentration, la température, le pH, la force ionique des solvants et des composés, et le choix du matériau membranaire.

Ce serait un non sens de vouloir supprimer complètement le colmatage puisqu'il est inhérent à la conception des procédés à membranes, mais il est possible de le prévoir et de le réduire. Les modèles les plus simples donnant une description raisonnable du phénomène sont de type semi-empirique.

Il existe plusieurs types de colmatages.

Le colmatage "rapide" est un phénomène d'adsorption. Il peut intervenir en un temps très court : un moyen de détection simple est de mouiller la membrane avec le liquide d'alimentation sans appliquer de pression. Si une décroissance marquée du flux est observée en sortie, cela indique une forte probabilité de colmatage "rapide" causé par des composés présents dans l'alimentation et rapidement adsorbés dans les pores de la membrane testée.

Le colmatage "cumulatif" est la lente dégradation du flux transmembranaire pendant une série d'expériences. Il peut réduire le flux du perméat de moitié à plus ou moins longue échéance. C'est souvent le résultat de la décomposition progressive de composés au contact de la membrane et d'un réarrangement en une couche stable difficile à supprimer.

Enfin, le colmatage "destructif" est, comme son nom l'indique, totalement irréversible. Une substance présente dans l'alimentation, parfois même à très faible concentration, ayant une affinité pour le matériau de membrane, est habituellement coupable. Certains composés peuvent lentement s'adsorber dans la membrane et dans les plus mauvais cas changer irréversiblement la structure de la membrane.

Comme la modélisation du colmatage est quasi impossible, une mesure de la tendance au colmatage par des tests préventifs simples adaptés à chaque procédé ou à chaque

membrane est plus appropriée. Beaucoup de ces tests sont décrits au cas par cas par les fabricants de membranes.

#### **II.4.7 Contrôle du colmatage et de la polarisation de concentration**

La conséquence du colmatage et de la polarisation de concentration est toujours la réduction des performances. L'étendue des dommages est spécifique et dépend beaucoup de l'application. Aussi, la méthode pour réduire le colmatage et la polarisation peut être seulement décrite en général à cause de la complexité des phénomènes. Toutefois, les méthodes peuvent être classées en quatre catégories :

- le prétraitement de la solution d'alimentation,
- l'ajustement ou l'adaptation des propriétés des membranes,
- le nettoyage des membranes,
- l'amélioration des conditions opératoires.

Elles peuvent être appliquées une à une successivement. Quelquefois une opération suffit. Cela dépend du procédé et de la solution à traiter[10].

#### **II.5 Les procédés électromembranaires**

Les procédés électromembranaires concernent tous les transferts de matières contenues dans un fluide, effectués avec des membranes à perméabilité sélective aux entités chargées par apport d'énergie électrique. Nous nous intéressons à l'électrodialyse et à l'électrodéionisation, qui est une technique récente et plus répandue industriellement. Cette technique utilise l'énergie électrique seulement pour le transfert des espèces, en aucun cas pour leur transformation chimique.

##### **II.5.1 Définition de la dialyse**

Le terme de dialyse désigne la diffusion d'un soluté à travers une membrane qui lui est sélectivement perméable tout en étant imperméable au solvant. La dialyse est donc une méthode de séparation membranaire dont le moteur est la différence de concentration des constituants dissous de part et d'autre de la membrane. Les solutés migrent pour égaliser les potentiels chimiques de part et d'autre de la membrane.

La dialyse sert à extraire les matières indésirables d'un fluide, la séparation s'effectuant en fonction de la masse moléculaire (MM) dans le sens concentration élevée vers concentration faible.

L'utilisation la plus connue est médicale, sous le nom d'hémodialyse (rein artificiel). C'est l'application qui représente la plus grande part du marché mondial des membranes

(environ 50%). Le sang des déficients reinaux est épuré par la mise en contact, via une membrane de dialyse, avec une solution synthétique isotonique contenant seulement les éléments minéraux qui doivent rester dans le sang à concentration identique. Par renouvellement de la solution, le transfert total de l'urée et autres composés poisons est finalement obtenu. Un sang "propre" est restitué à l'organisme du patient (figure II.10).

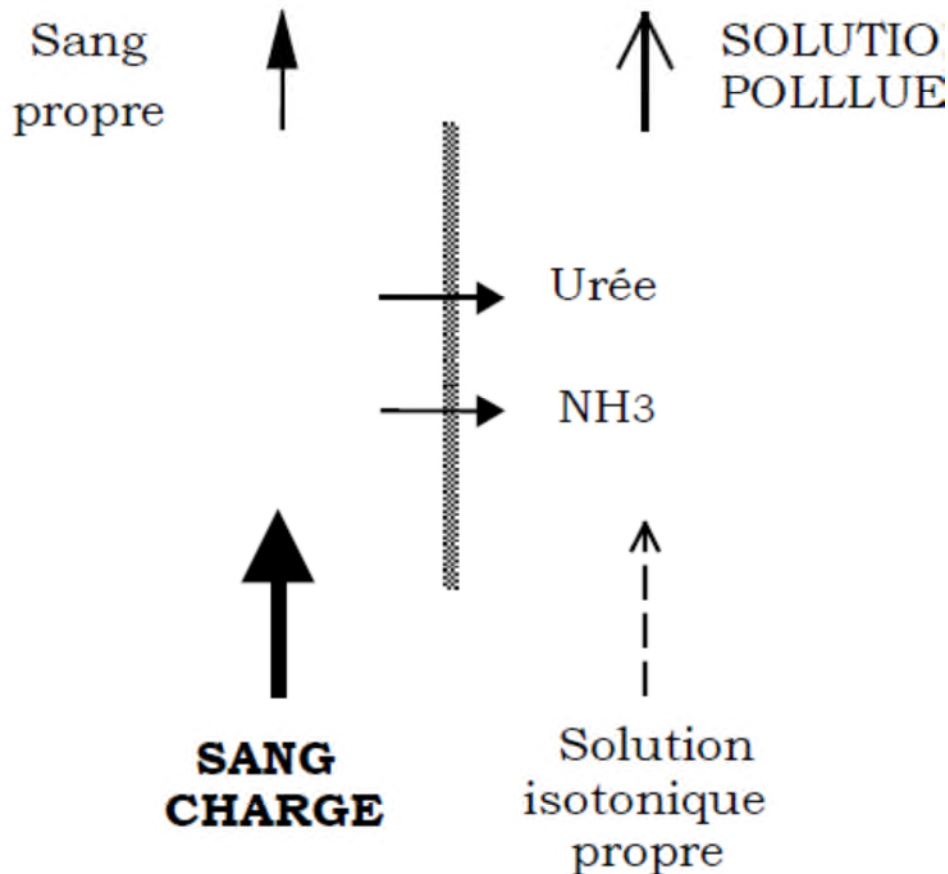


Figure: II-10. Principe de la dialyse rénale[10].

## II.5.2 L'électrodialyse

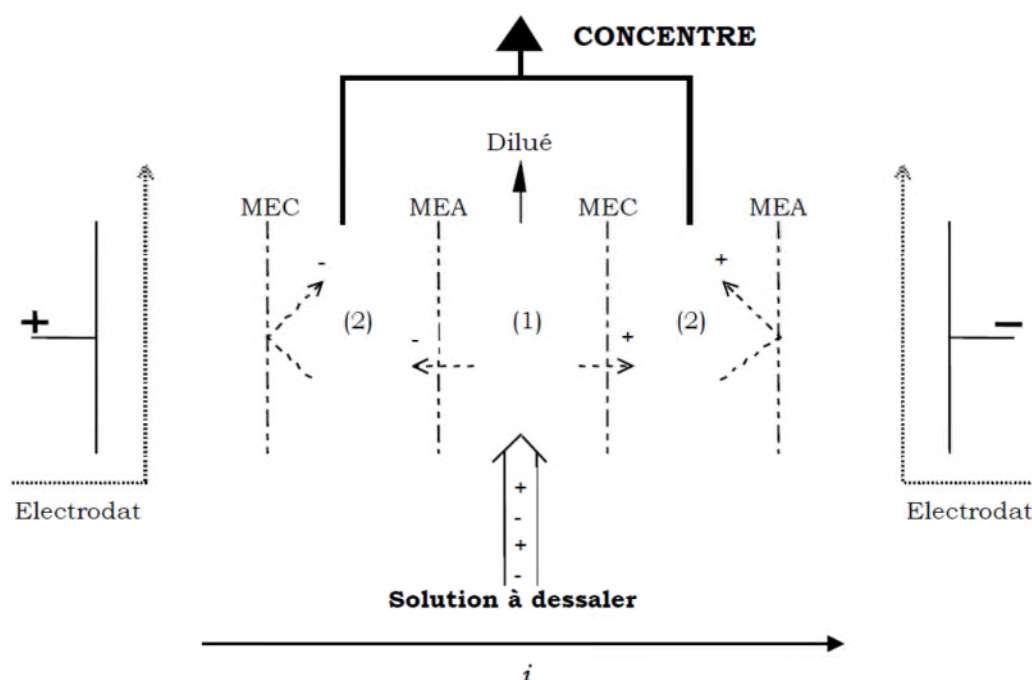
### II.5.2.1 Définition

On sait que lorsqu'on soumet un liquide contenant des espèces ioniques à un champ électrique grâce à deux électrodes plongées dans le milieu entre lesquelles on applique une DDP, les cations et les anions migrent respectivement vers les électrodes positives et négatives où ils se déchargent : il y a électrolyse.

Si l'on place sur le trajet des ions une série de membranes perméables, les unes aux anions, les autres aux cations, alternativement, la migration est limitée dans les compartiments formés par cette série de barrières. Certains s'appauvrissent tandis que d'autres, dans le même

temps, s'enrichissent en espèces ioniques. Ce procédé est appelé électrodialyse (par analogie à la dialyse qui se fait, ici, sous l'impulsion du champ électrique).

Fondée sur les propriétés des membranes échangeuses d'ions homopolaires à ne transférer qu'un seul type d'ions, l'application d'un champ électrique perpendiculairement au plan des membranes permet donc d'extraire en partie ou en totalité les ions contenus dans un fluide et d'opérer ainsi une séparation espèces chargées/espèces neutres. Un schéma explicatif permet de mieux comprendre le phénomène et les flux de transfert qui agissent pendant l'électrodialyse (figure II.11).



**Figure: II-11.** Principe de l'électrodialyse [11].

Les membranes sélectives aux anions (MEA) et aux cations (MEC) sont disposées alternativement entre deux électrodes situées aux extrémités du module. Une cellule élémentaire est constituée de deux compartiments (1) et (2). Lors du passage du courant électrique  $i$ , les cations sont attirés par le pôle négatif : ils peuvent quitter (1) en migrant à travers la MEC mais sont piégés dans (2) à cause de la MEA. Les anions migrent en sens inverse. Donc, le compartiment (1) dans lequel arrive l'effluent brut s'appauvrit progressivement en espèces ioniques (la solution qui en résulte est appelée «dilué») tandis que le compartiment (2) s'enrichit en ces mêmes ions (concentré).

Les espèces neutres présentes dans l'alimentation ne sont pas modifiées et se retrouvent dans le dilué. Les électrodes sont maintenues au contact de circuits indépendants seulement destinés à assurer la conduction électrique. Dans les installations industrielles, les empilements peuvent atteindre plusieurs centaines de cellules élémentaires dans des assemblages de type filtre-presse [11].

## **II.6 Définition et avantage de la technique d'électrodéionisation**

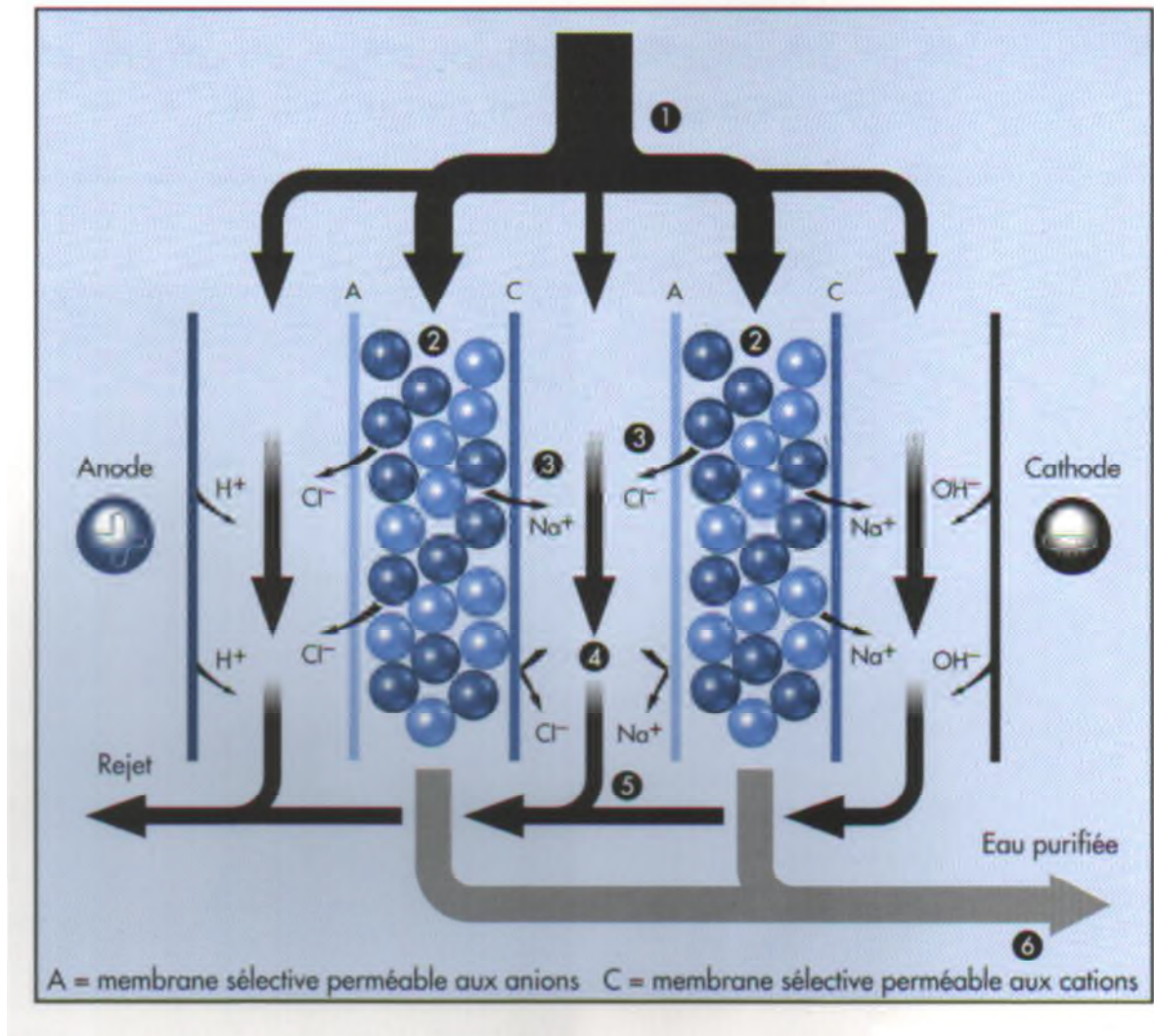
L'électrodéionisation est un nouveau procédé de traitement de l'eau résultant de la combinaison de deux techniques : l'électrodialyse et l'échange d'ions.

L'électrodialyse ne peut pas être appliquée économiquement pour le traitement des solutions diluées à cause de leur résistance électrique élevée et du développement des phénomènes de polarisation [4,9] qui limitent le courant électrique appliqué. Ceci entraîne une augmentation de la surface de membrane requise, et donc un coût plus élevé de l'installation. D'autre part l'utilisation du procédé d'échange d'ions nécessite une régénération fréquente et très poussée des résines utilisées, ce qui conduit à la pollution de l'environnement. Afin de surmonter ces problèmes, des matériaux échangeurs d'ions qui sont trois à quatre fois plus conducteurs que la solution à traiter sont introduits dans les compartiments de dilution d'un empilement d'électrodialyse [6,11].

Cette mesure réduit d'une manière significative la résistance de l'empilement (consommation d'énergie), et augmente la surface disponible à l'échange d'ions. Il s'agit d'un procédé capable de déioniser efficacement l'eau tout en régénérant les résines échangeuses d'ions en continu sous l'effet d'un courant électrique. Ce procédé possède à la fois les avantages liés aux résines échangeuses d'ions et à l'électrodialyse et minimise les problèmes associés séparément à chaque technologie.

### **II.6.1 Principe de l'électrodéionisation**

La plupart des dispositifs commerciaux d'électrodéionisation comportent une alternance de membranes échangeuses de cations et d'anions disposées parallèlement les unes aux autres, et séparées par des supports qui font respectivement office de compartiments de dilution et de concentration. Le principe de fonctionnement est illustré par la figure (II-12) [5, 12].



**Figure: II-12.** Principe de fonctionnement de l'électrodéionisation [5]

1 : Flux d'alimentation.

2 : Compartiment de dilution.

3 : Compartiment de concentration.

4 : Concentration des ions.

A : Membrane sélective perméable aux anions

5 : Elimination des ions.

C : Membrane sélective perméable aux cations

Un module typique d'électrodéionisation peut être considéré comme étant une succession de cellules unitaires, chaque cellule est constituée d'une membrane sélective perméable aux anions d'un côté et d'une membrane sélective perméable aux cations de l'autre côté. L'espace situé au centre de la cellule, entre les deux membranes "compartiment de dilution" est rempli de résine échangeuse d'ions. Les cellules sont séparées les unes des autres par des compartiments intercellulaires nommés compartiments de concentration.



Le flux d'eau introduit dans le module est réparti en plusieurs canaux, la majeure partie (appelée diluat) traverse les cellules de déionisation pour y être purifiée, tandis qu'un flux moins important, le concentrat, traverse les compartiments de concentration et d'électrodes pour collecter la charge ionique provenant du diluat.

Les résines échangeuses d'ions capturent les ions dissous dans l'eau d'alimentation. Le courant électrique transversal appliqué au module, à l'aide de deux électrodes placées à ses extrémités, assure la migration des ions vers leur contre électrode. Les cations sont entraînés à travers une membrane ne laissant passer que les cations, vers la cathode, tandis que simultanément les anions sont dirigés à travers une membrane perméable aux anions, vers l'anode. La progression des ions vers les électrodes est arrêtée par la rencontre d'une membrane sélective incompatible avec leur charge. Ainsi les compartiments de dilution s'appauvrissent en ions, et les compartiments de concentration s'enrichissent progressivement.

Les résines échangeuses d'ions utilisées dans le compartiment de dilution sont sélectionnées avec soin. En effet leur présence accélère le transfert des ions du diluat vers le concentrat, ce qui permet d'assurer une déionisation plus efficace. Les ions  $H^+$  et  $OH^-$  provenant de la dissociation de l'eau sous l'effet du champ électrique appliqué permettent la régénération continue de ces résines. Cette régénération électrochimique remplace la régénération chimique des techniques de déionisation traditionnelle.

### **II.6.2 Historique**

La théorie et la pratique de l'électrodéionisation ont été avancées par un grand nombre de chercheurs. Cette technologie a été décrite pour la première fois en 1955 par WALTERS, WEISER, et MAREK qui ont utilisé le processus d'électrodésionisation en batch pour l'élimination des substances radioactives.

En 1957 un brevet décrivant un dispositif d'électrodéionisation pour la purification d'acétone a été attribué à KOLLSMAN. Un autre brevet a été également accordé à une compagnie Hollandaise qui a utilisé un dispositif d'électrodéionisation comportant des couches alternatives de résine cationique et anionique pour la déionisation des solutions aqueuses [12].

Vers la fin des années 1950 et au début des années 1960, la théorie, la conception, et le mode opératoire de l'électrodéionisation ont été étudiés par GLUECKAUF. Par la suite, SAMMONS et WATTS ont étudié la déionisation de solutions de sels de sodium, en utilisant un dispositif formé de plusieurs cellules ; ils ont quantifié le rapport entre la concentration de

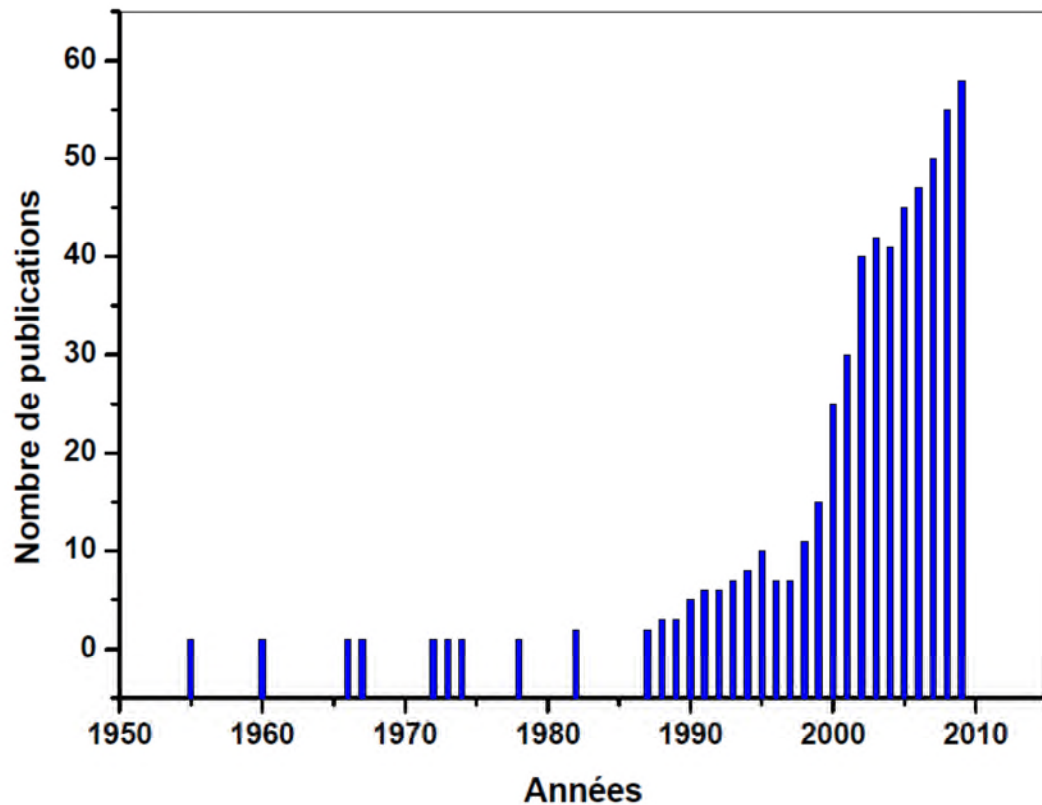
la solution et le courant appliqué, cependant, ils n'ont pas pris en considération certains paramètres tels que : la vitesse d'écoulement, l'épaisseur de la cellule, la taille et le type de résine utilisée.

Entre les années 1970-1980, MATEJKA et SHAPOSHNIK avancèrent leur recherche sur les conditions opératoires, et la performance de l'électrodéionisation. MATEJKA a examiné le cas de la production de l'eau de haute pureté [13]. Durant cette période, de nouveaux dispositifs étaient proposés et des brevets étaient accordés à plusieurs chercheurs. En effet, c'est en 1987 qu'une division de Millipore, qui fait partie actuellement de US Filter corporation, a mis sur le marché les premiers dispositifs commerciaux sous marque déposée "IONPURE".

Les années suivantes ont connu des progrès et des recherches remarquables, notamment vers la fin des années 1995, où approximativement 1000 systèmes étaient utilisés dans la production de l'eau de haute pureté à des capacités qui s'étendent de moins de 0.1 à plus 100 m<sup>3</sup>/h. Les progrès réalisés au cours de ces dernières années ont donné lieu à des systèmes d'électrodéionisation, modulaires, robustes, fiables et économiques nommés "E-Cell" permettant des débits allant de 5 à 2000 gallons par minute (1 à 450 m<sup>3</sup>/h) et même plus [14].

L'intérêt porté sur cette technique reste croissant car il s'agit d'une alternative très avantageuse à l'échange d'ions classique. A l'aide des données relevées dans des références (chemical abstracts ), nous avons construit l'histogramme de la figure (I-5), qui indique le nombre de références bibliographiques qui concernent cette technique en fonction des années.

Cet histogramme conduit à une conclusion sans équivoque : il s'agit d'une technique en pleine explosion. Une bonne revue de cette technologie a été réalisée par Ganzi et Al [12, 13].



**Figure: II-13.** Nombre de publications concernant la technique d'électrodéionisation en fonction des années [13.14].

### II.6.3 Applications de l'électrodéionisation

#### II.6.3.1 Production de l'eau ultrapure

L'électrodéionisation est actuellement la technologie de choix pour la production de l'eau ultrapure utilisée dans les différents secteurs industriels. La notion d'eau ultrapure est relative; chaque industrie a en effet ses normes qui évoluent en permanence.

##### a- L'industrie des semi-conducteurs

Le secteur du micro-électronique est en constante évolution amenant la création de structures ultrafines dans les circuits intégrés. Cette évolution requiert des niveaux contraignants de nettoyage et de pureté [15]. L'eau utilisée comme fluide de rinçage des produits en cours de fabrication, doit remplir des critères de qualité draconiens, se rapprochant des limites théoriques de pureté en termes chimique, physique et biologique [16], et ce d'autant plus que la capacité de mémoire des circuits croît avec la technologie (Tableau I-1).

Ces exigences sur la qualité de l'eau (souvent de l'ordre du ppb voire du ppt) sont dues au fait que le moindre dépôt minéral ou organique sur les surfaces de ces composants entraîne leur détérioration irrémédiable.

**Tableau: II-2.** Evolution des critères de qualité de l'eau en fonction de la capacité de mémoire [17].

Résolution ( $\mu\text{m}$ )	1.5	0.9	0.7	0.5	0.35	0.25
Capacité de mémoire, MB	0.25	1	4	16	64	256
Résistance ( $\text{M}\Omega \text{ cm}$ )	17.7	17.8	18	18.2	18.2	18.24
COT, ppb	100	50	10	5	1	0.5
$\text{SiO}_2$ , ppb	10	5	3	1	1	0.2
Ions, ppb	1	1	0.5	0.05	0.005	0.001
Oxygène, ppb		500	100	10	1	1
Particules $> 1\mu\text{m l}^{-1}$	2000					
Particules $> 0.5\mu\text{ml}^{-1}$	10,000	2500	100			
Particules $> 0.2\mu\text{ml}^{-1}$		15,000	1000	100		
Particules $> 0.1\mu\text{m l}^{-1}$			5000	500	100	
Particules $> 0.05\mu\text{ml}^{-1}$				5000	1000	200
Particules $> 0.03\mu\text{ml}^{-1}$						1000

En 1995, on a signalé que les pertes résultant d'un problème de l'eau étaient de 2 millions de dollars par jour. Actuellement elles peuvent atteindre des millions de dollars par heure. En raison de ces coûts élevés l'industrie des semi-conducteurs ne peut admettre aucune défaillance dans la production d'eau ultra-pure.

Concernant la consommation de l'eau, chaque étape de fabrication nécessite des opérations de nettoyage suivies de rinçage [18]. La consommation d'eau croît par ailleurs avec la complexité du produit semi-conducteur, due au plus grand nombre d'opérations requises. A titre d'exemple : Une usine de fabrication des substrats de 200 mm nécessite au moins 1500 gallons d'eau par minute pour une production mensuelle de 40,000 substrats (soit

une consommation de 4 à 5 m<sup>3</sup> d'eau par substrat). En d'autres termes, cette usine dépense autant d'eau que 50,000 habitants. Pour une taille de 300 mm cette consommation est encore plus élevée, et ne fait que croître le coût.

A savoir aussi, le coût de revient d'un mètre cube d'eau ultrapure est multiplié par 6 par rapport au coût d'achat du mètre cube d'eau brute. Cette valeur s'explique par la complexité des traitements mis en place pour atteindre la pureté de l'eau requise.

D'après l'analyse des données de ce secteur, on peut dire qu'il s'agit d'une double motivation : environnementale et économique qui a conduit les spécialistes à remplacer l'échange ionique classique par l'électrodéionisation [19] et de s'intéresser aussi au recyclage de l'eau de process .

### **b- Les industries de l'énergie**

Les centrales électriques (nucléaire ou thermique) utilisent de l'eau ultrapure dans les circuits de refroidissements et dans les chaudières pour produire de la vapeur [20]. Les volumes se comptent en milliers de mètres cube par heure. Le premier critère caractérisant cette eau est la conductivité inférieure à 0.2  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , complété par des prescriptions sur les teneurs en silice, fer, cuivre, sodium généralement souhaitées à moins de 20 ppb. Le COT (carbone total) est souhaité à moins de 0.3 ppm. Ces impuretés présentes dans l'eau peuvent provoquer des problèmes de corrosion, d'entartrage, de primage,... aux quels il faut faire très attention surtout dans les centrales nucléaires où les coûts des réparations des dommages sont très élevés.

### **c- L'industrie pharmaceutique et biomédicale**

Dans l'industrie pharmaceutique, les utilisations de l'eau sont multiples et variées. C'est non seulement une matière première qui entre dans de nombreuses préparations et fabrications de produits, mais également un agent de nettoyage.

Différentes qualités d'eau sont nécessaires en fonction de l'usage pour lequel elle est destinée. Ainsi quatre grandes catégories d'eaux sont inscrites à la pharmacopée européenne : l'eau purifiée, l'eau hautement purifiée, l'eau pour préparation injectable (en vrac ou stérilisée) et l'eau potable. La pharmacopée américaine comporte deux catégories supplémentaires : l'eau bactériostatique pour injection et l'eau stérile pour inhalation. L'électrodéionisation permet de donner à l'eau l'état de pureté nécessaire à son rôle médical, conforme aux standards pharmaceutiques internationaux [21]. A titre d'exemple, les normes américaines (USP) de l'eau purifiée sont données dans le tableau I-2.

**Tableau: II-3.** Eau purifiée qualité USP « Purified water » [18].

pH	5,0-7,0
Chlorure, mg/L	≤ 0,5
Sulfate, mg/L	≤ 1,0
Ammonium, mg/L	≤ 0,1
Calcium, mg/L	≤ 1,0
CO <sub>2</sub> , mg/L	≤ 5,0
Métaux lourds, mg/L	≤ 0,1
COT	≤ 500ppb
Solides totaux, mg/L	≤ 10
Nombre de bactéries, ufc/mL	≤ 100
Pyrogènes	≤ non spécifié

#### d- Le domaine de la chimie analytique

L'eau ultrapure est utilisée dans les méthodes d'analyse nécessitant le minimum d'interférences, le maximum de précision et de fiabilité. Telles que : spectrométrie atomique, méthodes d'électrophorèses, méthodes chromatographiques de haute sensibilité, préparation de solutions tampons, préparation de solutions standard.

#### II.6.3.2 Dépollution des eaux

Les effluents et les rejets industriels sont aujourd'hui régis par un ensemble de lois de plus en plus sévères. Chaque secteur industriel doit donc gérer et traiter ces effluents avec le plus grand soin. Parmi les solutions dont ils disposent, l'électrodéionisation peut leur apporter des réponses satisfaisantes.

##### a- Elimination des métaux lourds

L'électrodéionisation a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche au cours des dernières années et représente une option intéressante pour le traitement de divers types d'effluents contenant de faibles concentrations en métaux lourds. [22].

##### b- Elimination des Nitrates

Depuis quelques années, le problème de la pollution des ressources en eau potable par les nitrates a pris une importance de plus en plus grande en raison, du danger important représenté par ce polluant pour la santé et pour l'environnement. Dans le cas des solutions

diluées, les techniques séparatives à membranes échangeuses d'ions et particulièrement l'électrodéionisation s'avèrent les mieux adaptées pour résoudre ce problème de pollution [23].

### **c- Elimination du Bore et de la silice**

L'élimination des espèces faiblement ionisées tels que le bore et la silice reste l'élément fort de cette technologie. Les eaux traitées par l'électrodéionisation répondent aux valeurs cibles établies par les différents organismes gouvernementaux ou internationaux [9,24].

#### **II.6.3.3 Applications potentielles**

La technique d'électrodéionisation trouve également des applications très variées, on peut citer :

La purification du caprolactame (matière première pour le nylon-6 et les fibres en polyamide)

La concentration de l'acide citrique

La purification des solutions industrielles d'acide phosphorique

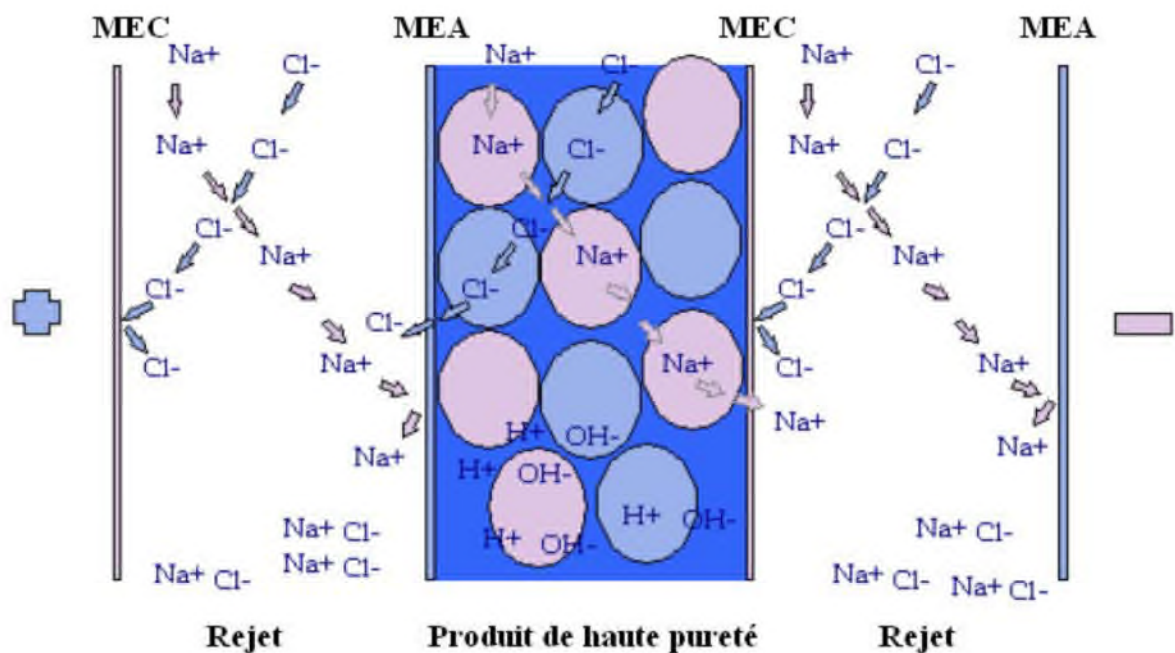
La purification et la récupération des acides aminés

Dans tous les cas, l'électrodéionisation semble souvent considérée comme un système "boite noire" en pratique. Les théories sur la technique sont rarement illustrées. Seules les performances globales du procédé sont étudiées en termes de rendement énergétique, d'efficacité de déminéralisation sur l'effluent présenté [24].

#### **II.6.4 Aspect théorique**

##### **II.6.4.1 Mécanisme de transfert**

Le mécanisme de transfert dans l'électrodéionisation à lit mélangé est illustré par la Figure (II.14).



**Figure: II-14.** Mécanisme de transfert dans l'électrodéionisation à lit mélangé [25]

On distingue deux régimes de transfert : transfert élevé, et électrorégénération [10,12, 25,26].

En régime de transfert élevé, les résines échangeuses d'ions demeurent sous la forme sel. Elles offrent simplement un chemin plus conducteur aux ions dont la cinétique de transfert est contrôlée par le film de diffusion.

Dans le deuxième régime (électro régénération), à une salinité très faible, les résines échangeuse d'ions retrouvent électrochimiquement leur forme ( $H^+$  et  $OH^-$ ), et la

déionisation est conforme au modèle d'une colonne d'échange d'ions à lit mélangé, continûment régénérée. La dissociation électrochimique de l'eau dans ce cas peut être contrôlée par la profondeur relative du lit et par la structure chimique inter faciale des résines et des membranes. Le fonctionnement par électrorégénération permet l'élimination des composés faiblement ionisés tels que la silice, les acides carbonique et silicique, et les composés organiques [9, 24,27].

#### II.6.4.2 Courbe courant-tension

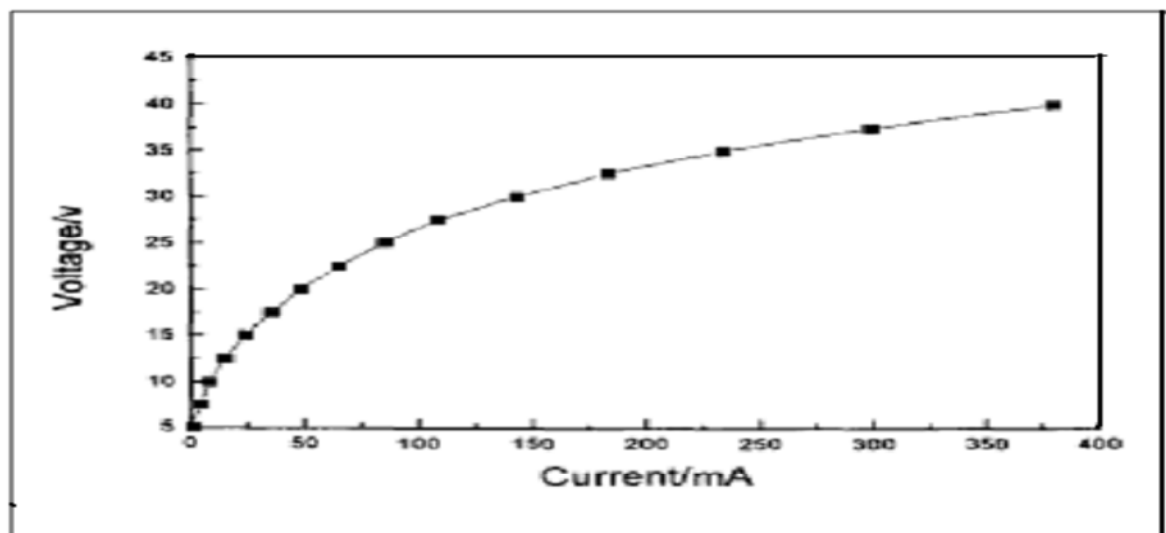
L'électrodéionisation étant un procédé électrique, les deux paramètres les plus importants lors d'une déminéralisation sont le potentiel électrique ou le voltage (Volt), et l'intensité de courant (Ampère) appliqués au système. Lorsque le potentiel électrique entre les



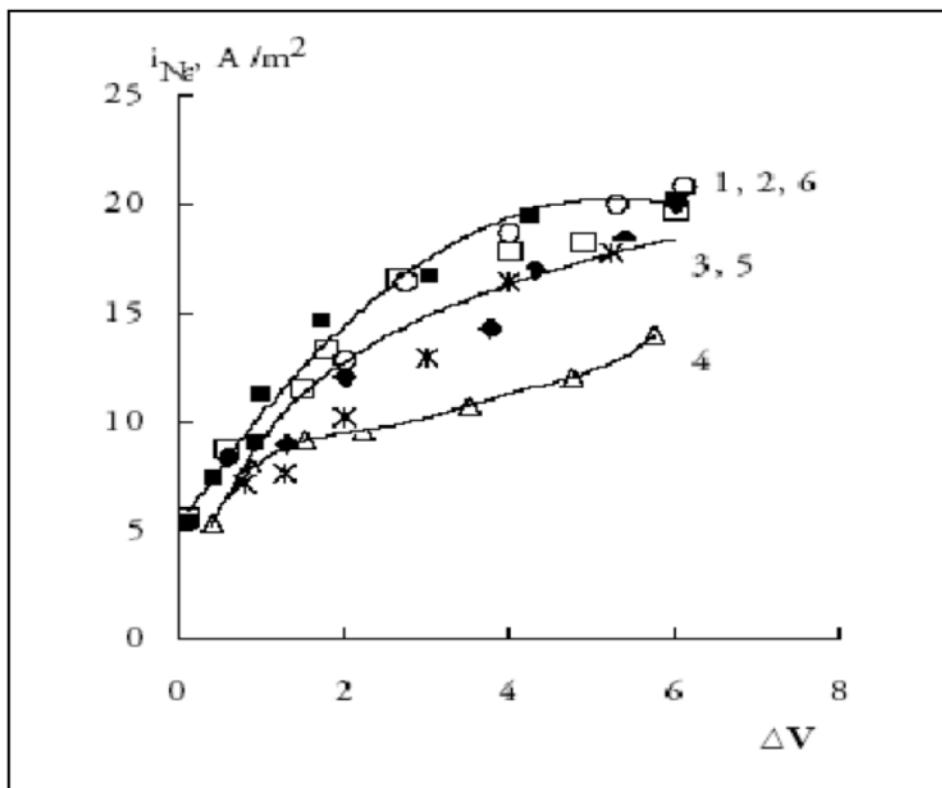
électrodes de l'empilement augmente, la densité de courant augmente aussi, accélérant le passage des ions. L'écart de concentration en espèces ioniques entre la solution et l'échangeur ionique (membrane ou résine) entraîne une polarisation de concentration qui constitue un obstacle majeure du développement économique et pratique du procédé. Ce phénomène de polarisation instaure une limite supérieure aux courants de l'empilement déterminée par le tracé des courbes Intensité ou densité de courant-différence de potentiel transmembranaire ou totale. L'analyse de ces courbes est nécessaire, elles peuvent donner un certain aperçu qualitatif sur le processus de transfert de masse et prévoir le comportement compliqué de la polarisation.

La procédure de travail et les conditions opératoires ne sont pas les mêmes pour les différents articles consultés [24, 26, 27]. Les différents travaux montrent que les caractéristiques Courant-Tension totale obtenues avec le montage à deux électrodes présentent l'allure de la figure I-7. Ce type de courbe peut s'expliquer par le concept d'une membrane bipolaire.

Toujours dans le but de décrire la courbe I-V, certains auteurs ont préféré le montage à quatre électrodes [28,30]. Les courbes intensité-ddp transmembranaire présentent une autre forme caractéristique illustrée par la figure I-8. Pour les deux représentations le point à partir duquel la forme de la courbe Courant-Tension change est défini comme étant la densité de courant limite. Les courbes I-V seront discutées en détail dans la partie expérimentale.



**Figure: II-15.** Forme caractéristique des courbes II-V obtenues dans les systèmes d'électrodéionisation à deux électrodes [5]



**Figure: II-16.** Forme caractéristique des courbes II-V obtenues dans les systèmes d'électrodéionisation à quatre électrodes et pour différentes composition du lit de déminéralisation [28]

### II.6.4.3 Dissociation de l'eau

Le phénomène de polarisation de concentration, décrit par la théorie de la couche limite, est commun à tous les systèmes opérant un transfert de matière à travers une interface.

La dissociation de l'eau par les membranes monofonctionnelles échangeuses d'ions apparaît comme un phénomène parasite dû à cette polarisation qui génère des espèces indésirables dans le système. En effet, la production des ions  $OH^-$  et  $H_3O^+$  ainsi que leur participation dans le transfert abaissent nettement le rendement du processus. En outre, ce phénomène a suscité une attention particulière en électrodialyse à membrane bipolaire, ainsi qu'en électrodéionisation où l'efficacité du procédé augmente.

Bien qu'un consentement général soit fait sur l'idée que la dissociation de l'eau se produit au voisinage des surfaces de membranes en régime de polarisation, ce phénomène est

soumis à de profondes contradictions concernant les résultats et leur interprétation. En effet plusieurs questions restent toujours posées à savoir :

- Quel est le mécanisme de la dissociation de l'eau ?
- Quelle est la différence entre les comportements des différents échangeurs d'ions quant à la dissociation de l'eau ?
- Quelle approche théorique susceptible d'expliquer ce phénomène ?

D'après Y. Tanaka la réaction de dissociation de l'eau dans les membranes échangeuses d'ions a été observée pour la première fois par Frilette, Kressman et tye, et depuis a été intensivement étudiée par plusieurs auteurs [31]. Pour expliquer les phénomènes de polarisation et de dissociation de l'eau, différentes théories ont été proposées à savoir :

- Théorie de l'électroconvection d'I. RUBINSTEIN
- Théorie d'Onsager de l'effet Wien
- Théorie de Simons de la réaction chimique.

Théorie de l'électroconvection de I. RUBINSHTEIN

Rubinstein suggère l'idée d'une interaction entre le champ électrique appliquée et les zones de charges d'espaces créés au-delà d'une limite. Cette interaction va engendrer une convection électrique qui fait agiter les molécules d'eau, cassant ainsi la couche limite.

Malgré le succès relatif de cette approche, de nombreux cas pratiques restent non expliqués [32].

Théorie d'Onsager de l'effet Wien

Wien a découvert que la conductivité électrique de la solution croît avec l'augmentation de l'intensité du champ. Ses résultats contredisaient l'idée générale adoptée sur l'extension de la loi d'Ohm aux solutions d'électrolyte [33].

Pour les électrolytes forts, il a remarqué une augmentation significative de la conductivité aux champs élevés de l'ordre de  $10^7 \text{ V.m}^{-1}$  (1er Effet Wien). Cet effet augmente davantage avec l'augmentation de la concentration et du nombre de charge des ions de l'électrolyte.

Dans le cas des électrolytes faibles (2ème effet Wien), Wien a découvert un accroissement plus prononcé de la conductivité avec l'augmentation de l'intensité du champ. Cette augmentation de la conductivité atteint la limite avec la dissociation complète de l'électrolyte.

En outre Onsager a élaboré une théorie qui s'accorde parfaitement avec les données

expérimentales de Wien. Il a montré que la vitesse de dissociation des électrolytes faibles est en accroissement avec l'intensité du champ.

Les travaux de Wien et d'Onsager ont été appliqués pour expliquer la dissociation de l'eau et les conductivités élevées observées aux interfaces des membranes échangeuses d'ions. Cette théorie prédit un comportement identique pour les membranes échangeuses d'anions et de cations, alors que certains auteurs trouvent que la dissociation de l'eau se passe aux membranes échangeuses d'anions.

Théorie de Simons de la réaction chimique.

La théorie de Simons explique la dissociation de l'eau par des réactions catalytiques de transfert entre les molécules d'eau et les groupes fixes chargés à la surface de la membrane [34]. Les groupes fixés dans la membrane échangeuse d'anions sont généralement des ammoniums quaternaires, qui se transforment en amines tertiaires par des réactions de protonation et de déprotonation du type :



La transformation s'accompagne d'une production d'ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$ .

Les comportements des différentes membranes échangeuses d'ions sont très différents quant à la dissociation de l'eau. Il est largement admis que la dissociation de l'eau a principalement lieu sur les membranes échangeuse d'anions que sur les membranes échangeuses de cations [35]. De là a découlé la théorie de R. Simons supportée même dans le cas des membranes bipolaires. Cette théorie a été largement adoptée. Cependant, elle ne répond pas à certains phénomènes particuliers comme le courant supracritique sur la membrane cationique. Notons également que ces théories sont basées sur l'existence d'un champ électrique local très fort (108V/m). Ce champ n'a jamais été mis en évidence.

K. E. Bouhidel [36,37 ] estime que ce champ est dû à une accumulation de charges de même signe à l'interface créant ainsi une zone de non électroneutralité, les forces de répulsion contre ion-contre ion son probablement à l'origine de la dissociation de l'eau.

L'étude de K. E. Bouhidel et K. Oulmi [37] utilisant la méthode des solutions tampons a montré que :

La dissociation de l'eau ou un phénomène semblable se produit à l'interface des membranes échangeuses de cations.

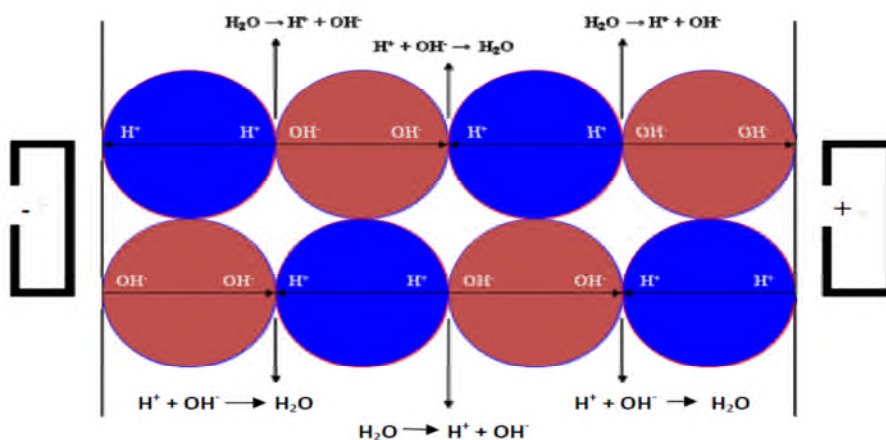
La contribution du proton au courant supracritique est relativement importante.

La dissociation de l'eau n'est pas une condition nécessaire pour obtenir le courant supracritique

La différence entre les conséquences de la polarisation de concentration, qui se produisent à l'interface des membranes échangeuses d'ions dépend beaucoup plus de la nature de l'électrolyte et des conditions expérimentales que de la nature de la membrane. Ce dernier point a été clairement élucidé par une autre contribution pratique de K. E. Bouhidel et S. Benslimene utilisant l'addition des électrolytes faibles [38].

Les membranes bipolaires constituent un autre domaine de grand intérêt à la dissociation de l'eau, en raison de leur application technologique (production soft des acides et des bases). Afin d'amorcer ce phénomène, de nombreux auteurs préconisent l'utilisation de catalyseurs. A. Tanioka est un des auteurs qui a présenté des études très riches concernant les mécanismes de base de la dissociation de l'eau [39].

Concernant l'électrodéionisation, la dissociation de l'eau est peu étudiée. Il semble à priori raisonnable de penser qu'un tel phénomène doit exister dans les lits mélangés de manière similaire aux membranes bipolaires. Car l'EDI à lit mélangé est constituée de sphères tangentes les unes aux autres. Les points de tangences constituent des membranes bipolaires où la dissociation de l'eau peut se produire (figure II.17). Nous essayerons d'aborder ce sujet complexe sur la base de nos résultats expérimentaux [40], que nous allons présenter par la suite.



**Figure: II-17.** Dissociation de l'eau dans l'électrodéionisation à lit mélangé [40].

### II.6.5 Configurations des cellules d'électrodéionisation

La technologie d'électrodéionisation a parcouru un long chemin depuis son apparition commerciale en 1987 [5, 12,13]. L'évolution progressive de cette technologie a donné naissance à plusieurs configurations de modules, qui sont fortement topiques et prometteuses, et qui s'articulent sur deux approches de conceptions : en plan ou en spirale.

#### II.6.5.1 Configuration plane

Les modules plans sont les plus répandus dans le commerce. Ils sont constitués de membranes empilées en mille feuilles, séparées par des cadres intermédiaires qui assurent la circulation du liquide. Cette configuration est formée d'un arrangement multiple et alternatif de compartiments de dilution et de concentration, hydrauliquement en parallèle et électriquement en série. Ces modules peuvent être classés en deux catégories : à cellules minces ou à cellules épaisses, selon l'épaisseur des compartiments de dilution allant de 2 à 3 mm pour les cellules minces et de 8 à 10 mm pour les cellules épaisses [25,41].

##### II.6.5.1.1 Electrodéionisation à cellules minces

Ce type de dispositif est constitué de compartiments de dilution relativement minces ayant une épaisseur d'environ 3mm, remplis d'un mélange de résines échangeuses d'ions et des compartiments de concentration de 1 mm d'épaisseur (figure II.18).

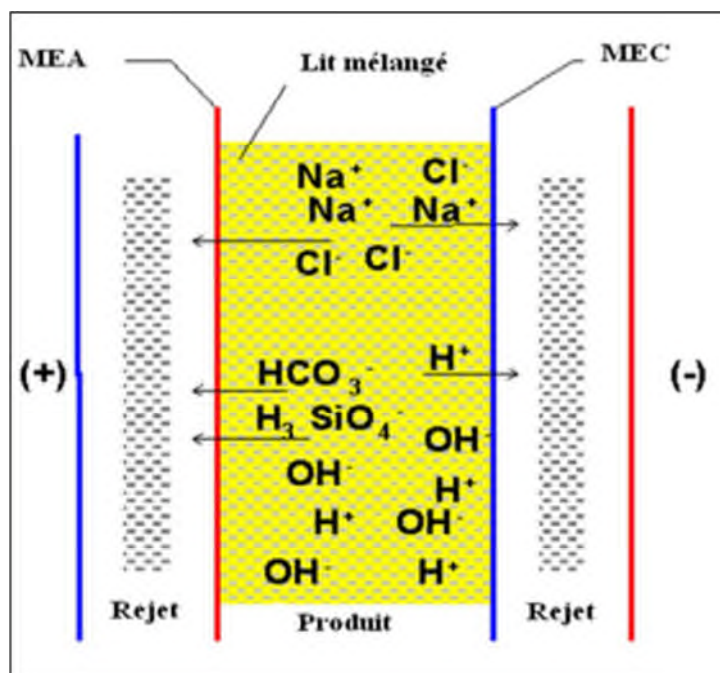


Figure: II-18. Représentation d'une cellule mince [25]

L'optimisation du fonctionnement de l'électrodéionisation à lit mélangé implique plusieurs facteurs :

- **Espacement inter membranaire**

La distance de migration est évidemment une des contraintes fondamentales du processus d'électrodéionisation, qu'on essayera d'examiner ultérieurement dans la partie expérimentale.

- **Densité du lit**

La performance d'un dispositif d'électrodéionisation à lit mélangé peut sensiblement être améliorée, par l'utilisation des résines échangeuses d'ions de dimensions uniformes qui assurent une densité de lit plus élevée, au lieu des résines conventionnelles [12,13].

L'effet de la densité du lit sur l'élimination des sels a été examiné par G.C. Ganzi et Al, leurs résultats expérimentaux sont illustrés par les données du tableau (I-3). Ceux-ci confirment que dans tous les cas, la qualité de l'eau produite par les dispositifs utilisant une résine uniforme est nettement meilleure.

Tableau I-3 : Performance de l'électrodéionisation à lit mélangé en fonction de la qualité de résine utilisée [12].

Conductivité de solution d'alimentation ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Résistivité du produit ( $\text{M}\Omega\text{-cm}$ )	
	Résine standard	Résine uniforme
145	0.4	0.7
87	0.8	1.5
65	1.5	5.2
41	3.4	10.5

- **Optimisation de l'électrorégénération**

La combinaison membrane/résine doit être soigneusement choisie pour catalyser la dissociation électrochimique de l'eau, qui est nécessaire pour la régénération des résines.

Cette dissociation se produit préférentiellement aux interfaces bipolaires résine/résine et résine/membrane. Le choix des résines est dicté par les contraintes mécaniques et les propriétés de transfert [13, 41]. Il dépend également des conditions opératoires et des contaminants à éliminer.

En plus du choix approprié des résines et des membranes, l'augmentation de la conductivité du concentrat par l'addition d'un sel ou par l'augmentation du taux de recouvrement, diminue sensiblement la résistance électrique du module, augmente le passage du courant, et par conséquent améliore le processus d'électrorégénération. Cependant l'augmentation du gradient de concentration engendre certains problèmes tels que : la migration retour des co-ions et la fuite osmotique de l'eau.

L'innovation récente dans la technologie de l'électrodéionisation à lit mélangé, qui consiste à incorporer les résines échangeuses d'ions dans les compartiments de concentration, permet d'éliminer le besoin d'injection du sel, favorise le transfert des ions et réduit la concentration de la couche limite. Il en résulte ainsi une meilleure élimination des sels [13, 25]. Cette innovation a réduit considérablement la résistance du module et a permis d'augmenter le volume du produit avec la même qualité de déionisation.

#### II.6.5.1.2 Electrodéionisation à cellules épaisses

L'électrodéionisation à cellules épaisses est connue commercialement en 1996, où les premières unités pilotes ont été installées [25]. Dans cette conception, le compartiment de dilution est rempli de couches alternées ou de zones séparées de résines échangeuses d'ions.

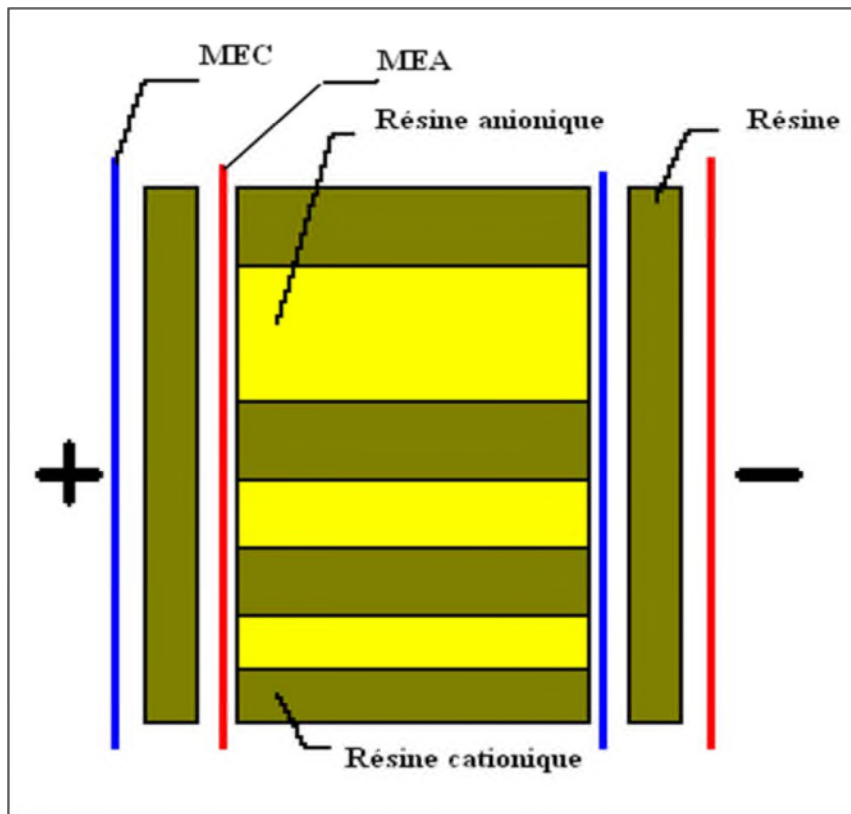
Le principe d'élimination des ions se distingue par la présence d'un seul type de résine à n'importe quel point donné entre les membranes. Le transfert des co-ions n'est pas possible, il en résulte alors une dissociation de l'eau donnant les ions  $H^+$  et  $OH^-$  nécessaires au transfert tout en maintenant la neutralité électrique.

Parmi les dispositifs d'électrodéionisation à cellules épaisses les plus répandus sur le marché, on distingue les "Clustered-bed" nommés également (CEDI-CB). Dans ces dispositifs, l'emplacement séparé des résines anioniques et cationiques est assuré par un liant inerte. Cette conception offre des flux élevés, mais elle présente plusieurs inconvénients ; à savoir l'utilisation d'un liant inerte qui sert à maintenir la résine en place peut bloquer l'écoulement du liquide et le passage du courant, et par conséquent augmente la chute de pression et la résistance électrique du module.

Les problèmes rencontrés dans cette technologie ont été surmontés par l'utilisation d'une nouvelle technique qui consiste à incorporer des couches séparées de résines anioniques

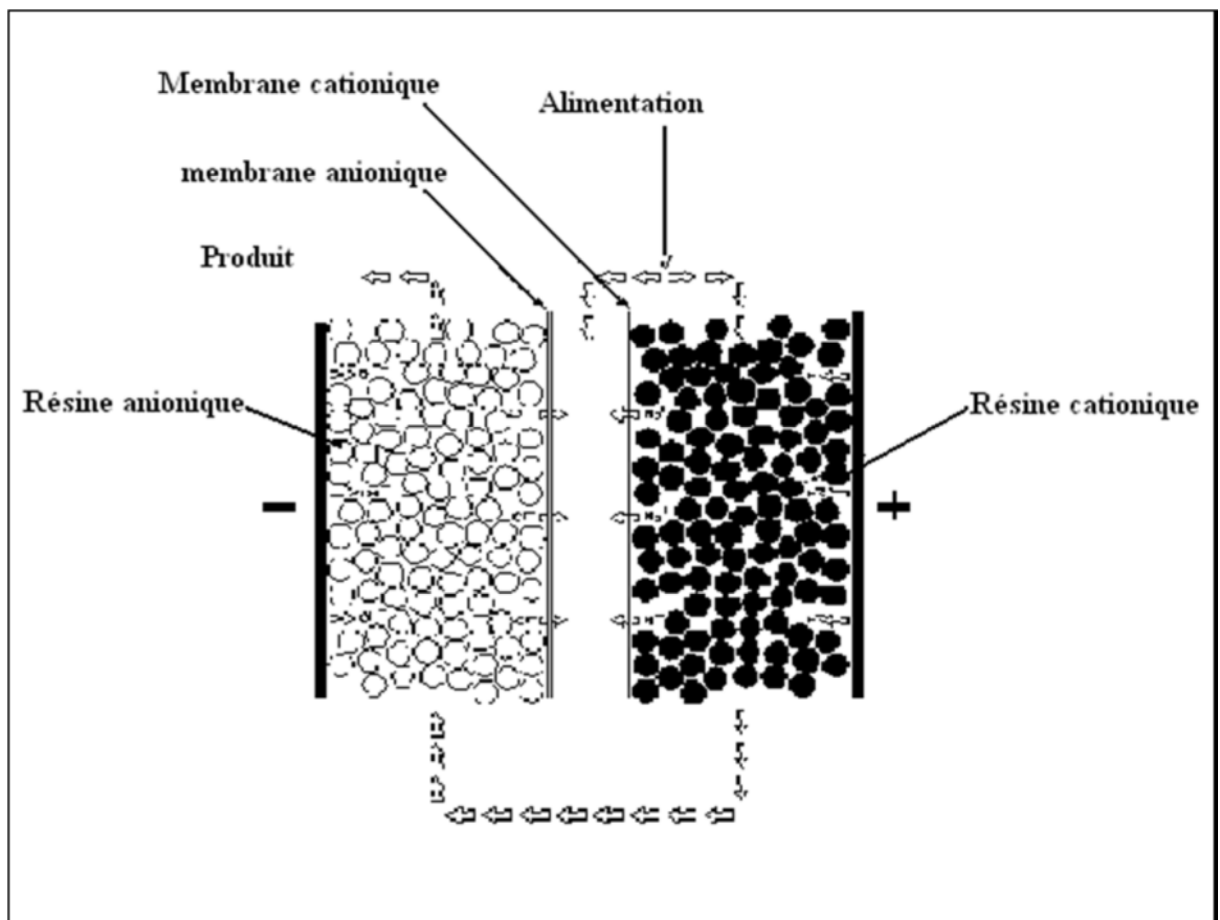


et cationiques dans les compartiments de dilution sans avoir recours au matériau liant, de même les compartiments de concentration sont remplis de résine (figure II.19). Cette nouvelle technologie dite "Layered-bed" ou (CEDI-LB) a réduit considérablement la résistance électrique du module [25]. Cependant elle présente la difficulté de maintenir une densité de courant uniforme à travers les différentes couches de résine.



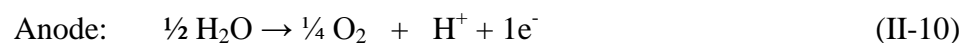
**Figure: II-19.**Représentation d'une cellule épaisse (CEDI-LB) [25]

Après avoir mis un accent particulier sur ces deux types de modules, on cite également une autre variante qui semble avoir une très grande importance ; il s'agit de la technique d'électrodéionisation à lits séparés [12, 13,42], dont le principe de fonctionnement est illustré par la figure (I-12). Dans ces dispositifs, les résines échangeuses d'ions, cationiques et anioniques, occupent respectivement les compartiments anodique et cathodique qui sont hydrauliquement en série, et séparés par un compartiment central de concentration. Ce compartiment est limité par une membrane anionique du côté de la cathode, et d'une membrane cationique du côté de l'anode.



**Figure: II-20.** Principe de fonctionnement de l'électrodéionisation à lits séparés [12]

La régénération des résines échangeuses d'ions dans ce processus est due aux ions  $H^+$  et  $OH^-$  provenant des réactions aux électrodes, mentionnées ci dessous :



Une autre réaction se produit également à l'anode, ayant pour conséquence la formation du chlore libre :



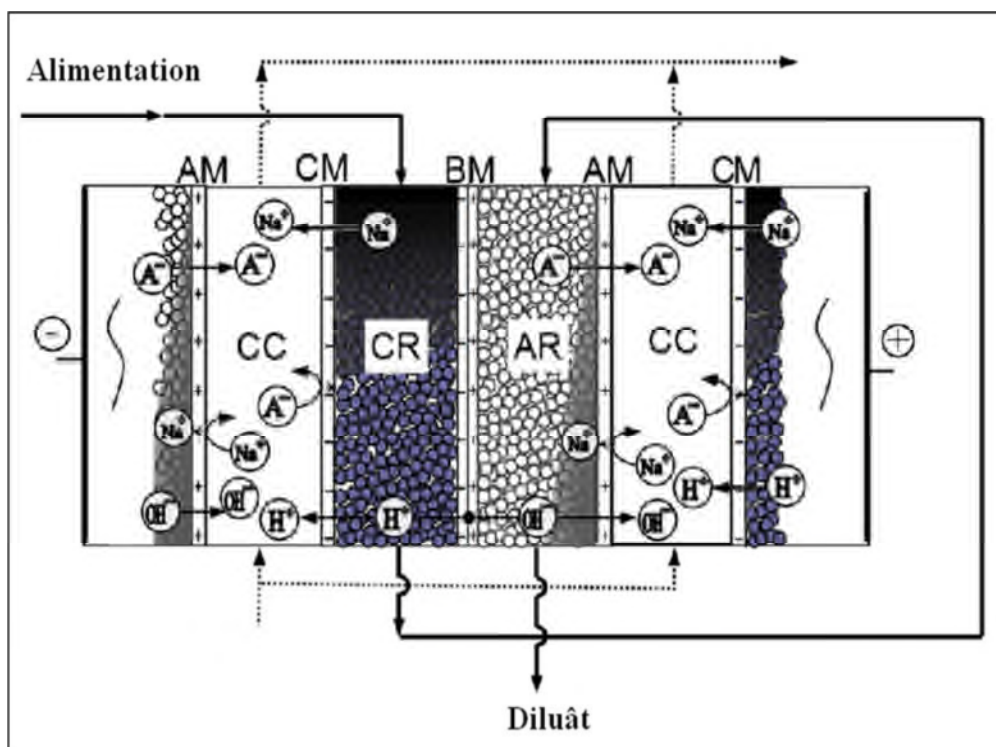
Une étape supplémentaire de dégazage est absolument nécessaire afin d'éliminer les gaz engendrés par ces réactions.

Le procédé d'EDI, utilisant des lits séparés de résines cationiques et anioniques, offre la possibilité de traitement des effluents industriels avec succès [22,24] ; présente également des avantages en termes de souplesse de conception et de simplicité mécanique. La difficulté

potentielle dans l'exploitation de cette configuration est qu'elle nécessite une paire d'électrodes pour chaque cellule, ce qui rend son empilement non rentable.

En plus de ce qui a été avancé, une autre configuration, qui n'a pas connu le succès commercial des configurations décrites ci-dessus, mérite d'être mentionnée en raison de son originalité et de son intérêt scientifique. Il s'agit de l'électrodéionisation à membranes bipolaires, dont le principe de fonctionnement est donné par la figure (II.21).

Dans ce dispositif, le compartiment de résines cationiques est séparé du compartiment de résines anioniques par une membrane bipolaire [12, 43]. La solution à traiter passe successivement à travers les deux lits de résines échangeuses d'ions de polarité différente.



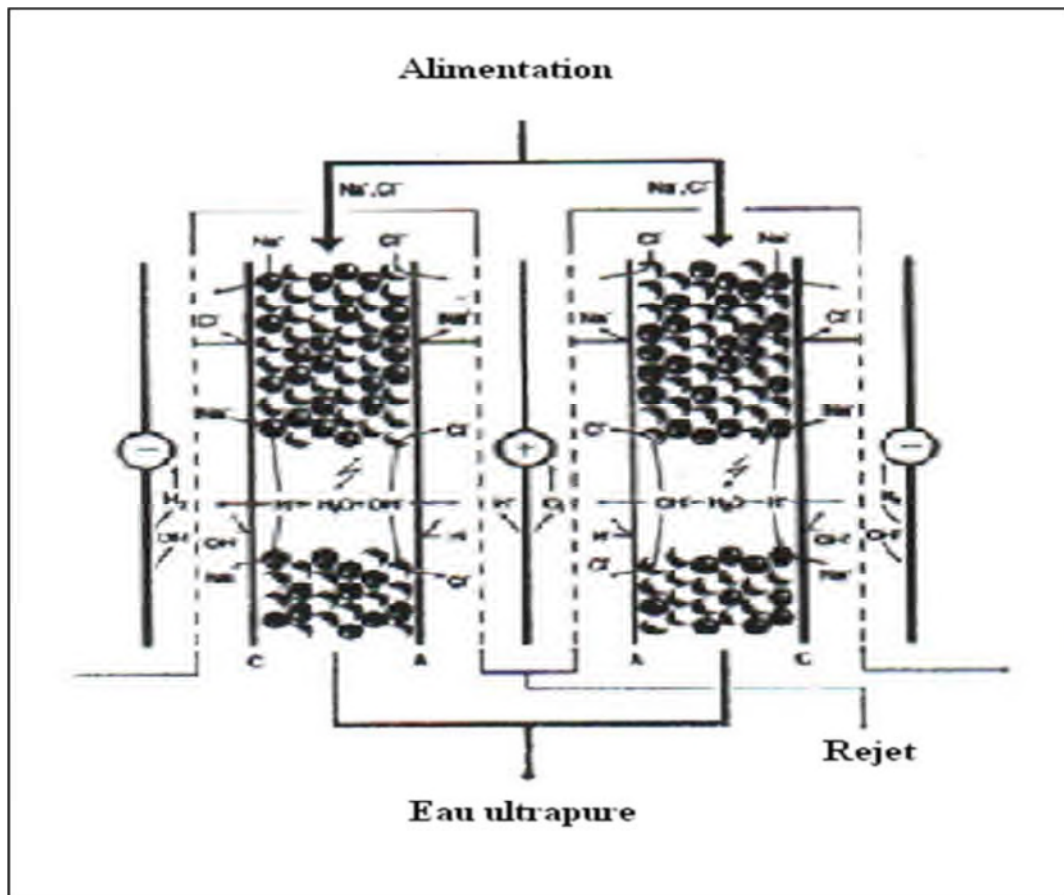
**Figure: II-21.** Principe de fonctionnement de l'électrodéionisation à membranes bipolaires [43]

L'application d'un champ électrique entraîne la dissociation de l'eau dans la membrane bipolaire, ce qui permet la régénération en continu de la résine. Cette configuration n'engendre aucun gaz dans le produit, sa performance a été sensiblement améliorée par l'introduction des résines dans le compartiment de concentration, ainsi qu'avec l'utilisation d'un compartiment de protection entre le diluât et le concentrât [43].

Cette configuration présente une efficacité remarquable, néanmoins sa commercialisation est limitée principalement par la durée de vie des membranes bipolaires.

### II.6.5.2 Configuration en spirale

Ce type de module se présente comme une cellule unitaire, les membranes anioniques et cationiques séparées par les grains de résines sont enroulées en spirale sur une électrode centrale, l'enroulement se termine par une contre électrode [44]. Le principe de fonctionnement est illustré par la figure (II-22).



**Figure: II-22.** Principe de fonctionnement du module d'électrodéionisation en spirale [44].

Deux courants d'eau traversent le module ; l'un se déionise en traversant les résines échangeuses d'ions selon un chemin en spirale tandis que l'autre se concentre en traversant respectivement l'électrode externe, le compartiment de concentration et finalement l'électrode interne. Cette configuration a l'avantage d'éliminer efficacement les espèces faiblement ionisées telle que la silice, l'anhydride carbonique en raison du degré de régénération élevé

des résines [31,44]. Ces modules ont gagné une grande acceptation depuis leur apparition en 1994.

Pour la technologie d'électrodéionisation, on a également envisagé l'utilisation des textiles échangeurs d'ions nés des recherches effectuées pendant plus de 20 ans, par l'institut Textile de France [24,45]. Ces textiles échangeurs d'ions sont des matériaux macro poreux, régénérables, non réticulés, ayant une cinétique d'échange supérieure à celle des résines échangeuses d'ions, ils permettent de traiter des volumes importants sans perte de charge notable.

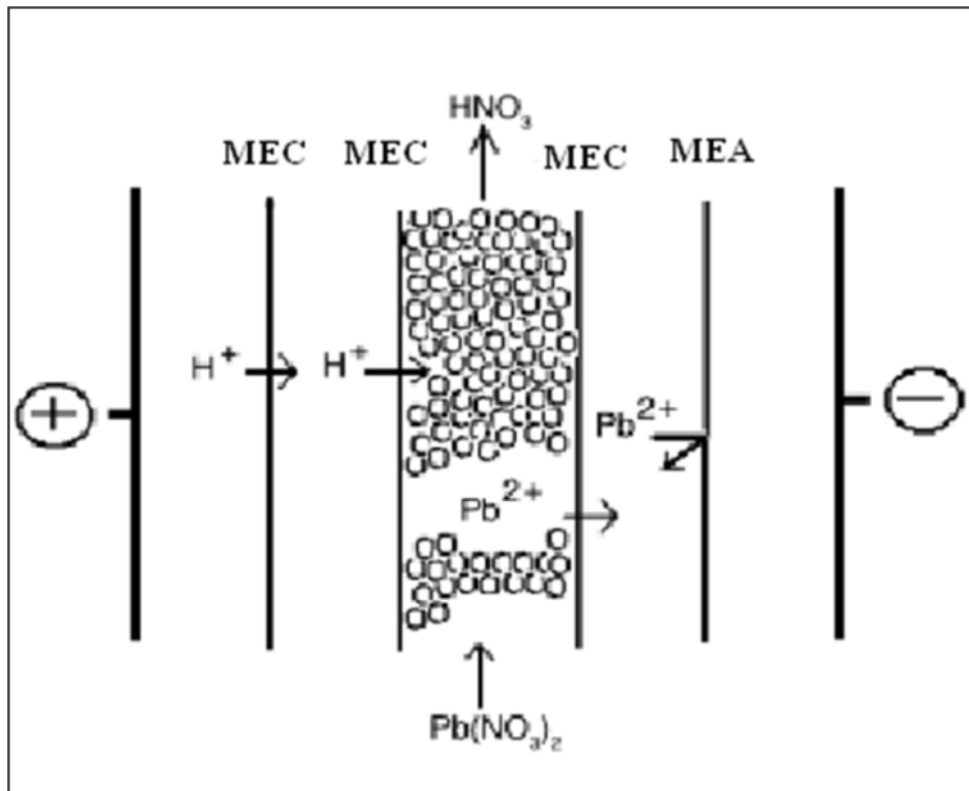
Avant de clore ce point concernant les différents types de configurations, il nous paraît utile de citer encore deux variantes du procédé d'électrodéionisation, qui ont suscité l'intérêt scientifique des chercheurs, notamment pour la dépollution des effluents industriels. Il s'agit de l'électropermutation et la déionisation capacitive.

### **II.6.5.3 Electropermutation**

L'électropermutation se distingue par l'emplacement de la résine entre deux membranes de même type (figure II.23). Les ions (cation) fixés sur la résine sont échangés contre les protons qui migrent sous l'effet du champ électrique du compartiment donneur vers le compartiment de permutation.

Ces ions vont à leur tour migrer au compartiment receveur où ils seront concentrés ou déposés après réduction. Des résultats forts intéressants ont été obtenus pour le traitement de divers types d'effluents [46].

Toutefois ce procédé se heurte à un phénomène limitatif, dû à la grande mobilité des protons.



**Figure: II-23.** Principe de fonctionnement du module d'électropermutation [46]

MEA : Membrane sélective perméable aux anions

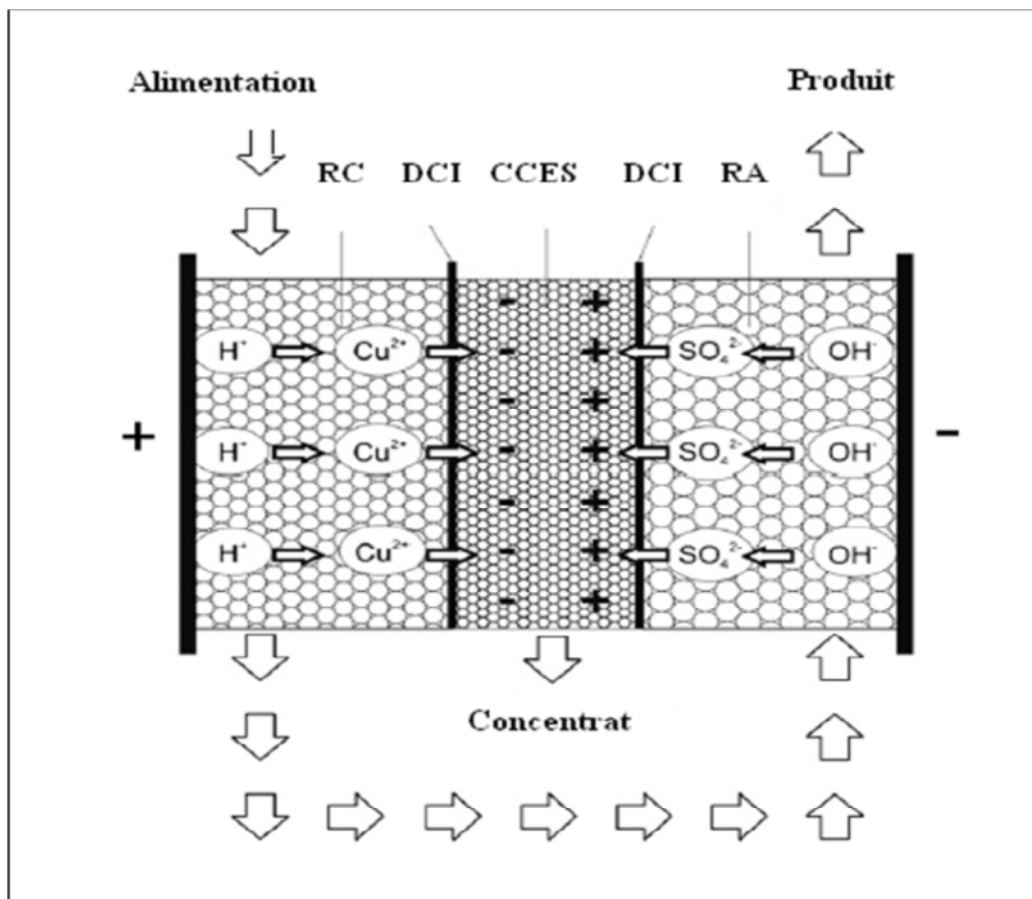
MEC : Membrane sélective perméable aux cations

#### II.6.5.4 Déionisation capacitive

La déionisation capacitive est un procédé de collection/décharge basé sur la formation de la double couche à l'interface solution/électrode [47]. Ce procédé nécessite des électrodes de grande surface spécifique telles que les aérogels de charbon actif. Son principe de fonctionnement est illustré par la figure (II.24).

L'eau à déioniser traverse la cellule électrochimique, après polarisation les ions sont enlevés électrostatiquement de l'eau et retenus dans la double couche électrique formée à la surface des électrodes.

L'eau quittant la cellule est ainsi purifiée. Le système peut fonctionner en polarité inverse sans impact négatif sur le procédé de déionisation, qui est énergétiquement avantageux, car les limitations associées aux membranes telles que la concentration de polarisation et le colmatage ont été surmontées.



**Figure: II-24.** Principe de fonctionnement d'une cellule de déionisation capacitive [47].

### II.6.6 Aspect Economique

Les contraintes économiques sont très importantes pour les industriels et s'est généralement le facteur déterminant pour le choix du procédé. La sélection d'un procédé à partir de ces contraintes dépend des coûts capitaux et des dépenses annuelles, qui sont très difficiles à évaluer et elles doivent être déterminées au cas par cas.

L'étude économique et comparative de l'électrodéionisation (EDI) et de l'échange ionique à lit mixte (LM) a été effectuée par C. Edmonds et E. Salem [48]. Ainsi que par V. I. Fedorenko [49].

Les résultats les plus importants de leur étude sont résumés dans les tableaux II-4 et II-5 qui représentent respectivement le capital et les dépenses annuelles relatives à chaque cas considéré.

**Tableau: II-4.** Dépenses annuelles de l'électrodéionisation (EDI) et de l'échange ionique à lit mixte (LM) (mille \$) [48,49].

Débit (m <sup>3</sup> /h)	TDS Elevée		TDS moyenne		TDS Faible	
	EDI	LM	EDI	LM	EDI	LM
11	60	152	60	152	60	151
44	150	216	150	216	150	216
132	385	397	385	354	385	352

**Tableau: II-5.** Dépenses annuelles de l'électrodéionisation (EDI) et de l'échange ionique à lit mixte (LM) (mille \$) [43].

Débit (m <sup>3</sup> /h)	TDS Elevée		TDS moyenne		TDS Faible	
	EDI	LM	EDI	LM	EDI	LM
11	30.8	73.8	28.7	60.2	27.6	49.6
44	83.6	120.9	75.6	94.2	71.1	72.6
132	177.8	240.2	153.5	176.7	140.3	126.2

Concernant les dépenses annuelles (Tableau II-5), l'électrodéionisation est de plus en plus rentable avec l'augmentation de TDS. Elle présente également un capital très avantageux par rapport à l'échange ionique (Tableau II-4), excepté le cas de débit élevé et TDS faible (600 gpm, 4.16 ppm).

Cette étude a indiqué également que l'électrodéionisation pourrait être une technique raisonnable et une alternative économique à l'échange ionique pour plusieurs applications.



# CHAPITRE

## III

### COGENERATION

### **III. La cogénération**

#### **III.1 Introduction**

Une des technologies prometteuses pour satisfaire les critères de meilleure efficacité énergétique et de moindres émissions de gaz à effet de serre est la cogénération, ou appelée aussi « production combinée d'électricité et de chaleur (eau chaude ou vapeur) ». Dans plusieurs pays (tableau III-1), les applications des systèmes de cogénération, dans les secteurs industriel et tertiaire, se multiplient, soutenues par plusieurs motivations convergentes:

- la libéralisation du marché de l'électricité, favorisant l'émergence de la production décentralisée, indépendante ou non;
- le développement des marchés dans de nouveaux créneaux, pour les entreprises de services énergétiques (y compris les producteurs et les distributeurs d'électricité) ;
- les économies financières et énergétiques pour le consommateur ; triple avantage pour la collectivité (protection de l'environnement, préservation des stocks d'énergie fossile et émergence de nouveaux types d'emplois).

Dans les pays africains, certaines sucreries et usines de transformation de bois avec séchage ont des besoins simultanés de chaleur et d'électricité et pourraient faire appel à la cogénération, pour réduire leur facture énergétique. Quant à la trigénération, c'est à dire la valorisation de la chaleur cogénérée pour la production de froid, elle est pertinente pour les pays tropicaux et permettrait de diminuer la demande d'électricité de pointe dans les villes et les industries agroalimentaires.

**Tableau: III-1.** Part de la cogénération dans quelques pays en 2000 [50].

Pays	Électricité cogénérée (GWh)	Part de la production totale (%)
Union Européenne-15	258 763	10,0 (18% visé en 2010)
Canada	env. 38 900	7,0
États-Unis	304 000	8,0
Brésil (voir WADE, 2003)	10 000	3,0

### III.2 Définition

La cogénération est un principe de production simultanée d'électricité et de chaleur, cette chaleur étant issue de la production électrique.

L'idée de cogénération se base sur le fait que la production électrique dégage une grande quantité de chaleur, habituellement dissipée dans l'environnement. En réponse à une demande thermique (chauffage, process industriel, ...), elle propose d'utiliser le cycle de génération électrique également comme source thermique.

Les techniques de cogénération consistent à récupérer et à valoriser le plus possible cette énergie thermique résiduelle et disponible. L'énergie électrique de la cogénération est soit autoconsommée, soit réinjectée sur le réseau électrique public suivant des conditions techniques et économiques fixées par les pouvoirs publics.

L'énergie thermique sert le plus souvent au chauffage des bâtiments et/ou à la production d'eau chaude sanitaire ou à des procédés industriels.

La cogénération conduit donc à :

- Une production décentralisée d'électricité (au regard des grandes centrales thermiques ou nucléaires) qui, à travers le réseau électrique, peut alimenter des clients proches ou éloignés.

- Une production de chaleur qui doit être consommée à proximité (le plus souvent : site industriel ou réseau de chaleur adapté, une zone urbaine assez dense).

On appelle couramment :

- Cogénération : la gamme 1 MWe – 250 MWe (industrie, réseaux de chaleur)

- Mini-cogénération : la gamme 200 – 600 kWe (immeuble, ...)

- Micro-cogénération : la gamme 5 – 50 kWe (maison individuelle, petit bâtiment)

### **III.3 Principes de base**

La plupart des consommateurs ayant des besoins de chaleur ont aussi des besoins d'électricité. Ces deux formes d'énergie finale sont généralement produites séparément:

- La chaleur à partir d'une chaudière à haut rendement alimentée au gaz ou au gazoil ;

- L'électricité prélevée du réseau alimenté par des centrales électriques diverses.

Les centrales électriques présentent un rendement de conversion d'énergie primaire en électricité limité entre 35 et 40% pour les centrales au charbon, de l'ordre de 55% pour les centrales à cycle combiné alimentées au gaz naturel et encore moins pour les centrales alimentées au fuel lourd ou au gazoil. Or, pendant leur fonctionnement, ces centrales produisent de la chaleur qui n'est pas valorisée : gaz d'échappement (400-550°C), intercooler (30-80 °C), eau de refroidissement du bloc moteur (75-120 °C) et du circuit des lubrifiants (75-95 °C). La récupération et la valorisation de la chaleur perdue, en vue d'améliorer l'efficacité de conversion de l'énergie primaire, traduisent le principe même de la cogénération classique, qui consiste en la production simultanée de chaleur et d'électricité à partir de la même installation (Figure III-1).

Un circuit équipé de plusieurs échangeurs récupérateurs en série permet de valoriser la chaleur disponible sous forme d'eau chaude (90-100 °C), ou parfois de vapeur basse pression (2 bars). Plusieurs circuits parallèles d'échangeurs récupérateurs peuvent aussi être utilisés pour produire de la chaleur, pour différents types d'applications : eau chaude sanitaire (35-45 °C), chauffage (85-95 °C) ou vapeur (110-120°C). Le choix de la technologie est donc ainsi orienté par la qualité de chaleur nécessaire.

Les grandeurs caractéristiques d'un groupe de cogénération sont:

- Le rendement électrique, c'est-à-dire le facteur de conversion de l'énergie primaire consommée en électricité ;

- Le rendement thermique, c'est-à-dire le facteur de conversion de l'énergie primaire consommée en chaleur;

- Le ratio électricité/chaleur (souvent noté E/Q), c'est-à-dire le rapport entre l'électricité et la chaleur produites par le groupe. Il influence le choix du groupe de cogénération, en fonction de l'application visée (demande d'électricité ou de chaleur).

L'intérêt de la cogénération est l'augmentation du rendement énergétique de l'unité de production, passant de 24-40% en production d'électricité uniquement à 80-90 % en cogénération, correspondant à une utilisation plus efficace des ressources d'énergie primaire[50]

### **III.4 Quelles technologies pour quels usages ?**

#### **A-Génération électrique**

L'électricité est produite par la conversion de l'énergie mécanique du moteur ou de la turbine, au travers d'un alternateur, selon le principe du groupe électrogène. Elle peut également être directement produite par une pile à combustible. Selon la puissance concernée, l'électricité est produite à une tension allant de 220-230 V (application domestique en Europe), en passant par 400 V (réseau basse tension triphasé) jusqu'à 15 kV voire plus sur certaines très grosses unités à cycle combiné.

**B-Génération thermique**

Un moteur possède un rendement électrique d'environ 35 à 45%, une turbine, un rendement électrique d'environ 25 à 40%, et celui d'une pile à combustible se situe aux alentours de 20 à 30%. La quasi-totalité du solde de l'énergie consommée est transformée en chaleur.

La cogénération consiste à récupérer au mieux cette énergie, afin de la valoriser pour atteindre un rendement total pouvant aller jusqu'à 80-90%. Ceci implique une production locale par de petites unités. En effet, une production électrique de 10 MW par exemple, implique la dissipation d'environ 20 MW de chaleur. Il s'agit de la puissance permettant théoriquement de chauffer, soit 570 logements de 100 m<sup>2</sup> construits avant 1975, soit 1.000 logements plus récents (toujours de 100 m<sup>2</sup>). En pratique, comme la chaleur se transporte beaucoup moins bien que l'électricité, elle n'est pas récupérée. Lorsque, grâce à la cogénération, ce gaspillage peut être évité, les principaux moyens d'utilisation de cette chaleur sont la production de vapeur, la production d'eau chaude et la production d'air chaud.

Dans le cas de turbine à gaz, comme le moteur à combustion, il est possible de récupérer une partie de la chaleur en sortie sous forme de vapeur haute pression et haute température. L'utilisation de cette vapeur au travers d'une turbine à vapeur permet d'accroître fortement la production électrique de l'ensemble et atteindre un rendement électrique de l'ordre de 55%. Cette technique de production électrique s'appelle le « cycle combiné ».

Ces techniques de récupération sont valables s'il y a localement un besoin important de chaleur (à proximité de ville d'industrie de dimension importante).

**III.4.1 Cogénération par moteur**

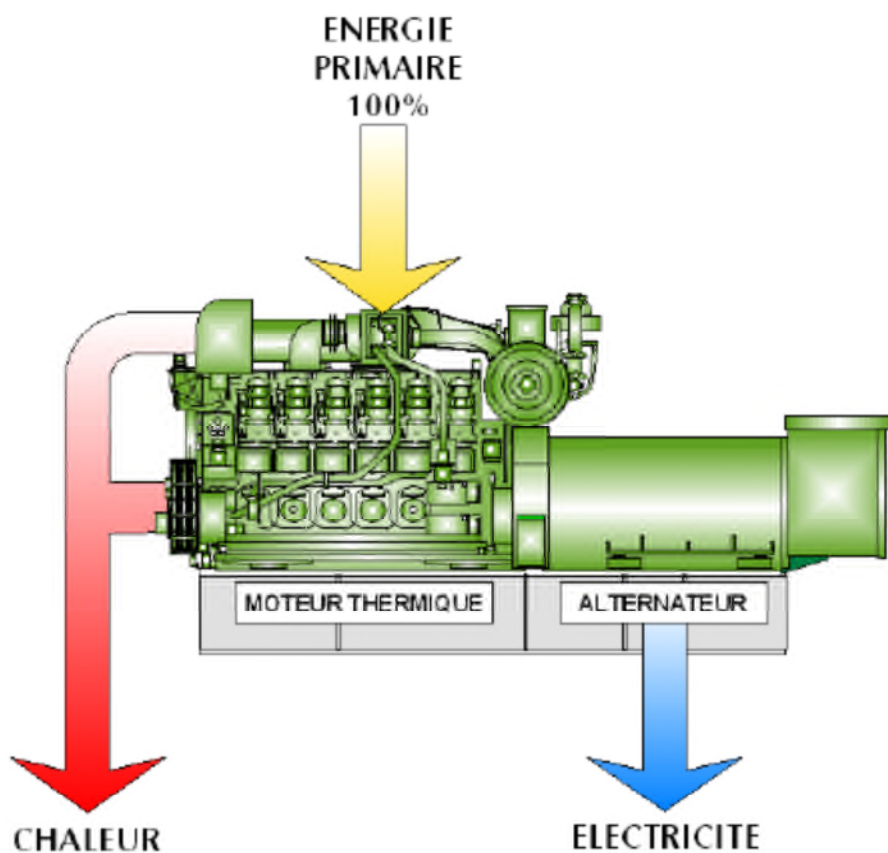
Les moteurs de cogénération sont disponibles dans une gamme de puissance allant de quelques dizaines de kW à environ 4 MW. Ce sont donc surtout les petites installations et les applications domestiques qui sont concernées par ce type de technologie. Leurs rendements électriques se situent généralement entre 35 et 45 %.

Un moteur produit en part à peu près égales 2 types d'énergie thermique :

- une énergie "basse température" (environ 95 °C), récupérée sur le bloc moteur (circuit d'huile et circuit de refroidissement)

- une énergie "haute température" (environ 450 °C), sur les gaz d'échappement.

L'utilisation pratique de cette chaleur est complexe, et ceci est dû en particulier aux différents niveaux de température. La chaleur est disponible à des températures assez basses, avec comme conséquence que la chaleur est généralement produite sous forme d'eau chaude.



**Figure: III-1.** Les énergies produites par un Moteur[50]

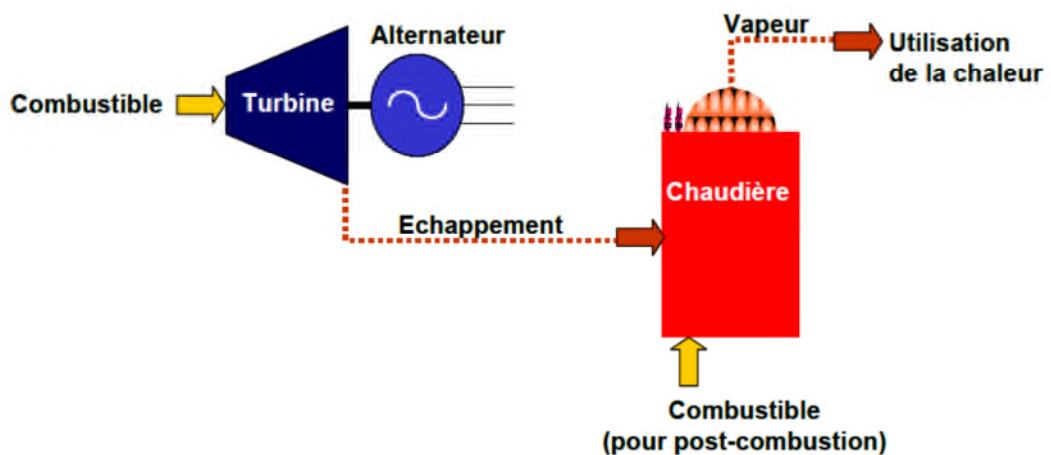
### -Récupération de chaleur sur un moteur à gaz

La forte proportion d'énergie basse température implique, pour obtenir un bon rendement, d'avoir à disposition une utilisation sous forme d'air ou d'eau chaude, tels que par exemple des réseaux de chaleur ou des sites industriels.

- En cas de surplus de chaleur, celui-ci peut être évacué par des tours de réfrigération, qui renvoient la chaleur directement dans l'atmosphère. Mais cette solution n'est pas très respectueuse de l'environnement. Une alternative consiste à stocker le surplus de chaleur pour pouvoir le redistribuer plus tard selon les besoins, par exemple par hydro-accumulation.

Les moteurs de petite puissance sont jusqu'à présent peu rentables (notamment pour un usage domestique ou dans les PME), leur coût d'achat et d'entretien ne permettant pas souvent de rentabiliser de tels investissements. La hausse continue du coût des énergies fossiles pourrait changer les choses à moyen terme.

#### III.4.2 Cogénération par turbine à combustion



**Figure: III-2.** Schéma de la cogénération dans un moteur à turbine [50].



**-Turbine à combustion**

Les turbines à combustion sont disponibles dans une gamme de puissance allant de quelques dizaines de kW à 100 MW, mais le plus souvent, leur puissance est supérieure à 4 MW. Leur rendement électrique varie entre 25 et 40% en fonction de la puissance.

Traditionnellement, le terme turbine à gaz n'indique pas uniquement la turbine d'expansion, mais l'ensemble compresseur - chambre de combustion - turbine.

Le process thermodynamique d'une turbine à gaz est caractérisée par le cycle de Brayton. De l'air atmosphérique est aspiré et comprimé dans un compresseur. Dans la chambre de combustion, un combustible est injecté dans cet air comprimé et est brûlé. Les gaz de combustion chauds et à haute pression sont détendus dans une turbine qui fournit un travail mécanique. Ce travail est transformé en énergie électrique à l'aide d'un alternateur. À l'échappement, les gaz contiennent toujours beaucoup de chaleur. Ils sont donc dirigés vers une chaudière de récupération, où leur énergie thermique sera transmise à un fluide caloporteur (généralement de l'eau).

Les turbines produisent la plus grosse part de leur énergie thermique (hors pertes par rayonnement) sous forme d'un gaz d'échappement à environ 500 °C. Le gaz d'échappement peut être injecté directement dans une chaudière de récupération ou dans un four industriel.

Ce gaz contenant encore une forte proportion d'oxygène, il est possible selon les besoins de réaliser une "post-combustion" de ce gaz, en y injectant un supplément de combustible en aval de la turbine, afin d'élever sa température jusqu'à parfois 900 °C. Dans ce cas, le rendement de récupération sur l'échappement de la turbine est alors quasiment de 100%.

Les turbines permettent ainsi de produire de la vapeur à très haute température, qui peut être utilisée industriellement, ou dans l'optique d'un cycle combiné. L'utilisation de la post-combustion étant indépendante du fonctionnement de la turbine, cela permet d'assurer le plein régime à la turbine du point de vue électrique, et de moduler la post-combustion selon les besoins thermiques de l'utilisateur.

Les micro-turbines de quelques dizaines de kW, de même que pour les petits moteurs, ne trouveront leur plein essor qu'avec l'augmentation du coût des énergies fossiles.

### III.4.3 Cogénération par turbine à vapeur

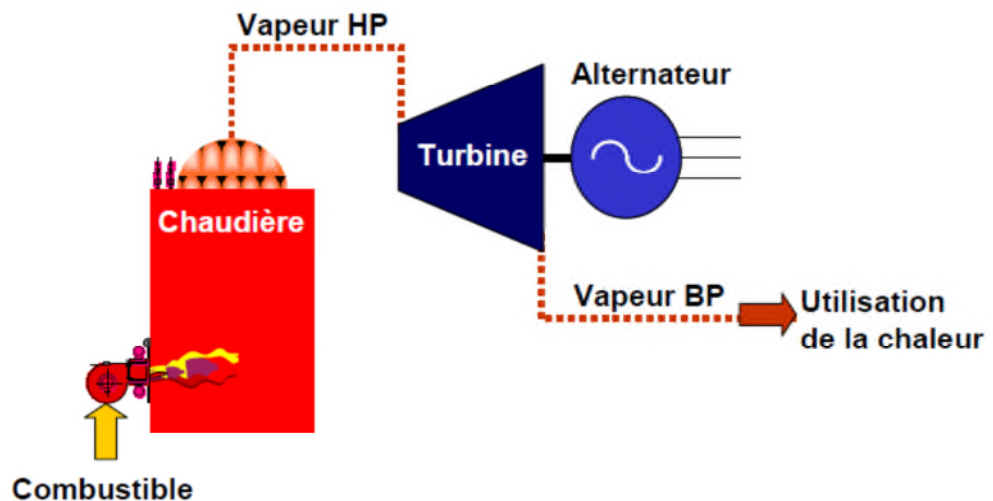


Figure: III-3. Schéma d'un cogénérateur de turbine à vapeur [50].

#### -Turbine à Vapeur

Cette technique, réservée aux industriels pouvant produire de grandes quantités de vapeur, permet de produire de l'électricité lorsque de la vapeur est produite en excédent, permettant de régulariser sa consommation, par conversion énergétique. C'est aussi la principale technique utilisée dans les grosses centrales électriques, nucléaires ou à combustibles fossiles, pour convertir l'énergie thermique du combustible en électricité.

La cogénération par turbine à vapeur permet d'utiliser des sources d'énergie primaires variées, dont entre autres les sources d'énergie diverses issues de la valorisation des déchets de l'industrie, de l'incinération des déchets ménagers ou de la biomasse.

Le cycle thermodynamique des turbines à vapeur est basé sur le cycle de Rankine. A l'aide de la chaleur dégagée par la combustion d'un combustible, on produit de la vapeur à

haute pression dans une chaudière. Cette vapeur est ensuite dirigée vers une turbine, où en se détendant, elle entraîne la turbine. Sortie de la turbine, la vapeur est condensée et ramenée à la chaudière, où ce cycle recommence. Dans ce cycle, la combustion est externe : c'est-à-dire qu'il n'y a pas de contact direct entre le fluide process (vapeur) et le foyer. Ainsi le combustible ne requiert pas de spécifications de qualités précises et donc tout combustible peut être employé. Le rendement électrique d'un cycle de Rankine simple effet est de l'ordre de 15 à 20%. Le rendement électrique d'une turbine vapeur est de l'ordre de 20 à 25%.

#### III.4.4 Cycle combiné

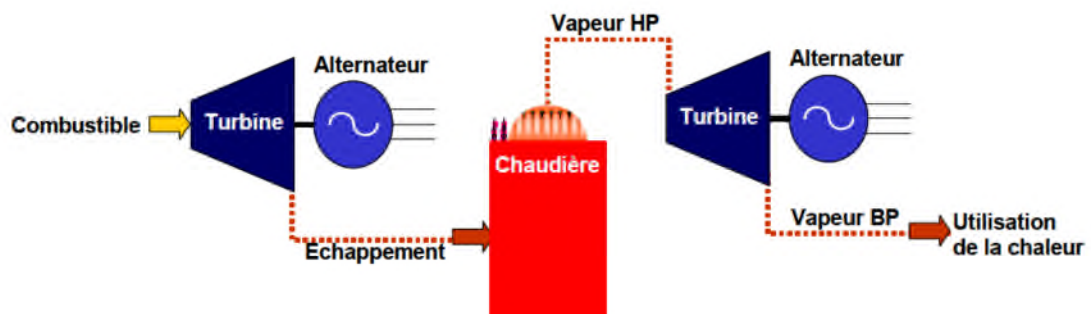


Figure: III-4. Schéma d'un cogénérateur à cycle combiné [50].

On peut aussi combiner turbine à vapeur et turbine à gaz. Comme dit précédemment, la turbine à gaz peut produire de la vapeur à travers une chaudière de récupération, avec ou sans post-combustion. Cette vapeur peut aussi entraîner une turbine à vapeur au lieu d'être employée directement dans un process, et avec un alternateur placé sur l'axe de la turbine à vapeur, on peut ainsi produire un complément d'électricité. Le besoin en chaleur peut être satisfait par de la vapeur à la sortie de la seconde turbine. De pareilles configurations permettent un haut rendement électrique, ce qui se traduit par un rendement thermique plus faible.

### **III.4.5 La trigénération**

La tri-génération est une extension de la cogénération, avec production d'une troisième catégorie d'énergie, en général du froid. Ce froid peut être produit mécaniquement, par utilisation directe de l'énergie mécanique du moteur ou de la turbine, il peut également être produit indirectement au travers, par exemple d'un groupe à absorption alimenté par la vapeur ou l'eau surchauffée issues de la cogénération [51].

### **III.5 Les avantages de la Cogénération**

Le rendement d'une centrale de production électrique, qu'elle fonctionne au combustible nucléaire, au fuel ou au charbon, ne dépasse guère les 40%. Le reste de l'énergie produite étant dispersée dans l'environnement (cours d'eau, atmosphère) sous forme de chaleur. La cogénération fait donc une meilleure utilisation de l'énergie primaire contenue dans le combustible. Le gain en énergie primaire, par rapport à des productions séparées d'électricité et de chaleur, est de 12 à 30%.

-Nous savons que les réserves de combustibles fossiles sont limitées et nous devons donc en faire usage avec parcimonie. La cogénération amène alors à faire des économies d'énergie fossile, grâce à sa meilleure utilisation de l'énergie primaire du combustible.

- Le transport sur de longues distances de l'énergie électrique produite de façon centralisée génère d'importantes pertes supplémentaires "en ligne", par effet Joule, et implique des infrastructures coûteuses, polluantes visuellement.

La cogénération, lorsqu'elle se substitue à une production d'énergie à partir du charbon, du pétrole ou du gaz, limite l'émission des polluants et de gaz à effet de serre dans l'atmosphère.

### **III.6 Paramètres clés des projets de cogénération**

Plusieurs facteurs de risques peuvent affecter le succès d'un projet de cogénération. Si on fait le choix d'un équipement spécifique à une source d'énergie, il faut commencer par s'assurer de la disponibilité et de l'approvisionnement à long terme de cette source d'énergie. Ensuite, lors de la construction, le projet doit être bien géré pour que ses coûts restent dans les limites budgétaires.

Lors de l'exploitation, le défi est d'avoir une bonne corrélation positive entre les besoins d'électricité et ceux de chaleur. Si on veut valoriser efficacement les rejets thermiques de la centrale, il est nécessaire de pouvoir répondre à des besoins thermiques qui représentent une proportion élevée des rejets thermiques annuels de la centrale.

Réciproquement, si la centrale doit combler des besoins thermiques et que toute l'électricité qu'elle produit ne peut être utilisée sur le site même, il est important de disposer de solides contrats de vente d'électricité à long terme. En général, on dimensionne la production d'électricité en fonction de la charge thermique de base à combler, sachant que la capacité thermique des équipements varie typiquement entre 100 et 200 % de leur capacité électrique. Les surplus de chaleur qui surviennent en été alors que disparaissent les charges de chauffages de locaux, peuvent servir à combler les besoins de climatisation par l'intermédiaire de machines à absorption, par exemple.

Finalement, la viabilité financière d'un projet de cogénération dépend considérablement des valeurs relatives de l'électricité produite et du combustible utilisé. Pour que l'exploitation d'une centrale à cogénération soit rentable, il est nécessaire au départ que la valeur de l'électricité qui est produite soit supérieure au prix payé pour le combustible, corrigé en fonction du rendement de conversion en électricité.

### **III.7 Comparaison de rendements d'énergie**

Une turbine à gaz équipée d'une chaudière de récupération peut produire environ 33 mégajoules d'électricité et 50 mégajoules de chaleur à partir de 100 MJ de combustible.

Si les mêmes quantités de chaleur et d'électricité étaient produites séparément, il faudrait consommer environ 80 MJ de combustible pour le groupe électrogène (moteur diesel et alternateur, rendement typique de 40%), plus 55 MJ pour la chaudière (avec un rendement typique de 90%), soit 135 MJ au total.

Dans cet exemple simplifié, la cogénération permet d'économiser environ 25% de combustible par rapport à la production séparée.

-Utilisation de l'eau pour la génération d'électricité thermique

Pour fabriquer la vapeur, de l'eau déminéralisée et dégazée est envoyée vers la chaudière de la centrale thermique. La chaudière transfère à l'eau la chaleur dégagée par la combustion, qui se transforme ainsi en vapeur surchauffée et sous pression. On peut atteindre actuellement des valeurs supercritiques de vapeur d'eau de plus de 250 bar et 600 °C. La vapeur traverse ensuite le rotor de la turbine qu'elle met en rotation et par la suite l'alternateur auquel il est couplé.

La turbine peut fonctionner en évacuant la vapeur en sortie vers l'atmosphère, ce qui induit alors une perte énergétique importante. C'est pourquoi, à l'échappement est généralement installé un dispositif de récupération de calories. Ce dispositif peut être une installation industrielle utilisant de la vapeur pour ses procédés ou bien un condenseur de vapeur. Le condenseur permet de récupérer la vapeur sous forme liquide pour la renvoyer vers le générateur de vapeur, au sein d'un circuit fermé.

La vapeur en sortie de turbine est refroidie dans le condenseur par la circulation d'eau froide dans un circuit secondaire (eau de mer, eau de rivière, air).

Ce principe de fonctionnement est le même pour toutes les centrales thermiques avec turbines à vapeur, quel que soit le combustible, fioul, gaz, incinération, biomasse, etc.

Les centrales ont donc aussi besoin d'une source froide pour condenser la vapeur à la sortie des turbines avant son retour vers la chaudière. L'eau de refroidissement est soit simplement captée dans une rivière en amont de la centrale ou dans la mer, puis renvoyée réchauffée de quelques degrés Celsius dans le milieu naturel, ou bien stockée dans un circuit de refroidissement où elle est partiellement évaporée lors de son passage dans des tours aéro-réfrigérantes. Cette source froide peut être aussi l'air extérieur, mais avec dans ce cas une baisse de rendement de 10 à 20 % de la centrale, surtout dans les pays chauds.

Dans une centrale thermoélectrique, l'eau va de fait être répartie dans deux circuits indépendants (trois avec l'enceinte de confinement dans le cas des centrales nucléaires) :

- Le circuit générateur de vapeur qui est fermé et ne consomme que ce qui est nécessaire à sa maintenance, à l'instar d'un circuit de chauffage central domestique,

-Le circuit de refroidissement de la vapeur qui y est condensée après son passage dans la turbine avant d'être renvoyée dans la chaudière. Ce second circuit sera soit ouvert sur l'extérieur (refroidissement par de l'eau de rivière ou de mer), soit fermé avec une dissipation de l'énergie par réchauffement de l'air atmosphérique (20 à 25 %) et par évaporation (75 à 80% de l'énergie restante) dans les tours de refroidissement (figures 4 et 5). Dans ces circuits (surtout le premier) sont ajoutés à l'eau des produits anticorrosifs, biocides, anti dépôts, etc., qui permettent d'accroître la durabilité des équipements, mais qui nécessitent le traitement des eaux de purge.

De plus, l'eau qui entre dans la centrale électrique doit avoir un niveau de pureté qui dépend du circuit dans lequel elle est utilisée. Celle qui en sort doit aussi disposer des qualités compatibles avec le respect de la réglementation environnementale et/ou des conventions passées avec les stations d'épuration locales. L'enjeu consiste donc à réduire les besoins en eau dans les procédés, afin d'en limiter le traitement.

Les besoins en eau des centrales thermiques nucléaires comprennent le refroidissement des circuits auxiliaires nucléaires et industriels, soit 1,5 à 2 m<sup>3</sup>/s, ainsi que les eaux destinées aux conditionnements et à la compensation des purges, soit 100 000 à 140 000 m<sup>3</sup>/an.

Actuellement, les industriels s'attachent à améliorer, outre l'efficacité énergétique, la sobriété en eau et en matières premières des procédés et à optimiser le recyclage et le traitement de ces eaux.

### **-Les besoins en eau des centrales électriques**

Il est important de faire la distinction entre l'utilisation de l'eau et sa consommation. L'eau consommée n'est pas restituée dans le milieu car elle disparaît principalement par évaporation lors du refroidissement de la centrale [52].

### **III.8 Recherche – développement : quelques pistes**

De nouvelles initiatives technologiques ont vu le jour et notamment en incorporant de l'hydrogène au méthane, ce qui permet de gagner des points de rendement. Toutefois, si le

procédé industriel a été validé, la phase de test sur quelques installations existantes est en cours.

Le front de flamme change de configuration, la combustion se trouve améliorée et dégage davantage d'énergie. En gagnant 1 ou 2 points de rendement sur une installation qui fonctionne 4000 heures par an, cela n'est pas négligeable. L'hydrogène est incorporé au gaz naturel à raison d'environ 3%. En fait, il est obtenu à partir du gaz lui-même par un procédé de reformage catalytique. Avant son entrée dans la chambre de combustion, une partie du gaz naturel est déviée vers un bloc contenant un catalyseur en platine et baignant dans une température de 400°C, obtenue en plaçant l'enceinte catalytique sur le chemin des gaz d'échappement. A son contact, le méthane libère de l'hydrogène et du dioxyde de carbone[53].



# CHAPITRE

## IV

### MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

## IV. Méthodologie Expérimentale

### IV.1 Historique du groupe CEVITAL

CEVITAL SPA est une entreprise privée en la forme légale d'une société par action. Elle est créée en 1998 avec des fonds privés. Elle a pour actionnaires principaux, Mr ISSAD REBRAB et ses fils. Le siège social de CEVITAL est fixé au nouveau quai, arrière port de Bejaia. CEVITAL est régie par le code de commerce et l'ensemble des textes à caractères législatifs et règlementaires ultérieurs. Elle est spécialisée dans l'industrie agroalimentaire. CEVITAL est la première société privée dans l'industrie de raffinage d'huile brute sur le marché algérien.

1999 : entrée en production de la raffinerie d'huile et lancement de la première marque de margarine de table de haute qualité, 100% tournesol « FLEURIAL ».

2003 : entrée en production de la raffinerie de sucre (sucre blanc cristallisé aux normes de l'Union Européenne), lancement de la margarine de feuilletage la « Parisienne », pour les boulangeries pâtisseries.

Avril 2005 : lancement de trois projets dont deux sur le site de Larbaâ (verre plat, fabrication industrielle de produits manufacturés en béton), et l'acquisition des eaux minérales LALLA KHEDIDJA.

Cevital Agro-Industrie offre des produits de qualité supérieure à des prix compétitifs, grâce à son savoir-faire, ses unités de production ultramodernes, son contrôle strict de qualité et son réseau de distribution. Elle couvre les besoins nationaux et a permis de faire passer l'Algérie du stade d'importateur à celui d'exportateur pour les huiles, les margarines et le sucre. Ses produits se vendent aujourd'hui dans plusieurs pays, notamment en Europe, au Maghreb, au Moyen Orient et en Afrique de l'Ouest. Aujourd'hui, Cevital Agro-Industrie est le plus grand complexe privé en Algérie. Ses outils de production ultra performants se répartissent comme suit :

Sucre liquide : capacité de production de 210.000t (équivalent matière sèche)/an.

Boissons : eau minérale, boissons fruitées. L'eau minérale « Lalla Khedidja » avec une capacité de production de 3.000.000 bouteilles/jour, boissons fruitées «TCHINA» d'une capacité de production de 600.000 bouteilles par heure.

Conserverie : de tomates et de confitures avec une capacité de production de 80 t/jour.

Silos portuaire : 182.000 tonnes.

Terminal de déchargement portuaire : 2.000 t/heure, le plus important du bassin méditerranéen.

#### **IV.2 Source de l'eau utilisée pour la production de l'eau ultrapure**

C'est une eau qui provient d'un puit artésien (eau brute) situé à environ 12km du complexe à OUED GHIR (bejaia).

Ce forage est composé de trois puits ouvert dont l'eau est puisée d'une nappe phréatique. Chaque puits possède une pompe à environ 40m de profondeur.

L'eau tirée est ensuite acheminée vers un bassin de décantation, qui fait office pour l'instant de bassin de stockage de 7000m<sup>3</sup> chacun. L'écoulement par déversement d'un bassin à un autre provoque une chute de 50cm (entre les séparations) ce qui décompose l'eau et précipite le fer vers le fonds.

L'eau avant d'arriver dans l'unité d'osmose est d'abord stockée dans un réservoir celui-ci se trouvant en approche du complexe.

#### **IV.3 Description du processus de traitement par osmose inverse**

L'unité d'osmose inverse au niveau de Cevital est d'une capacité de production de 300 m<sup>3</sup>/heure d'eau déminéralisée. Elle est constituée de trois lignes séparées de 100 m<sup>3</sup>/heure chacune. L'eau brute de départ est déminéralisée à 98%.

##### **IV.3.1 Les étapes du procédé**

Le système de traitement se divise en divers sous systèmes décrits ci-dessous :

Un système d'alimentation en eau brute

Un système de prétraitement

Système d'osmose inverse

CIP (Cleaning In Place)

##### **IV.3.1.1 Système d'alimentation en eau brute**

L'eau brute utilisée au niveau de l'osmose inverse est une eau de forage issue d'un puits artésien. L'eau est pompée puis acheminée vers un bassin de pré-décantation de 120 m de long et 30 m de large. A ce niveau, de l'hypochlorite de sodium est dosé favorisant l'oxydation des ions ferreux et la formation de l'hydroxyde de fer capable de précipiter.

##### **IV.3.1.2 Système de prétraitement**

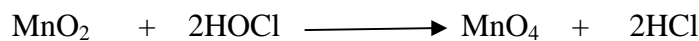
Le système de prétraitement est la portion, qui va de la pompe d'alimentation de l'eau brute au filtre de sécurité (filtre à cartouche).

Le système de prétraitement est composé de :

- Système de stérilisation et régénération du dioxyde de manganèse ;
- Pré-filtration avec filtres à quartzite ;
- Réservoir de stockage de l'eau filtrée ;
- Groupe de déchloration ;
- Groupe de dosage de produit séquestrant.
- Groupe de dosage de produits biocides ;
- Filtres à cartouche ;
- Système de contre lavage.

#### IV.3.1.2.1 Groupe de stérilisation et régénération du dioxyde de manganèse

A l'entrée des filtres à sable, de l'hypochlorite de sodium est dosé afin de prévenir toutes proliférations bactériennes. De même le dosage en continu du chlore permet la régénération du dioxyde de manganèse par réaction catalytique du manganèse soluble après oxydation superficielle du  $MnO_2$  en  $MnO_4$  suivant la réaction :



Pour éliminer le fer, le produit TD-FLOC est dosé. La déferrisation utilise aussi le  $MnO_2$  (pyrolusite) par l'oxydation des ions ferreux pour former de l'hydroxyde de fer.

#### IV.3.1.2.2 Pré-filtration avec des filtres de quartzite

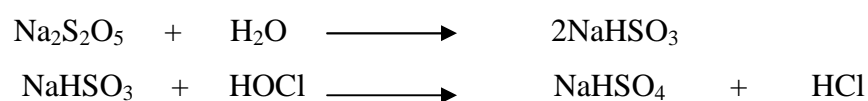
Pour éviter l'encrassement des filtres à cartouche, six filtres à sable sont prévus pour retenir toutes les particules en suspension ayant un diamètre supérieur à 40 microns.

#### IV.3.1.2.3 Réservoir d'eau filtrée

L'eau filtrée est stockée dans un réservoir intermédiaire, ce qui rend indépendant la section osmose.

#### IV.3.1.2.4 Groupe de déchloration

Sur la ligne d'alimentation des lignes d'osmose, et avant les filtres à cartouche, du métabisulfite de sodium est dosé pour neutraliser le chlore libre. Ce dernier peut oxyder les parois superficielles des membranes en polyamide. La réaction du métabisulfite de sodium avec le chlore et l'eau est la suivante :



L'avantage du métabisulfite, par rapport aux autres techniques (photochimie, filtres à charbon actif...), est qu'il est aussi un réducteur d'oxygène, ce qui ralentit considérablement le développement des germes sur l'osmoseur.

#### **IV.3.1.2.5 Groupe de dosage de produit séquestrant**

Avant les filtres à cartouche, une quantité préétablie de produit séquestrant est dosée dans l'eau d'alimentation, pour permettre la dispersion des carbonates de calcium, des sulfates de calcium, des sulfates de baryum...etc. Il retarde ainsi leur précipitation, et de cette manière, les membranes s'encrassent moins rapidement et le nombre de CIP diminue.

#### **IV.3.1.2.6 Groupe de dosage de produits biocides**

Pour éviter toute prolifération bactérienne et formation de bio film, il est prévu de doser une fois par semaine pendant une demi heure un produit biocide

#### **IV.3.1.2.7 Filtres à cartouche**

ils sont prévus pour éliminer toutes les particules ayant un diamètre inférieur à 5 microns.

#### **IV.3.1.2.8 Contre lavage**

Il permet de prévenir l'excessive perte de pression causée par les particules retenues dans les filtres. Le contre lavage s'effectue avec de l'eau filtrée et le lavage final avec de l'eau brute.

#### **IV.3.1.3 Système d'osmose inverse**

C'est la section principale de tout le système, il est composé de trois lignes de 100 m<sup>3</sup>/h chacune. L'eau provenant des filtres de sécurité est envoyée aux modules R01, R02 et R03 par des pompes hautes pression. Dans ces modules, l'eau est séparée en eau déminéralisée (produit) et en concentré (eau de décharge). Le taux de récupération est de 72%. L'eau produite est stockée et acheminée vers les chaudières par deux pompes centrifuges.

- **Performances projetées.**

Débit d'alimentation des filtres : 300 m<sup>3</sup>/h

Débit d'alimentation de l'osmose : 3 × 140 m<sup>3</sup>/h

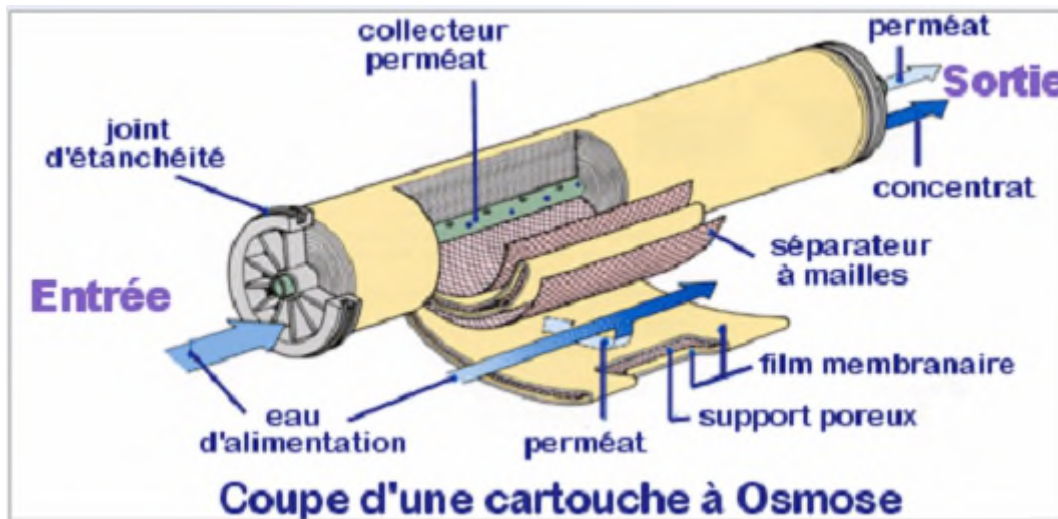
Pourcentage de récupération : 72%

Débit de produit : 3 × 100 m<sup>3</sup>/h

Le centre de système est une cartouche maintenant une membrane, un film en polyamide

Cette membrane est une sorte de peau présentant des pores capable d'éliminer les molécules les plus fines ainsi que les bactéries et même les virus.

En outre, l'eau provenant des filtres est sécrétée, pressurisée puis envoyée aux modules (vessels et membranes) par les pompes à hautes pressions, dans les modules (exactement aux niveaux des membranes). L'eau est séparée en eau déminéralisée (produit) et en concentrée (eau de décharge).



**Figure: IV-1.** Schéma d'une coupe de cartouche à osmose inverse

#### IV.3.1.4 Système de lavage des membranes (CIP)

Les procédures de lavage doivent être effectuées lorsqu'un ou plusieurs paramètres opératifs (la pression d'exercice – la différence de pression – la conductivité – le débit de perméat) varient de 10 à 15% pour les mêmes conditions. Il est nécessaire de laver les membranes avec un produit acide ou basique.

Il existe plusieurs schémas types de lavage des membranes. Ils sont liés essentiellement au degré d'encrassement de ces dernières ; ainsi le type de C.I.P à effectuer et aussi lié à la nature des précipitations et des contaminants.

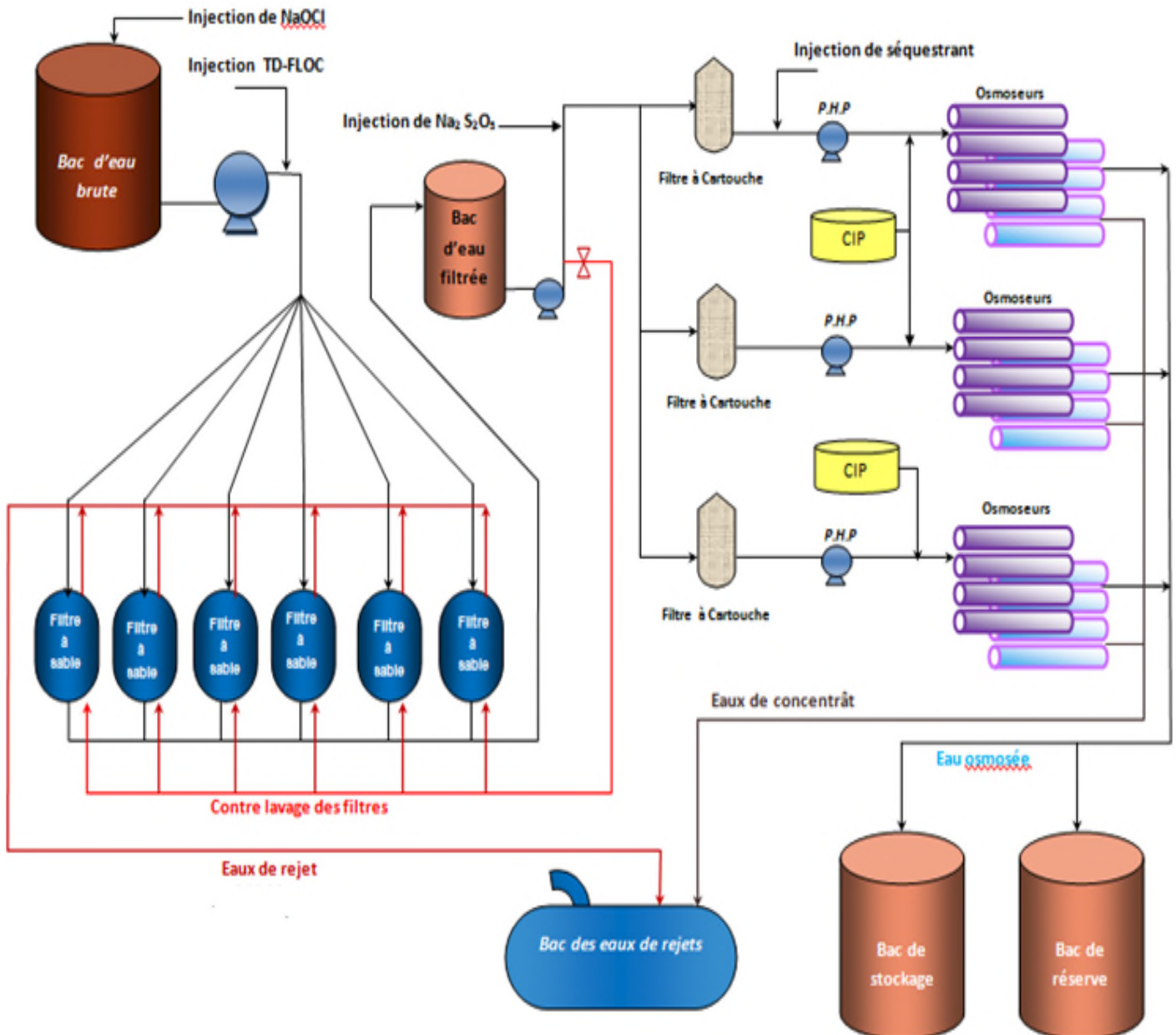


Figure: IV-2. Schéma du processus de traitement de l'eau par osmose inverse

## IV.4 Electro-déionisation

### IV.4.1 Généralités

Cevital, utilise un système CEDI d'une capacité de 22.700 litres par heure.

La conductivité de l'eau de produit typiquement fournit par le système de CEDI et tout à fait en conformité avec les spécifications, comme définit par cevital.

Le système de CEDI est alimenté par le perméat pressurisé produit par l'unité RO n°2 pass. L'eau produite par le système de CEDI sera dirigée vers le réservoir de stockage de l'eau ultra pure.

La conception d'une installation de production d'eau ultra pure consiste en trois étapes distinctes :

Prétraitement par RO (exclu de cette objet)

Purification centrale, CEDI

Stockage et distribution (exclu de cet objet)

#### IV.4.2 Spécifications de CEDI

La conception du système de CEDI pour cevital est basée sur les conditions suivantes :

##### IV.4.2.1 Qualité de l'eau traitée requise

Les paramètres et les normes de cette eau sont spécifiés dans le tableau qui suit :

**Tableau: IV-1.** Paramètres et normes d'exigences de la qualité de l'eau traitée

Conductivité	<0,2 $\mu$ s/cm
Silice SiO <sub>2</sub>	<0,02ppm
Conductivité projetée	$\pm$ 0,059 $\mu$ s/cm

##### IV.4.2.2 Qualité de l'eau d'alimentation

L'eau d'alimentation sera l'eau produite par l'unité ROn°2 pass, selon l'analyse de l'eau fournie par cevital (tableau IV-2).

**Tableau: IV-2.** Caractéristiques d'IONPUR (valeurs max permises) pour la performance réelle

Conductivité équivalente y comprise CO <sub>2</sub>	40 $\mu$ s/cm
Silice SiO <sub>2</sub>	<1mg/l (optimum<0.2mg/l)
Temperature	5-45°C
Dureté totale exprimée en mg/l de CaCO <sub>3</sub>	<1mg/l (optimum<0.2mg/l)
PH	4-11
TAC	<0.5mg/L

##### IV.4.2.3 Capacité : Eau ultra pure 22.700 l/h

Les capacités requises pour cette eau sont consignées dans le tableau qui suit :



**Tableau: IV-3.** débit et pression de l'eau ultrapure

Débit	<23,900l/h
Pression	2,0-2,7 bars
Température	5-45°C

**IV.4.2.4 Condition de service :** alimentation d'énergie : 3×400V /50 Hz /30kW

### IV.4.3 Description de processus

Le système de CEDI est conçu pour produire (en continu) de l'eau déionisée à partir du perméat de l'unité ROn<sup>o</sup>2 pass, sans temps d'arrêt pour la régénération.

Les modules de CEDI se composent de plusieurs compartiments constitués en alternance par des membranes d'échange anionique et cationique.

L'eau d'alimentation entre dans le module à un point et est distribuée dans les modules à travers des chemins d'écoulements de perméat (eau ultra pure), de concentré et d'électrode. Sous l'action de la tension CD, les ions dans les compartiments de résine remplis par le perméat (eau ultra pure) sont transférés aux compartiments de résine remplis par le concentré.

De cette manière le perméat se prive graduellement des ions jusqu'à la sortie pour devenir une eau ultra pure.

La tension DC décompose l'eau en ions d'hydrogène et d'hydroxyle, ce qui régénère alternativement la résine d'échange ionique.

Comme uniquement les ions peuvent passer à travers les membranes sélectives, une partie de l'eau d'alimentation est employée pour éliminer les ions des compartiments de concentré et d'électrode. Ce concentré s'appelle l'eau de rejet et réutilisé en amont de l'unité RO. Le débit des rejets est en général 5-10% du débit d'alimentation.

Le perméat de l'unité RO est fourni au système CEDI à un débit minimum de 23.900 l/h.

Des valeurs de débits en eau, 23.900 l/h et 22.700 l/h passent directement à l'entrée des compartiments du produit (eau ultra pure). Ici l'eau est déionisée, jusqu'à devenir une eau ultra pure, ensuite celle-ci est dirigée vers le réservoir de stockage.

Un débit de 23.900 l/h passent directement à l'entrée des compartiments du concentré et d'électrodes, pour éliminer les ions.

Une petite partie traverse les canaux d'électrodes pour emporter les concentrés et le peu de gaz formés sur la superficie d'électrodes. Le rejet est repris en amont de l'unité de RO.

Le débit des rejets est ajusté avec la vanne à diaphragme (V103), à l'entrée des compartiments de concentré avec la vanne à diaphragme (V104) à la sortie.

**Tableau: IV-4.** Caractéristiques du module type CEDI

Module type CEDI	IP-VNX50-2
Capacité	22.700 l/h
Récupération	9.0%
Débit rejet (à réutiliser en amont)	$\geq 1.200$ l/h ( $\geq 5\%$ )
Pression d'utilisation	2.0-7.0 bar

#### IV.4.4 Tableau de commande

Le panneau de commande contient les composants suivants:

Instruments de conductivité

Unité d'alimentation DC

Interface pour l'opérateur

Borniez (terminal) pour relier le courant électrique  $3 \times 400V$ , (N n'est pas disponible), le signal de commande Star/stop et signaux externes

Relais, commutateurs etc., nécessaires pour le fonctionnement correct de l'unité.

##### IV.4.4.1 Instrument de conductivité

Les transmetteurs/indicateurs contrôlent la conductivité de l'eau d'alimentation, du produit et du rejet.

Des valeurs de conductivité et de température sont indiquées sur l'affichage à cristaux liquide de l'interface de l'opérateur. Les instruments sont équipés de trois sorties programmables d'alarme. Les contacts d'alarme sont reliés au PLC. L'instrument est également équipé des deux signaux de sortie programmables pour la conductivité et/ou la température.

##### IV.4.4.2 Alimentation d'énergie DC

L'unité d'alimentation DC dans le tableau de commande est l'élément principal pour le fonctionnement correct du module de CEDI. L'unité d'alimentation DC se compose d'un transformateur d'isolement suivi d'un redresseur de tension. Les signaux de sortie pour la tension et l'ampérage sont disponibles sur la carte d'alimentation pour visualiser les valeurs réelles sur le panneau d'interface de l'opérateur

### IV.4.4.3 Interface pour l'opérateur

Une interface pour l'opérateur est incorporée dans le tableau de commande, pour la commande générale du système du CEDI. Des valeurs des processus sont affichées sur des divers écrans de l'interface pour l'opérateur (schéma de la figure IV.3).

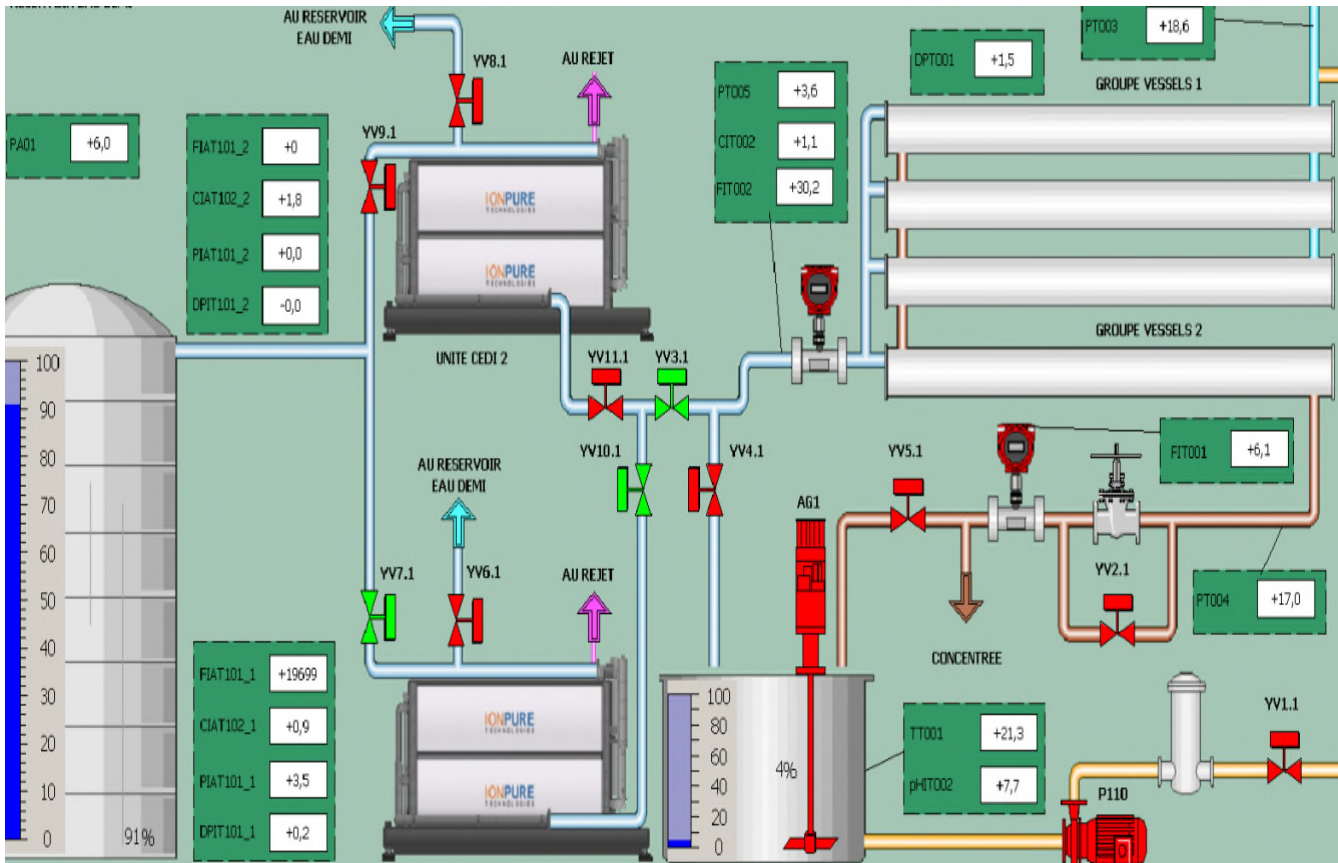


Figure: IV-3. Schéma du Procédé de l'électrodéionisation

## IV.5 Description du procédé de la cogénération

### IV.5.1 Présentation de l'installation

L'atelier cogénération comporte :

- Une bache d'alimentation de 88 m<sup>3</sup> qui sert d'appoint pour les deux chaudières ;
- Deux chaudières à vapeur STEIN 150 t/h de vapeur à 54 bar et 480°C ;
- Deux turboalternateurs THERMODYNE 25 MW, avec turbine à contrepression (admission 54 bar, 480°C, échappement réglable entre 2.7 et 3.7 bar (température de 140 à 220°C suivant régime) ;
- Une installation de détente désurchauffe pouvant détendre et désurchauffer 300t/h de vapeur de 54 bar à 2.7 bar et 140°C ;

- Deux lignes d'Evapo-condenseurs « bouilleurs » KAPP pouvant condenser chacune 150 t/h de vapeur sortie turbine pour produire 150 t/h de vapeur saturée à 120°C utilisée pour le process raffinerie ;
- Une batterie d'Aérocondenseurs JORD permettant de condenser au maximum 150 t/h de vapeur d'échappement de la turbine ;
- Les bacs à eau déminéralisées et bacs à condensats ainsi que les pompes correspondantes.

#### IV.5.1.1 Bâche dégazante

C'est un réservoir d'eau de 88 m<sup>3</sup> qui permet de préparer l'eau des chaudières. La bâche est alimentée en eau déminéralisée (eau ultra pure) chauffée à 105°C par le retour de vapeur des turbines.

#### IV.5.1.2 Chaudières

Ce sont des générateurs à « tubes d'eau », à simple ballon et à circulation naturelle. Elles sont du type compact en ligne, à chambre de rayonnement horizontales et équipées de deux brûleurs installés en façade avant de la chaudière (brûleur BAS NOX gaz naturel). Ces chaudières sont destinées à produire chacune en marche nominale 150 t/h de vapeur surchauffée à une pression de 54 bar et une température de 480°C.

Les faisceaux évaporateurs sont constitués de harpes disposées verticalement dans un carneau horizontal situé dans le prolongement de la chambre de combustion.

Chaque générateur est équipé d'un surchauffeur pendulaire à deux étages ; un étage haute température (SHT) et un étage basse température (SBT) disposés verticalement en amont des faisceaux évaporateurs.

La désurchauffe est obtenue par injection d'eau alimentaire entre les deux étages de surchauffe.

Chaque chaudière est équipée d'un ballon vapeur qui sert de réservoir pour la vapeur provenant de l'économiseur et de la chambre de combustion. Au niveau de ce ballon sont dosés :

- Des produits pour la désoxygénation à base de DEHA (DiEthylHydroxylAmine) ;
- Des produits à base d'amine pour la protection des circuits de vapeur et condensat ;
- Des produits polymériques dispersants et des mélanges de phosphates pour l'effet tampon du pH, indiqué pour l'eau d'alimentation ultra pure.

Chaque chaudière est équipée d'un économiseur installé à l'arrière (à la sortie des faisceaux évaporateur) et entièrement indépendant. Une cheminée commune aux deux chaudières est installée à l'arrière de ces dernières.

#### **IV.5.1.3 Turbines à vapeur**

Dans les turbines à vapeur, l'énergie mécanique (puis électrique) est produite par la détente de vapeur haute pression générée dans une chaudière. Les caractéristiques de chaque turbine sont les suivantes :

- Production : 25 MW chacune
- Consommation : 150T/J de vapeur par turbine.
- Restitution : 150 T/h de vapeur détendue entre 2 et 4 bars.
- Un excédent de 25 MW sera injecté dans le réseau SONELGAZ.

#### **IV.5.1.4 Bouilleurs KAPP**

La fonction des bouilleurs est de transformer la vapeur d'échappement des turbines (2.7 à 3.7 bar) en vapeur pour le process (2.0 bar) de façon à retourner les condensats provenant de la vapeur d'échappement (condensat primaire) à la bache alimentaire, sans risque de contamination.

Les bouilleurs sont disposés en 2 lignes indépendantes (ligne 1 ou ligne 2), de 3 appareils montés en parallèle. Chaque ligne peut produire 150 t/h de vapeur (50 t/h par bouilleur).

#### **IV.5.1.5 Les aérocondenseurs**

En cas de disfonctionnement ou de panne au niveau des EVAPO-CONDENSEURS, des AEROCONDENSEURS sont prévus pour permettre le refroidissement de la vapeur issue des turbines. L'eau est acheminée vers deux bacs de stockage de l'eau ultra pure.

Il sert à abaisser la température des vidanges et des purges, avec une eau de refroidissement (volume environ 3.6 m<sup>3</sup>).

#### **IV.5.1.6 cheminée (commune aux deux chaudières)**

Elle sert à l'évacuation du gaz carbonique dégagé par la combustion des deux chaudières. Elle est munie d'un analyseur de vapeur pour déterminer le taux de CO et de NO.

#### **IV.5.2 Le procédé de l'eau ultra pure**

L'eau ultra pure est produite par la station de traitement d'eau à partir de l'eau osmosée produite actuellement (ligne ancienne) et par une nouvelle ligne d'osmose de même

type. Elle est acheminée vers un bac de stockage de 300 m<sup>3</sup> qui sert d'appoint à la bêche alimentaire. Le retour de vapeur des turbines permet d'élever la température au niveau de la bêche à 105°C.

Trois pompes dont une en stand-by envoient l'eau de la bêche vers les économiseurs des deux chaudières, au niveau desquels la température de la vapeur d'eau atteint 202°C, pour être ensuite acheminée vers la chambre de combustion de la chaudière, via un ballon vapeur. A ce niveau la vapeur atteint 274°C sous une pression de 54bars.

La vapeur est réacheminée vers le ballon puis vers le surchauffeur basse température (SBT), pour atteindre 420°C et enfin vers le surchauffeur haute température (SHT) où la vapeur d'eau atteint 480°C sous une pression de 54 bars.

Une désurchauffe entre les deux compartiments par une eau alimentaire permet d'avoir une température à la sortie du SBT de 392°C. La vapeur produite à 480°C est drainée vers deux turbines pour produire de l'énergie électrique à partir de l'énergie calorifique.

Les turbines se composent de tuyères ou de jets et d'ailettes. La vapeur s'écoule dans les tuyères, et par le phénomène de dilatation, la température et l'énergie interne diminuent et l'énergie cinétique augmente. La vapeur en mouvement exerce une pression et exécute un travail contre les ailettes entraînant leur rotation ce qui permet à la turbine d'actionner l'alternateur.

La vapeur de 480°C sous une pression de 54bars est détendue au niveau des turbines à une valeur de 2.7 à 3.7bars. Elle est envoyée vers les évapocondenseurs et mise en contact avec l'eau osmosée, pour la production d'une vapeur pour le process sous une pression de 2 bars.

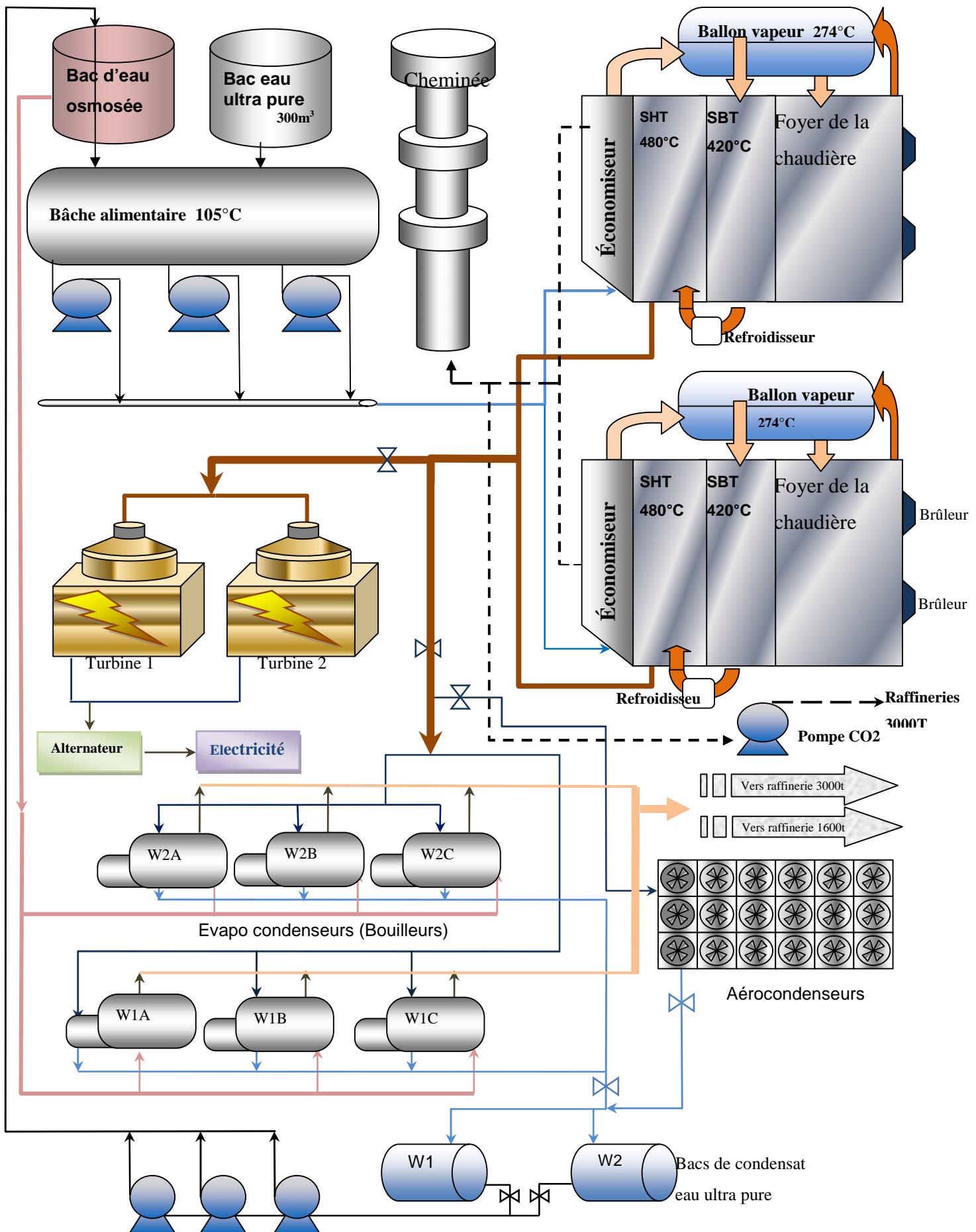


Figure: IV-4. Schéma du Procédé de la cogénération

## IV.6 Analyses physico-chimiques

### IV.6.1 Le potentiel d'hydrogène (pH)

#### - Définition

Le potentiel d'hydrogène est une mesure de l'acidité, de l'alcalinité ou de la neutralité d'une solution aqueuse, exprimée par le logarithme décimal de l'inverse de la concentration de la solution en ions hydrogène ( $H^+$ ) exprimée en mole/l. Le pH varie entre 0 et 14 ; 7 étant le pH correspondant à la neutralité. Une eau est d'autant plus acide que son pH (inférieur à 7) est plus près de 0, et d'autant plus alcaline que son pH (supérieur à 7) est plus près de 14.

#### - Le principe

C'est la mesure de la différence de potentiel existant entre une électrode de verre et une électrode de référence plongeant dans une même solution séparées par une jonction caractérisée par son potentiel propre (potentiel de jonction). Le potentiel de l'électrode est lié à l'activité des ions  $H^+$ .

#### -Matériels

PH-METRE HACH HQ40D ;

BECHER

#### -Mode opératoire:

Étalonner le pH-mètre avec deux solutions étalons de pH 7 et 10 ou 4 et 7 (selon la gamme de mesure à réaliser) ;

- Prendre un bécher contenant l'eau à analyser ;
- Plonger la sonde du pH-mètre dans l'échantillon ;
- Après stabilisation, lire le résultat.

### IV.6.2 La conductivité

#### - Définition

La conductivité (exprimée en milli ou micro siemens par centimètre) est liée à la présence d'ions en solution qui développent une force ionique globale. Elle augmente avec la température et la concentration des sels dissous.

#### - Le principe

La conductivité électrique d'une eau est la conductance d'une colonne d'eau comprise entre deux électrodes métalliques (en platine ou en graphite) de  $1\text{cm}^2$  de surface et séparées l'une de l'autre d'une distance de 1 cm. elle est l'inverse de la résistivité électrique.

#### -Matériels :

Conductimètre HACH HQ40D, BECHER





**-Matériels**

ERLENMEYER 250 ml.

Fiole de 100 ml.

Burette graduée de 10 ml.

**- Réactifs**

EDTA (0.04 N).

Solution tampon ammoniacal pH=10.

Noir Eriochrome T (NET) indicateur coloré.

**- Mode opératoire**

- Prendre 100 ml de l'eau à analyser dans un ERLENMEYER ;
- Ajouter 8 gouttes de la solution Tampon Ammoniacal (qui sert à stabiliser le pH durant le titrage) ;
- Ajouter quelques gouttes de N.E.T. (Noir Eriochrome T) et mélanger ;
- Si une coloration bleu apparaît, le TH est nul ( $TH = 0^{\circ}F$ ) ;
- Si une coloration violette apparaît (présence d'ions de  $Ca^{++}$  et  $Mg^{++}$ ) ;
- titrer le mélange avec une liqueur hydrométrique d'EDTA (sel disodique de l'acide Ethylène Diamine Tétra Acétique) à 0,04N jusqu'au virage de la coloration violette vers le bleu vert.

**- Expression des résultats**

Le calcul du TH total :

$$TH \text{ total } (^{\circ}F) = 2 \times V \text{ ml}$$

- \* TH total : Titre hydrotimétrique total.
- \*  $^{\circ}F$  : Degrés français ( $1^{\circ}F = 10 \text{ mg/l de } CaCO_3$ ).
- \* V : Volume, chute de la burette.

**IV.6.3.2 Le titre hydrotimétrique calcique (TH  $Ca^{++}$ )****-Définition**

Le titre hydrotimétrique calcique: ou le  $TH_{Ca^{++}}$  est une mesure globale de la concentration en sels dissous calcium dans l'eau.

**-Principe**

Pour le dosage du calcium, on procède de la même manière que pour le titre hydrotimétrique total en changeant uniquement l'indicateur coloré (N.E.T) par du MUREXIDE. Le pH est porté à 12-13 par addition de soude pour faire précipiter les ions  $Mg^{++}$  sous formes d'hydroxydes.

**-Matériels**

ERLENMEYER 250 ml ;  
Fiole de 100 ml ;  
Burette graduée de 10 ml.

**-Réactifs**

EDTA (0.04 N) ;  
Solution de soude caustique à 5N ;  
Murexide.

**-Mode opératoire**

Prendre 100 ml de l'eau à analyser dans un ERLENMEYER ;  
Ajouter 25 gouttes de NaOH à 5N (soude), en remuant délicatement ;  
Ajouter une pincée de Murexide (indicateur coloré) et mélanger ;  
Une coloration rose doit alors se développer ; titrer alors avec la solution d'EDTA (sel disodique de l'acide Ethylène Diamine Tétra Acétique) à 0,04N jusqu'au virage du rose au violet.

**-Expression des résultats**

Le calcul du TH  $Ca^{++}$  :

$$TH Ca^{++} (°F) = V ml \times 2$$

- \* TH  $Ca^{++}$  : Titre hydrométrique calcique.
- \* °F : Degrés français (1°F= 10 mg/l de  $CaCO_3$ ).
- \* V : Chute de la burette en ml

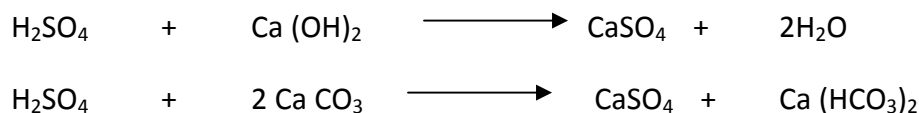
**IV.6.3.3 Le titre alcalimétrique (TA)****-Définition**

C'est une mesure de la teneur d'une eau en alcalis (hydroxydes) et de la moitié de sa teneur en carbonates alcalins et alcalino-terreux, déterminée par addition de la quantité d'acide sulfurique nécessaire au virage de la phénophtaléine du rouge à l'incolore à pH 8,3. Le TA s'exprime en degrés français.

**-Principe**

Détermination du volume d'acide fort en solution diluée nécessaire pour neutraliser au niveau de pH 8,3, le volume d'eau à analyser.

#### -Réaction chimique



#### -Matériels

ERLENMEYER 250 ml ;  
Fiole de 100 ml ;  
Burette graduée de 10 ml.

#### -Réactifs

Acide sulfurique (0,04 N) ;  
Phénolphtaléine.

#### -Mode opératoire

Prendre 100 ml d'une eau à analyser dans un ERLENMEYER ;  
Ajouter deux gouttes de Phénolphtaléine (un indicateur de pH) et agiter.  
Si la solution reste incolore, le TA est considéré comme nul ( $\text{TA} = 0$ ), et cela indique que le pH est inférieur à 8,3.

Dans le cas où une coloration rose se forme, titrer avec une solution étalon d'acide sulfurique à 0,04 N jusqu'à la décoloration totale.

#### -Expression des résultats

Le calcul du TA:

$$\text{TA} (^{\circ}\text{f}) = V \text{ ml} \times 2$$

- \* TA : Titre alcalimétrique.
- \* °F : Degrés français ( $1^{\circ}\text{F} = 10\text{mg/l}$  de  $\text{CaCO}_3$ ).
- \* V : Volume de la chute de la burette en ml.

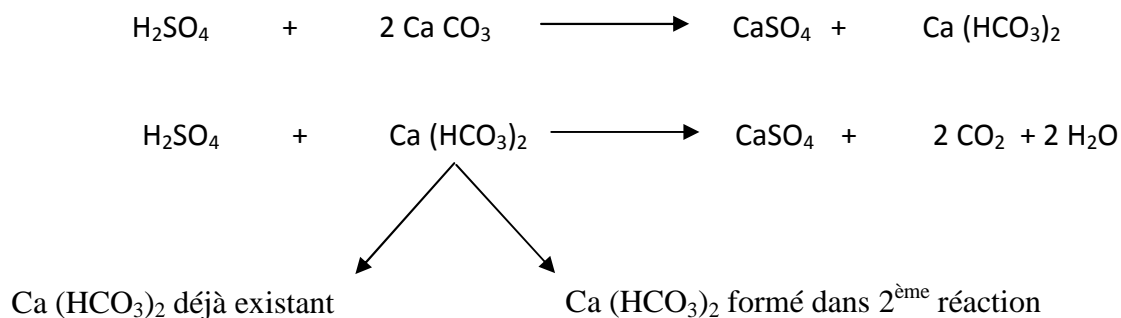
#### IV.6.3.4 Le titre alcalimétrique complet TAC

##### -Définition

C'est une teneur d'une eau en bicarbonates (ou hydrogénocarbonates) alcalins et alcalino-terreux, déterminée par addition de la quantité d'acide sulfurique nécessaire au virage du méthylorange (ou hélianthine) du jaune à l'orangé à pH 4,3. Le TAC s'exprime en degrés français.

**-Principe**

Détermination du volume d'acide fort en solution diluée nécessaire pour neutraliser au niveau de pH 8.3, le volume d'eau à analyser.

**-Réactions chimiques du TAC****-Matériels**

ERLENMEYER 250 ml.  
Fiole de 100 ml.  
Burette graduée de 10 ml.

**- Réactifs**

Acide sulfurique (0.04 N).  
Méthyle orange.

**-Mode opératoire**

Prendre le même échantillon pour l'analyse du TA et ajouter 2 gouttes d'Hélianthine ou du Méthyle Orange.

Une coloration jaune doit apparaître.

Titrer avec le même acide (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) jusqu'au virage de la coloration jaune vers l'orange.

**-Expression des résultats**

Le calcul du TAC :

$$\text{TAC } ^\circ\text{F} = (V'' - 0,1) \text{ ml}$$

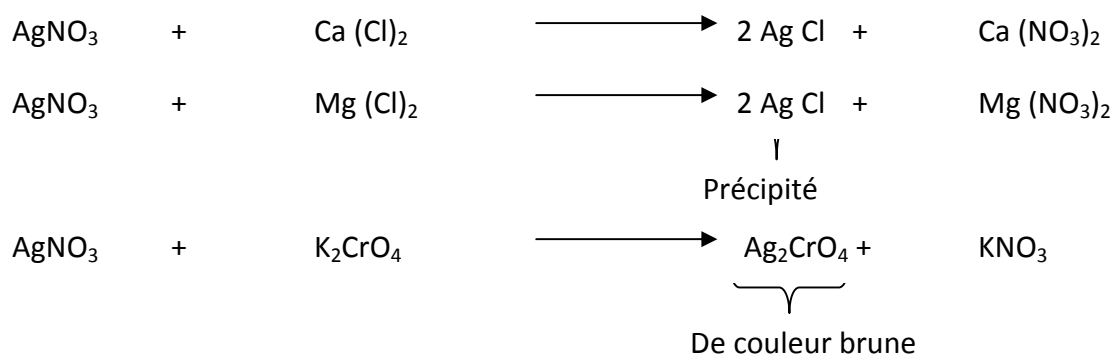
**IV.6.3.5 Les chlorures****-Principe**

C'est la réaction des ions chlorures avec des ions argent (méthode de Mohr) pour former quantitativement un sel de chlorure d'argent insoluble, qui précipite.

L'addition d'un petit excès d'ions d'argent réagit avec le chromate d'argent pour donner un

sel de chromate d'argent de couleur brun rouge. Cette réaction est utilisée pour l'indication du virage.

### -Réactions chimiques des chlorures



### -Matériels

ERLENMEYER 250 ml.  
Fiole de 100 ml.  
Burette graduée de 10 ml.

### -Réactifs

Nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  (0.04N).  
Chromate de potassium

### -Mode opératoire

Dans un ERLENMEYER, prendre un échantillon de 100 ml d'eau à analyser,  
Ajouter 5 gouttes de chromate de potassium (Indicateur coloré).  
Une coloration rose doit alors apparaître.

Titrer avec la solution  $\text{AgNO}_3$  à 0,04N (Le nitrate d'argent précipite les chlorures alcalins et alcalino-terreux sous forme de chlorures d'argent) et agiter délicatement le soluté jusqu'à l'obtention d'une teinte rouge brique signalant la fin de la réaction.

### -Expression des résultats

Le calcul du titre en chlorures :

$$\text{Cl}^- (\text{°F}) = V \text{ ml} \times 2.$$

V : chute de burette.

### IV.6.4 Methodes spectrophotométriques

Au niveau du laboratoire des analyses des eaux, les méthodes *NANOCOLOR UV/VIS* sont appliquées pour déterminer la concentration des minéraux ci-dessous :

**IV.6.4.1 La silice: NANOCOLOR® Silice Test 1-48 Art. N° 918 48****-Définition**

La silice est un composé chimique (dioxyde de silicium) qui entre dans la composition de nombreux minéraux, de formule  $\text{SiO}_2$ , la silice existe à l'état libre sous différentes formes, cristallines ou amorphes, et à l'état combiné dans les silicates, les groupes  $\text{SiO}_2$  étant alors liés à d'autres atomes (Al, Fe, Mg, Ca, Na).

**-Principe**

La silice dissoute et les silicates réagissent en milieu acide avec le molybdate d'ammonium pour former de l'acide silicomolybdique jaune. Ce dernier sera réduit en un composé bleu par addition d'un réducteur.

**-Matériels**

Cuve rectangulaire 5cm NANOCOLOR ;  
Pipette 1 ml, 20ml ;  
Fiole de 25 ml ;  
Spectrophotomètre NANOCOLOR UV/VIS

**-Réactifs**

Réactifs 1, 2 et 3 NANOCOLOR UV/VIS

**-Mode opératoire**

- Introduire respectivement dans une fiole de 25 ml :
- 20 ml d'échantillon à analyser
- 1 ml de R1, mélanger et attendre 3 mn ;
- 1 ml de R2, mélanger et attendre 1 mn ;
- 1 ml de R3
- Ajuster à 25 ml avec de l'eau distillée et mesurer après 15 mn après avoir transvaser dans des cuves rectangulaires.

La lecture se fait à une longueur d'onde de 690 nm.

**IV.6.4.2 Le chlore libre : NANOCOLOR® Chlore Test 1-16****- Définition**

Le chlore libre est un gaz halogène de couleur jaune vert ; contenue dans l'hypochlorite de sodium ajouté à l'eau de forage. Il agit comme un désinfectant et un régénérant du  $\text{MnO}_2$ .

**-Principe**

Le chlore libre, réagit avec la DPD (N,N-diéthyl-1,4-phénylènediamine) pour donner une coloration rouge-violette par addition d'une quantité définie d'ions iodures. Les turbidités provoquées par des particules en suspension peuvent être éliminées par centrifugation de l'échantillon. Les oxydants comme le bromure, les bromamines, l'iode et les composés de manganèse de haute valence révèlent le chlore libre.

**-Matériels**

Cuve rectangulaire 5cm NANOCOLOR ;  
Pipette 1 ml, 20ml ;  
fiolle 25 ml ;  
Spectrophotomètre NANOCOLOR UV/VIS

**-Réactifs**

Réactifs 1 et 2 NANOCOLOR

**-Mode opératoire**

Introduire respectivement dans une fiolle de 25 ml :  
20 ml d'échantillon à analyser  
1 ml de R1, mélangé ;  
Une pincée de R2, mélangé ;  
Ajuster à 25 ml avec de l'eau distillée et mesurer après 30 secondes après avoir transvasé dans des cuves rectangulaires.  
La lecture se fait à une longueur d'onde de 540 nm.

**IV.6.4.3 Le fer: NANOCOLOR® Fer 3 Test 0-37 Art. N° 985 037****-Définition**

En abondance, le fer est le quatrième élément dans l'écorce terrestre et le premier parmi les métaux lourds. On le trouve surtout sous forme de Fe (II) ou de Fe (III).

**- Principe**

Le fer(II) réagit avec un dérivé de la triazine pour donner un complexe violet. La capsule *NANOFIX* sert pour la réduction de Fe(III) en Fe(II) et pour l'ajustage du pH.

**-Matériels**

Cuve ronde NANOCOLOR ; pipette 5 ml  
Spectrophotomètre NANOCOLOR UV/VIS

**-Réactifs**

Réactifs 2 NANOCOLOR

**-Mode opératoire**



Dans une cuve ronde, ajouter 4 ml de l'échantillon à analyser et un NANOFIX R2 (fermer le tube de NANOFIX immédiatement après l'addition de R2) et mesurer après 10 mn. Le blanc est préparé avec 4 ml d'eau distillée et un NANOFIX R2.

La lecture se fait à une longueur d'onde de 540 nm.

#### **IV.6.4.4 Le manganèse : NANOCOLOR® Manganèse 10 Test 0-58 Art. N° 985 058**

##### **- Définition**

Métal de transition ; gris argent avec une teinte rosé. Le minerai le plus abondant est la pyrolusite  $MnO_2$ , utilisé dans les process industriels des filtres à sables.

##### **-Principe**

Les ions manganèse réagissent en milieu alcalin avec la formaldoxime pour donner un complexe orange-rouge.

##### **-Matériels**

Cuve ronde NANOCOLOR;

pipette 1 ml et 5ml ;

Spectrophotomètre NANOCOLOR UV/VIS

##### **-Réactifs**

Réactifs 2,3 NANOCOLOR;

##### **-Mode opératoire**

Dans une cuve ronde, ajouter 4 ml de l'échantillon à analyser et 0.5 ml de R2. Fermer, mélanger et attendre une minute, puis ajouter une cuillère de mesure de R3 et mesurer après 5mn.

Le blanc est préparé avec 4 ml de l'échantillon à analyser, 0.5 ml de R2 et une cuillère de mesure de R3.

La lecture se fait à une longueur d'onde de 540 nm



# CHAPITRE

## V

### INTERPRÉTATIONS ET DISCUSSIONS DES RÉSULTATS

**V Interprétations et discussions des résultats :**

Les analyses sont effectuées sur six échantillons d'eau (l'eau de forage, l'eau filtrée, le perméat et le concentrat d'eau de l'osmose inverse, le perméat et le concentrat d'eau de l'électrodéionisation).

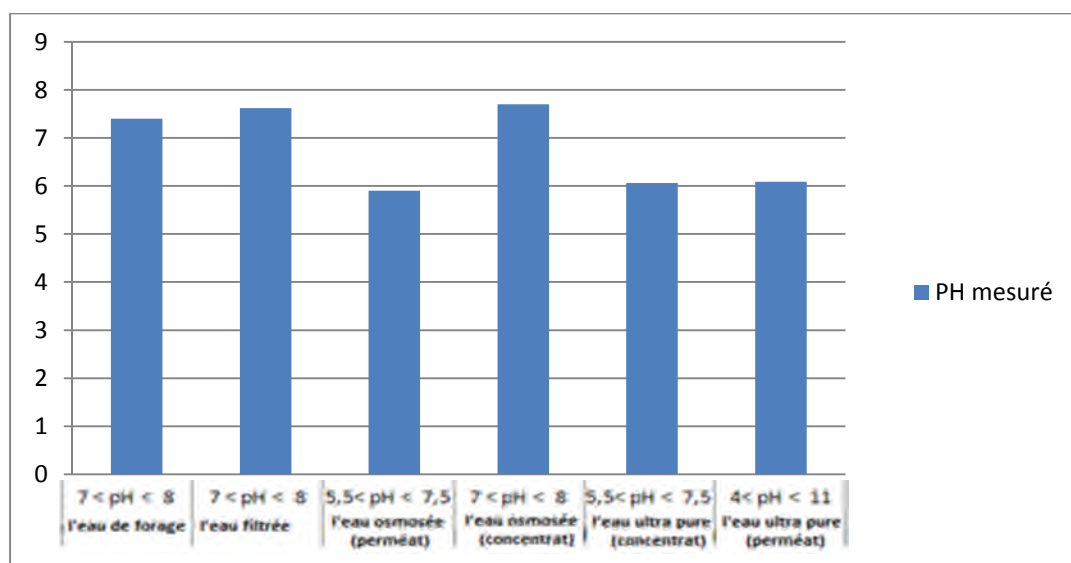
Les paramètres étudiés sont : le pH, la conductivité, TH, TH<sub>Ca</sub> , TA , TAC, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SiO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, Fe et Mn.

**V.1 Le potentiel d'hydrogène (pH)**

Les résultats trouvés pour les différents échantillons analysés sont regroupés dans le tableau V-1 qui suit, et la représentation graphique des variations sont dans la figure V-1

**Tableau: V-1.** valeurs de pH des eaux de process de Cevital et du puit de forage de Oued Ghir

L'échantillon d'eau	l'eau de forage (Légèrement jaunâtre)	l'eau filtrée (transparente)	l'eau osmosée (perméat) (transparente)	l'eau osmosée (concentrât) (transparente)	l'eau ultrapure (concentrât) (transparente)	l'eau ultrapure (perméat) (transparente)
Le PH Mesurée	7,4	7,62	5,9	7,7	6,06	6,09
Normes industrielles	7 < pH < 8	7 < pH < 8	5,5 < pH < 7,5	7 < pH < 8	5,5 < pH < 7,5	4 < pH < 11



**Figure: V-1.** pH des eaux de process de Cevital et du puit de forage de Oued Ghir

**-Discussion et interprétation :**

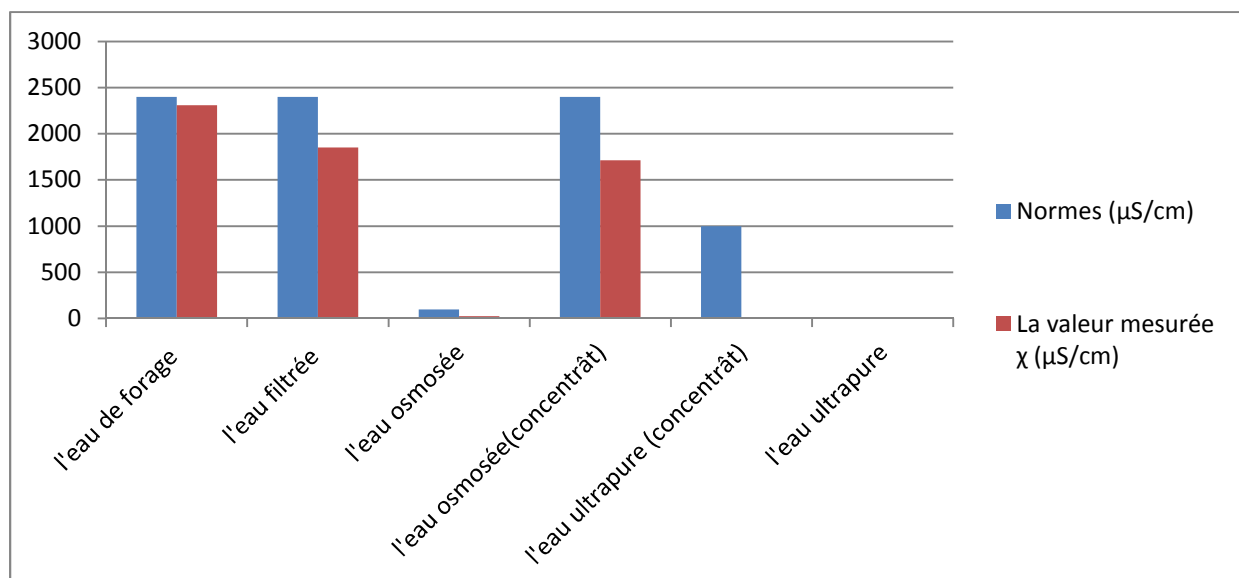
On remarque d’après l’ensemble des valeurs de pH qu’elles sont dans les normes spécifiées, la valeur la moins élevée (5,9) est celle du perméat de l’eau osmosée en raison de l’ajout des acides, tandis que le pH du perméat et du concentrat de l’eau ultrapure déionisée est pratiquement le même d’environ 6 et inférieur au pH de l’eau brute du puit de forage (7,4). La valeur du pH la plus élevée estimée à 7,7 correspond au concentrat de l’eau osmosée, due à l’ajout des bases.

**V.2 La conductivité**

Les valeurs des conductivités des échantillons d’eau sont consignées dans le tableau V-2 et représentées dans l’histogramme de la figure V-2.

**Tableau: V-2.** Conductivités ioniques des eaux de process de Cevital et du puit de forage

L'échantillon d'eau	l'eau de forage	l'eau filtrée	l'eau osmosée (perméat)	l'eau osmosée (concentrât)	l'eau ultrapure (concentrât)	l'eau ultrapure (perméat)
La valeur mesurée $\chi$ ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	2310	1853	27,1	1714	5,47	1,45
Normes ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	< 2400	< 2400	< 100	< 2400	< 1000	$0,055 < \chi < 1$



**Figure: V-2.** Conductivités ioniques des eaux de process de Cevital et du puit de forage

**-Discussion et interprétation :**

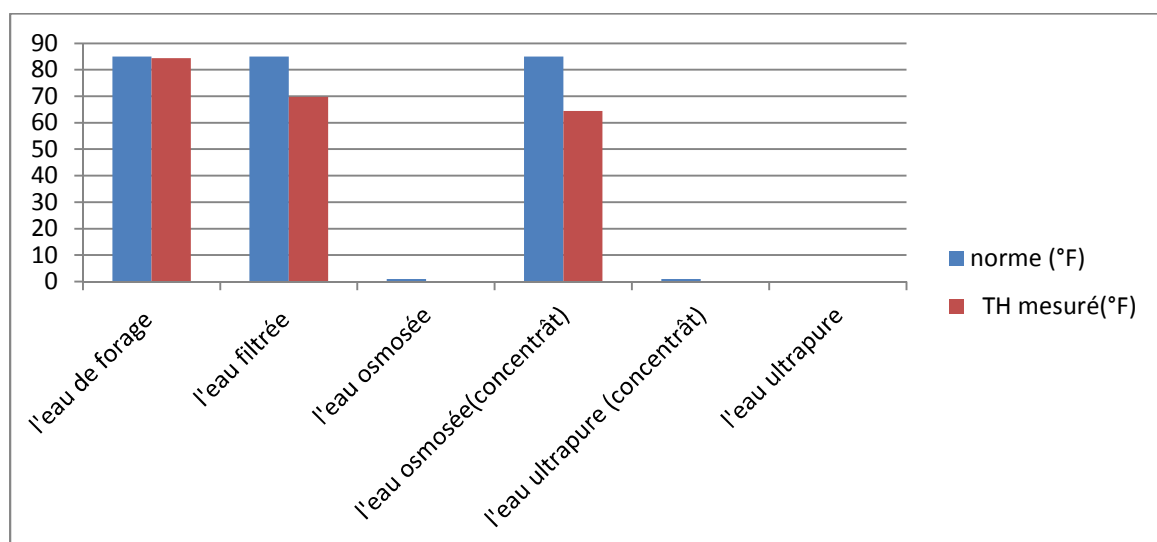
On observe une diminution très nette des valeurs des conductivités, en passant de l'eau brute aux eaux traitées (eau osmosée perméat et eau ultrapure perméat et concentrat). Cette conductivité augmente dans le concentrat de l'eau osmosée, mais elles sont dans les normes exigées par l'industrie. On note seulement pour le perméat de l'eau ultrapure après déionisation une valeur de 1,45  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , qui est légèrement supérieure à la norme (1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). Ceci est due à l'encrassement soit des membranes de l'osmoseur ou bien des résines de CEDI.

**V.3 Le titre hydrotimétrique total TH (dureté totale)**

Les résultats de cette analyse sont rassemblés dans le tableau V-3 et représentés par l'histogramme de variation présenté dans la figure V-3.

**Tableau: V-3.** Duretés totales TH des eaux du process Cevital et du puits de forage

L'échantillon d'eau	l'eau de forage	l'eau filtrée	l'eau osmosée (perméat)	l'eau osmosée (concentrât)	l'eau ultrapure (concentrât)	l'eau ultrapure (perméat)
La valeur mesurée TH (°F)	84,4	69,8	0	64,4	0	0
Norme (°F)	< 85	< 85	< 1	< 85	< 1	0



**Figure: V-3.** duretés totales TH des eaux du process Cevital et du puits de forage

**-Discussion et interprétation**

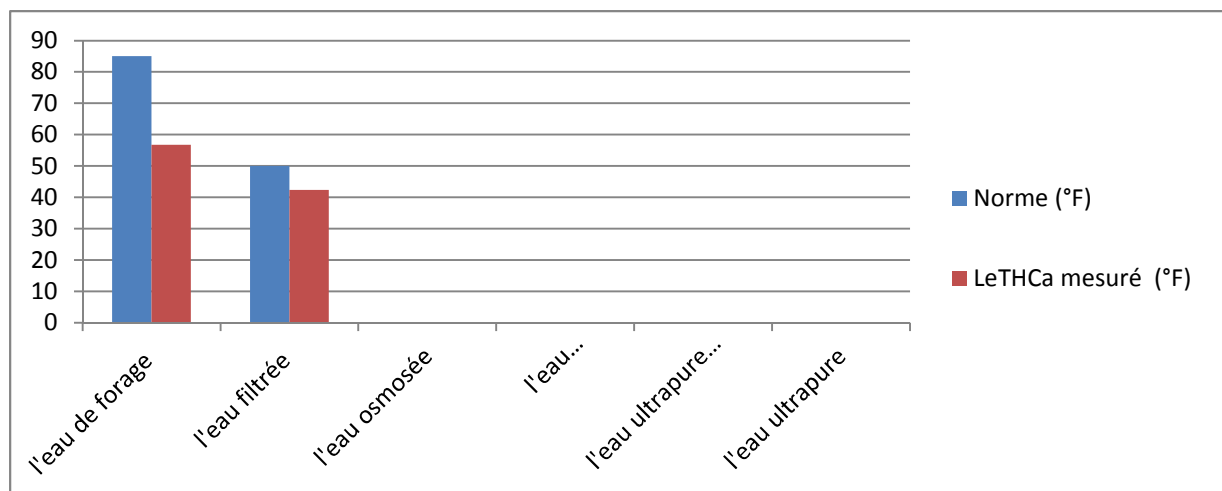
Les valeurs de dureté totale montrent que le procédé de déionisation est le plus efficace quant à l'élimination de la dureté totale de l'eau, et tous les résultats obtenus répondent aux normes recommandées.

**V-4 Le titre hydrotimétrique calcique TH<sub>Ca</sub>**

Les différents résultats sont réunis dans le tableau V-4 et représentés par la figure V-4.

**Tableau: V-4.** Duretés calciques TH<sub>Ca</sub> des eaux de process de Cevital et du puits de forage

L'échantillon d'eau	l'eau de forage	l'eau filtrée	l'eau osmosée (perméat)	l'eau osmosée (concentrât)	l'eau ultrapure (concentrât)	l'eau ultrapure (perméat)
La valeur mesurée TH <sub>Ca</sub> (°F)	85	50	0	0	0	0
Norme (°F)	56,8	42,4	0	0	0	0



**Figure: V-4.** duretés calciques TH<sub>Ca</sub> des eaux de process de Cevital et du puits de forage

On note que seulement l'eau brute et l'eau filtrée affichent des valeurs de duretés calciques non nulles mais qui sont dans les normes. Les eaux osmosées et deionisées (concentrats et perméats) ne présentent aucune dureté calciques (valeurs nulles). On peut conclure que le traitement de l'eau par l'osmose inverse est très efficace et suffisant pour éliminer toute la dureté calcique.

**V.5 Le titre alcalimétrique (TA)**

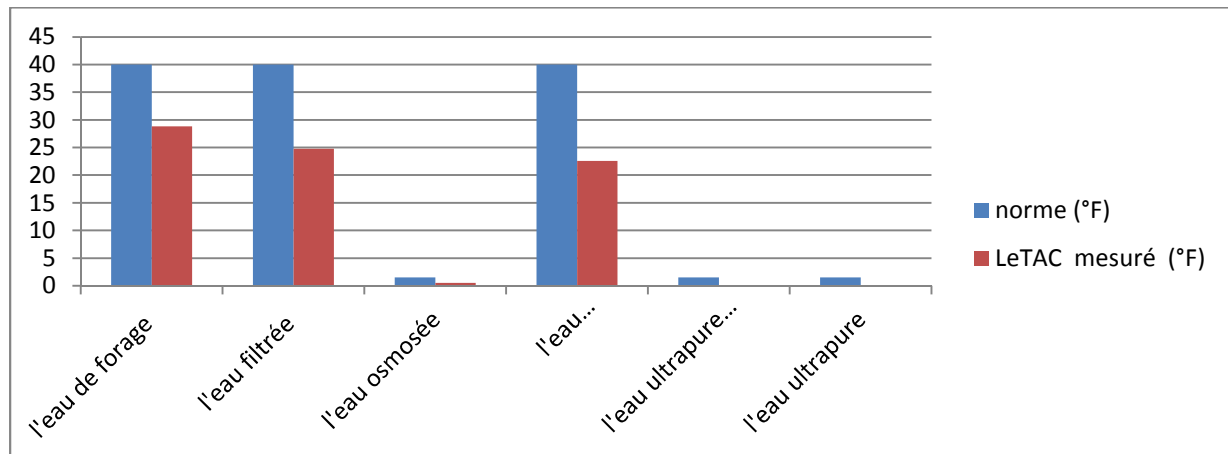
Les valeurs obtenues pour tous les échantillons testés sont nulles. On peut dire que l'eau brute ainsi que les eaux traitées par les différents process renferment peu ou pas de bases fortes (OH<sup>-</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>).

**V.6 Le titre alcalimétrique complet TAC**

Les résultats du titre alcalimétrique complet (°F) qui représentent la somme de toutes les bases fortes et faibles (alcalis, carbonates et hydrogénocarbonates) sont donnés dans le tableau V-5 et représentés par la figure V-5.

**Tableau: V-5.** TAC des eaux de process de Cevital et du puits de forage

L'échantillon d'eau	l'eau de forage	l'eau filtrée	l'eau osmosée (perméat)	l'eau osmosée (concentrât)	l'eau ultrapure (concentrât)	l'eau ultrapure (perméat)
Normes (°F)	<40	<40	<1,5	<40	<1,5	<1,5
La valeur mesurée TAC (°F)	28,8	24,8	0,5	22,6	0,1	0,1



**Figure: V-5.** TAC des eaux de process de Cevital et du puits de forage

**-Discussion et interprétation :**

Les valeurs du TAC diminuent d'une valeur maximale de 28,8 °F, en passant de l'eau brute et filtrée aux eaux osmosée et déionisée. Elles sont minimales et pratiquement nulles pour le perméat et concentrat de l'eau ultrapure déionisée (0,1°F), correspondant probablement à des traces de OH<sup>-</sup>, celles-ci sont générées en partie par le process CEDI lui-



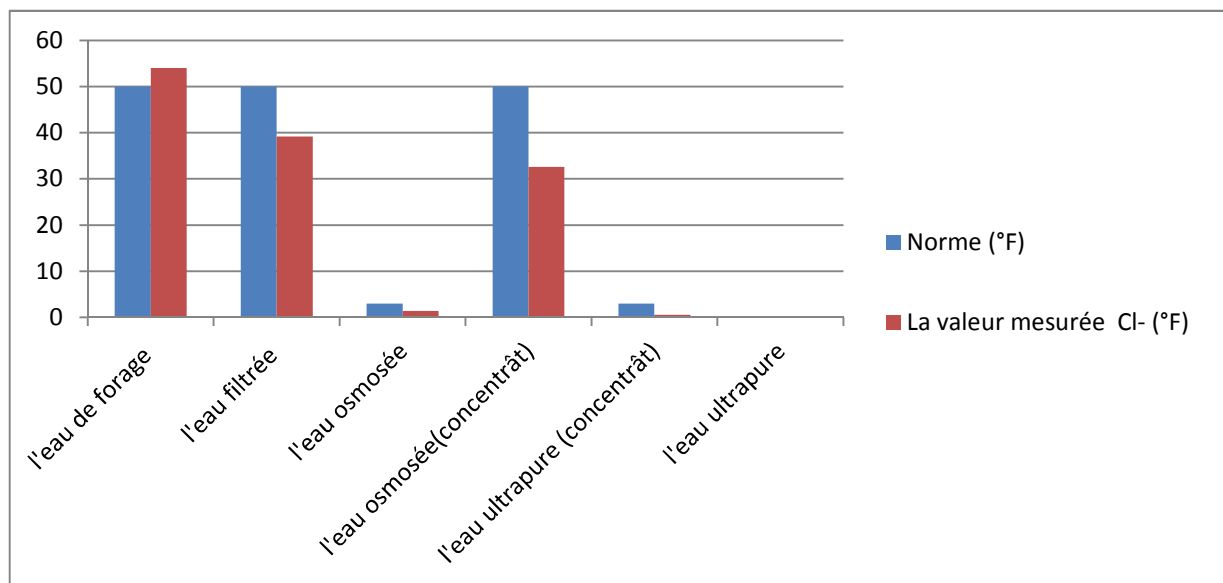
même, et qui subsistent après déionisation. Néanmoins, toutes les valeurs sont dans les normes ce qui montre l'efficacité du procédé.

**V.7 Les chlorures Cl<sup>-</sup>**

Les résultats des dosages des ions chlorures sont mentionnés dans le tableau V-6 et représentés par la figure V-6.

**Tableau: V-6.** Concentrations des ions chlorures des eaux de process de Cevital et du puits de forage

L'échantillon d'eau	l'eau de forage	l'eau filtrée	l'eau osmosée (perméat)	l'eau osmosée (concentrât)	l'eau ultrapure (concentrât)	l'eau ultrapure (perméat)
La valeur mesurée Cl <sup>-</sup> (°F)	54	39,2	1,4	32,6	0,6	0,1
Norme (°F)	<50	<50	<3	<50	<3	0



**Figure: V-6.** Concentrations des ions chlorures des eaux de process de Cevital et du puits de forage

**-Discussion et interprétation :**

On remarque que les concentrations en chlorures diminuent après passage à travers l'osmoseur, notamment dans le perméat et beaucoup plus dans l'eau ultra pure après déionisation (concentrat et perméat). Celle de l'eau brute est supérieure à la norme, ce qui met en évidence la présence d'une forte concentration en ions chlorures dans l'eau du puits

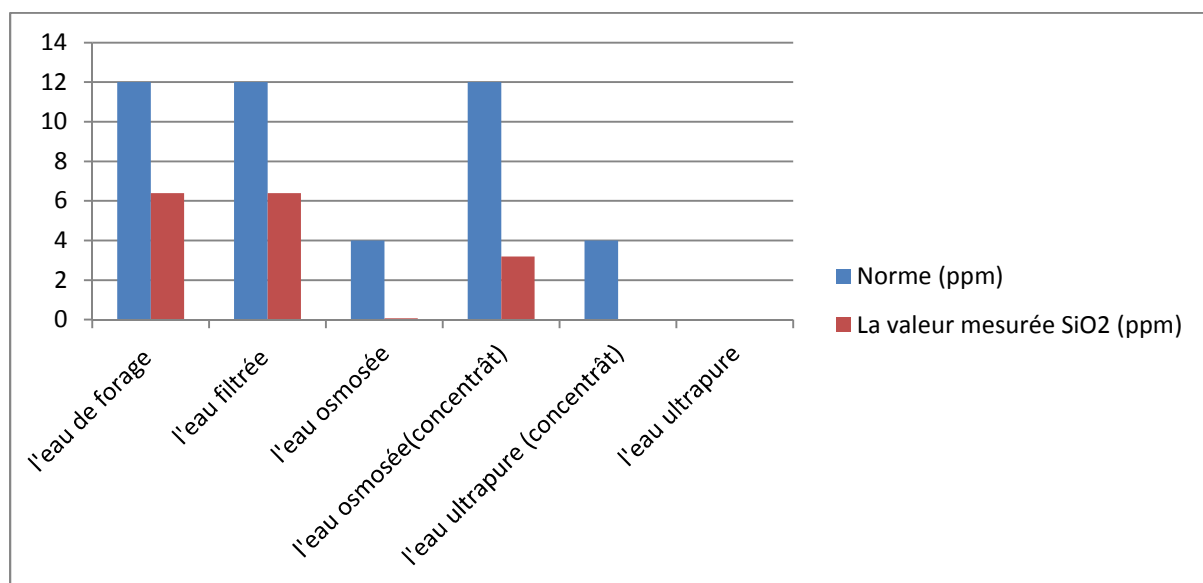
de forage de Oued Ghir. La valeur la plus faible est celle du perméat de l'eau ultra pure déionisée (0,1°F), mais celle-ci est supérieure à la norme, qui n'admet aucune présence de chlorures dans l'eau ultra pure déionisée. Les traces de chlorures proviennent d'un mauvais lavage des membranes de l'osmose inverse, et qui subsistent malgré le passage de l'eau osmosée à travers le déioniseur CEDI. Ceci est due à l'insuffisance des tensions et des courants imposés dans ce traitement ou au type de résines utilisées.

**V.8 La silice SiO2 (ppm)**

Les concentrations de silice des différents échantillons d'eau analysés sont regroupées dans le tableau V-7 et représentés par la figure V-7

**Tableau: V-7.** Concentrations de silice des eaux de process et de l'eau brute

L'échantillon d'eau	l'eau de forage	l'eau filtrée	l'eau osmosée (perméat)	l'eau osmosée (concentrât)	l'eau ultrapure (concentrât)	l'eau ultrapure (perméat)
La valeur mesurée SiO <sub>2</sub> (ppm)	6,4	6,4	0,08	3,2	0	0
Norme (ppm)	<12	<12	<4	<4	<4	0



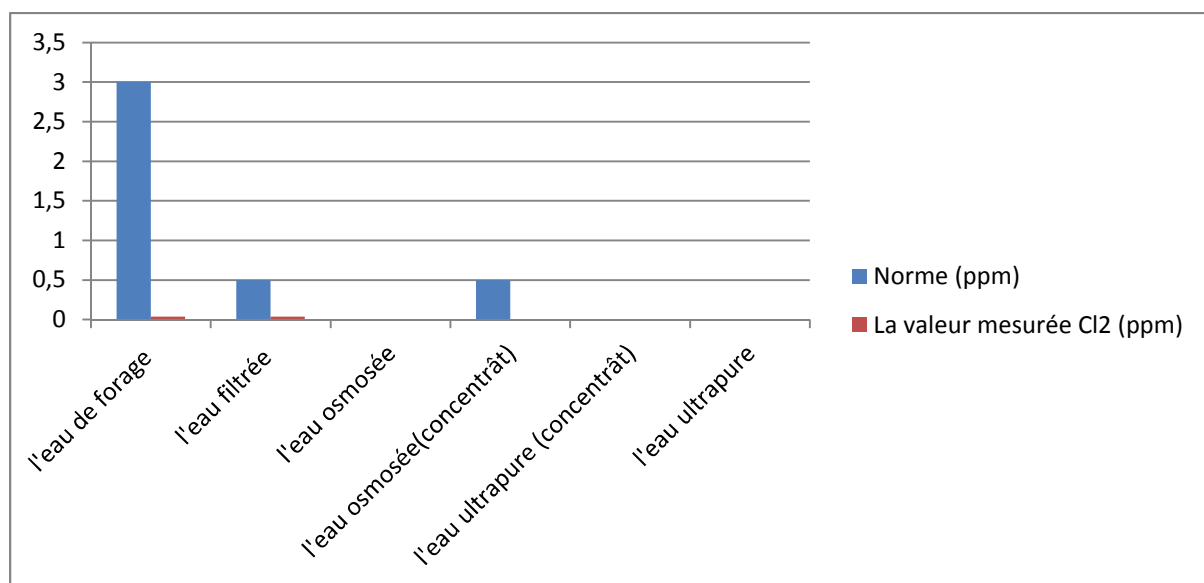
**Figure: V-7.** concentrations de silice des eaux de process et de l'eau brute

**V.9 Le chlore libre Cl<sub>2</sub> (ppm)**

Les différents résultats des dosages de chlore libre des échantillons d'eau sont rassemblés dans le tableau V-8 et représentés par la figure V-8.

**Tableau: V-8.** Concentrations en chlore libre Cl<sub>2</sub> dans les eaux de process et dans l'eau brute

L'échantillon d'eau	l'eau de forage	l'eau filtrée	l'eau osmosée (perméat)	l'eau osmosée (concentrât)	l'eau ultrapure (concentrât)	l'eau ultrapure (perméat)
La valeur mesurée Cl <sub>2</sub> (ppm)	0,04	0,04	0	0	0	0
Norme (ppm)	<3	<0,5	0	<0.5	0	0

**Figure: V-8.** Concentrations en chlore libre des eaux de process et de l'eau brute**-Discussion et interprétation :**

Les concentrations en chlore libre dans tous les échantillons d'eau analysés sont très inférieures aux normes, et elles sont nulles pour les perméats des eaux ultra pures, osmosée et déionisée.

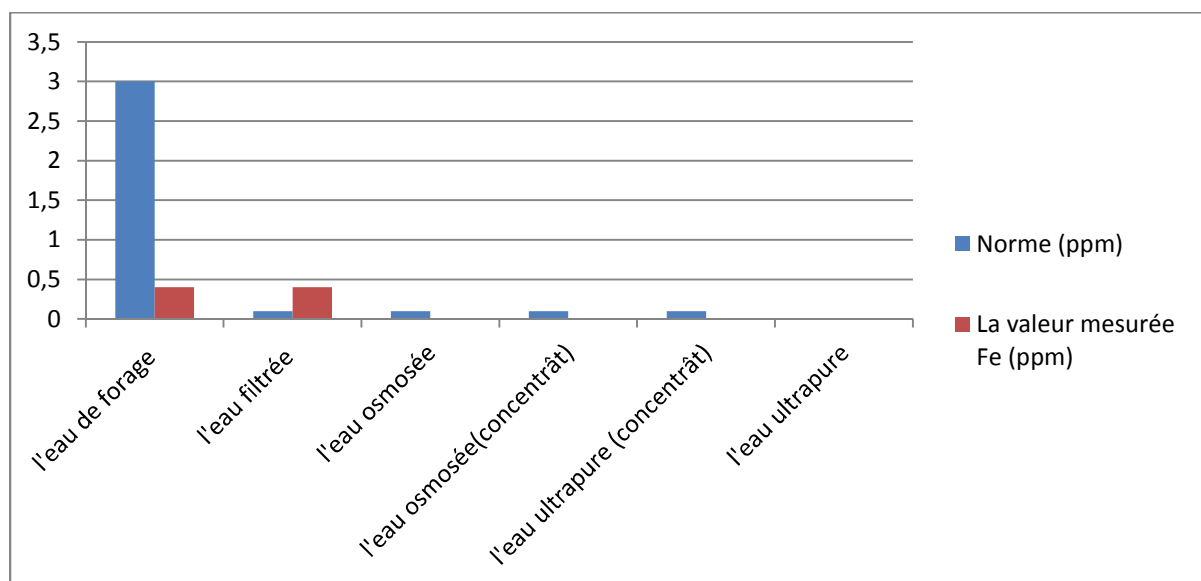
On conclut que le chlore libre est à l'état de traces et que le procédé est très efficace pour ce paramètre.

**V.10 Le fer (ppm)**

Les résultats des concentrations du fer sous forme de cations ferriques Fe<sup>3+</sup> sont donnés en ppm dans le tableau V-9 et représentés dans la figure V-9.

**Tableau: V-9.** Concentrations de Fe des eaux de process et de l'eau brute

L'échantillon d'eau	l'eau de forage	l'eau filtrée	l'eau osmosée (perméat)	l'eau osmosée (concentrât)	l'eau ultrapure (concentrât)	l'eau ultrapure (perméat)
Norme (ppm)	< 3	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0
La valeur mesurée Fe (ppm)	0,4	0,4	0	0	0	0



**Figure: V-9.** concentrations en Fe des eaux de process et de l'eau brute

**-Discussion :**

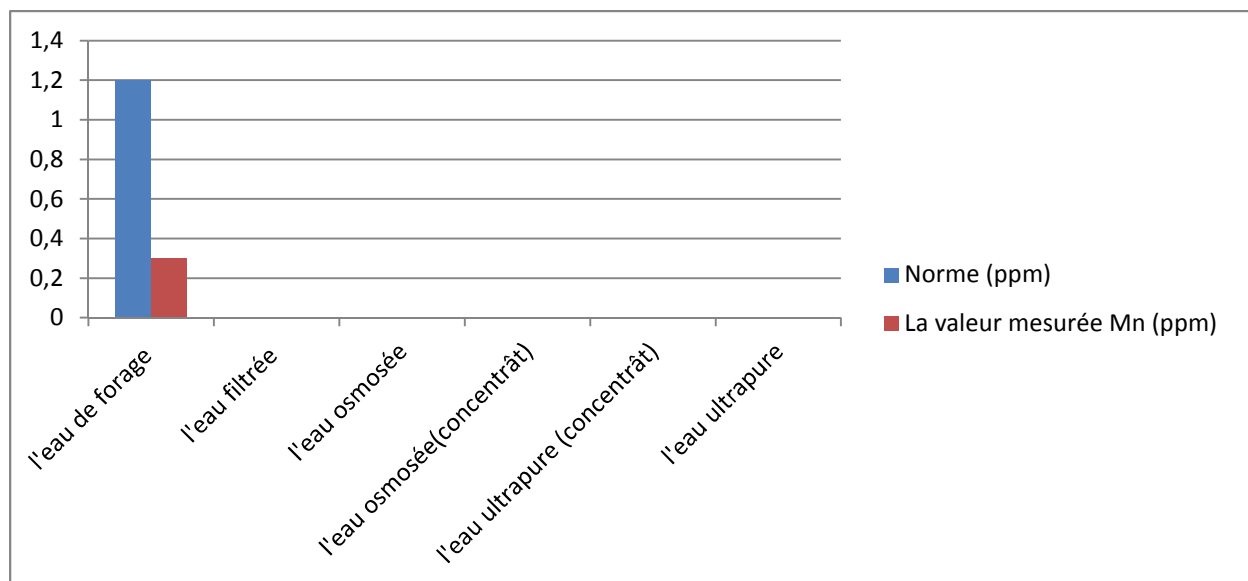
On remarque que la concentration ne diminue pas après filtration et qu'elle est égale à celle de l'eau brute (0,4ppm), et elle est au dessus de la norme prévue pour l'eau filtrée (<0,1ppm). Cependant, les valeurs s'annulent après le passage de l'eau à travers l'osmose inverse et après la déionisation par CEDI. On conclut que le process combiné (osmose inverse-CEDI) est très efficace pour l'élimination complète du fer.

**V.11 Le manganèse Mn (ppm)**

Les concentrations du manganèse des eaux analysées sont mentionnées dans le tableau V-10 et la représentation graphique des résultats est dans la figure V-10.

**Tableau: V-10.** Concentrations de Manganèse Mn dans les eaux du process et dans l'eau brute

L'échantillon d'eau	l'eau de forage	l'eau filtrée	l'eau osmosée (perméat)	l'eau osmosée (concentrât)	l'eau ultrapure (concentrât)	l'eau ultrapure (perméat)
La valeur mesurée Mn (ppm)	0,3	0	0	0	0	0
Norme (ppm)	< 1,2	0	0	0	0	0



**Figure: V-10.** concentrations de Manganèse Mn dans les eaux du process et dans l'eau brute

**-Discussion :**

La concentration du manganèse est très faible dans l'eau brute, et les valeurs sont nulles dans les autres échantillons d'eau. On conclut, malgré d'une très faible teneur en manganèse initialement, on montre que le procédé globalement est très efficace et permet l'élimination même de traces de manganèse dans les eaux, traitées ou non. Ceci est dû en particulier à l'efficacité du CEDI qui retient fortement les ions manganiques, par électrodéposition et par échange ionique.

# CONCLUSION

### Conclusion

Bien que les phénomènes de transport et les mécanismes de dissociation de l'eau restent aujourd'hui sujets à de nombreuses discussions, le champ d'application de l'électrodéionisation s'est considérablement élargi. Les performances du procédé pour la production de l'eau ultra-pure sont confirmées et plusieurs autres applications existent dans ce domaine. Certaines sont largement implantées à l'échelle industrielle, d'autres sont en état d'émergence tandis que de plus récentes sont encore en état de recherche et de développement.

A travers cette étude nous avons essayé de donner un aperçu général et une meilleure connaissance du procédé d'électrodéionisation. Les résultats les plus remarquables sont :

- le process combiné (osmose inverse-CEDI) est très efficace pour l'élimination complète du fer et du manganèse.
- La conductivité (exprimée en  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) est une mesure inverse du degré de déminéralisation. La contribution de chaque ion à la conductivité est proportionnelle à la concentration de l'ion, à sa mobilité et à sa charge absolue. Étant donné que la conductivité électrique est assurée par le flux des ions transporteurs du courant, cette propriété est exploitée pour rendre une solution déminéralisée, et pour que sa conductivité soit moindre. Les valeurs de la conductivité de l'eau à la sortie des modules CEDI ne dépassent pas  $0.06 \mu\text{S}/\text{cm}$  qui est une valeur très satisfaisante.
- Maintenir le pH constant augmente l'efficacité du procédé.
- Haute réduction en  $\text{SiO}_2$
- Haute réduction du TOC

Evidemment, les résultats obtenus ne présentent pas un caractère absolu, bien au contraire ce travail remet en questions de nombreux phénomènes :

- l'influence du voltage, du débit et de la concentration sur les performances du procédé.
- l'effet de la configuration de la cellule et de son épaisseur, sur les performances du procédé, et leurs impacts sur les phénomènes qui influent sur ses propres caractéristiques. Ceux-ci sont impliqués de façons différentes, vis-à-vis de toute modification des paramètres d'entrée, par exemple la polarisation de concentration et la dissociation de l'eau, sans pour autant ignorer l'influence de la nature du sel sur les conditions opératoire.

La production de 150T/j de vapeur d'eau ultrapure permet de produire 20MW/j d'électricité ce qui satisfait largement la consommation énergétique du group CEVITAL.

La déionisation de l'eau pour l'alimentation des turbines a haute pression au sein du groupe CEVITAL a de nombreux avantages tel que :

- La possibilité de recirculation de la vapeur d'eau ultrapure produite après refroidissement dans un cercle fermé en minimisant ainsi les pertes donne une grande efficacité au procédé de la cogénération
- Réductions des consommations d'énergie
- Réductions des émissions de CO<sub>2</sub>
- La production continue de l'électricité



# BIBLIOGRAPHIE

- [1]. R.desjarardins«le traitement des eaux».édition de l'école polytechnique Monreal,(1984) , 12-14.
- [2]. M.Trdat-Henry«chimie des eaux».1ere édition griffon argyle INC,Canada. (1984), 14-16.
- [3]. W. E. Katz. EDI and membranes: practical ways to deduce chemical usage when producing high-purity water. Ultrapure water journal, July/August (1999), 52-55.
- [4]. K. Frederick. A realistic look at RO/DI combination. Ultrapure water journal, July/August (1998) 47-62.
- [5]. Jung-Hoon Song, Kyeong-Ho Yeon, Jaeweon Cho and Seung-Hyeon Moon, Effects of the Operating Parameters on the Reverse Osmosis-Electrodeionization Performance in the Production of High Purity Water, Korean J. Chem. Eng., 22(1), 108-114 (2005).
- [6]. Gesan G., Daufin G., Microfiltration tangentielle de lactosérums doux prétraités : mécanisme de colmatage et conduite opératoire, Cahier scientifique IAA, 1995, 112, 633-640
- [7]. Gésan G., Daufin G, Merin U., Performance of whey crossflow microfiltration during transient and stationary operating conditions, J. Membrane Science, 1995, 104, 271-281
- [8]. Zaidi A., Ultra and nanofiltration in advanced effluent treatment schemes for pollution control in pulp and paper industry, Wat. Sci. Tech., 1992, 25(10), 263-276
- [9]. Alkhatim H.S., Treatment of whey effluents from dairy industries by nanofiltration membranes, Desalination, 1998, 119, 177-183
- [10]. Turpie D.W.F., Steenkamp C.J., Townsend R.B., Industrial application of formed-in place membrane ultrafiltration and automated membrane forming in treatment and recycle of rinse water during the scouring of raw wool, Wat. Sci. Tech., 1992, 25(10), 127-136
- [11]. Y.Tanaka. Ion exchange membranes: Fundamentals and application. Membrane Science and Technology Series, 12, 2007.

- [12]. S. Thate, N. Specogna, G. Eigenberger. Production of high-purity water by continuous electrodeionization: A comparison of different concepts. Ultrapure water Europe conference, Amsterdam, September (1998). And Ultrapure Water Journal, October (1999) 1-12.
- [13]. J. H. Wood, G. C. Ganzi, P. A. Springthorpe. Continuous electrodeionization: module design considerations for the production of high-purity water. Ion exchange conference, England, July 2000.
- [14]. W. R. Walters, D.W. Weiser, and L.J. Marek. Concentration of radioactive aqueous wastes. Industrial and Engineering Chemistry, 47 (1) January (1955) 61-67.
- [16]. S. A. Malik, M. A. Malik, "Ultrapure water for semiconductor industry", Journal of the institution of electrical engineers, Pakistan, 32 (Apr-June 1995) 73-78.
- [17]. K. H. Mayer, M. Burkhart, J .H. Rydzewski, "Hydrostatic pressure and leak testing of polymer piping systems used in high-purity water applications", Ultrapure water journal, May, June (2002), 27-40.
- [18]. D. Sinha, "Process considerations source reduction opportunities for high-purity water in wet cleaning of silicon wafer", Ultrapure water journal September (2000), 55-63.
- [19]. M. Okazaki, M.Uraki, K.Miura, T.Nishida, "Water recycling using sequential membrane treatment in the electronics industry", Desalination, N° 131, (2000), 65-73.
- [20]. J. Wood. Continuous electrodeionisation for power plants. Filtration & Separation, June (2008) 17-39.
- [21]. N. A. Linkov, J. J. Smit, V. M. Linkov, V. D. Grebenyuk. Electroadsorption of Ni<sup>2+</sup> ions in an electrodialysis chamber containing granulated ion-exchange resin. Journal of Applied Electrochemistry, 28 (1998) 1189-1193.

- [22]. Y.S. Dzyazko, Purification of a diluted solution containing nickel using electrodeionization, *Desalination* 198 (2006) 47–88.
- [23]. R. Wen, S. Deng, Y. Zhang. The removal of silicon and boron from ultra-pure water by electrodeionization. *Desalination* 181 (2005) 153-159.
- [24]. I.N. Widiassa , P.D. Sutrisna, I.G. Wenten. Performance of a novel electrodeionization technique during citric acid recovery. *Separation and Purification Technology* **39** (2004) 89–107.
- [25]. J.W. Lee, K.H. Yeon, J.H. Song, S.H. Moon. Characterization of electroregeneration and determination of optimal current density in continuous electrodeionization. *Desalination* 207 (2007) 276–285.
- [26]. B. Hernou, H. Zanapalido, T. Prato, L. Zhany. Removal of weakly ionized species by EDI. *Ultrapure water journal*, December (1999).
- [27]. C.A. Iurash, V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya, V.I. Zabolotsky, E.I. Volodina. Dependence of salt and water ion fluxes through ion-exchange membranes under electrodialysis on the ion-exchange bed composition. *Desalination* 124 (1999) 105-113.
- [28]. Y.Ervan and I.G. Wenten. Study on the influence of applied voltage and feed concentration on the performance of electrodeionization. *J.Sci.Technol* 24 (2002) 955-963
- [29]. J.H. Song, K.H. Yeon, and S.H. Moon. Effect of current density on ionic transport and water dissociation phenomena in a continuous electrodeionization (CEDI). *Journal of Membrane Science* 291 (2007) 165–171.
- [30]. J. Dailly. Ecell promises chemical free future. *Membrane technology* (2000), 12-14.
- [31]. Y. Tanaka. Water dissociation reaction generated in an ion exchange membrane. *Journal of Membrane Science*, 350 (2010) 347-360.

- [32]. I. Rubinshtein, B. Zaltzman, J. Pretz, and C. Linder. Experimental verification of the electroosmotic mechanism of overlimiting conductance through a cation exchange electro dialysis membrane. *Russian Journal of Electrochemistry* 38 (2002) 853-863.
- [33]. L. Antropov. *Electrochimie théorique*. Edition Mir (1979).
- [34]. R. Simons. Electric field effects on proton transfer between ionizable groups and water in ion exchange membranes. *Electrochim Acta* 29 (1984) 151-158.
- [35]. K.E. Bouhidel, M. Rumeau. Comparison of the electro dialytic properties on NiSO<sub>4</sub> and NiCl<sub>2</sub>, Influence of the salt nature in electro dialysis. *Desalination* 132 (2000) 195-197.
- [36]. K. E. Bouhidel, K.Oulmi, "Concentration polarisation in electro dialysis : buffer solutions experimental method", *Desalination* 132 (2000) 199-204.
- [37]. K. E. Bouhidel, S. Benslimane. Ion exchange membrane modification by weak electrolytes and glycine: reduction and elimination of the concentration polarization plateau in electro dialysis. *Desalination* 199 (2006) 67-69.
- [38]. K. Shimizu, A. Tanioka. Effect of interface structure and amino groups on water splitting and rectification effects in bipolar membranes. *Polymer* 38 (1997) 5441-5446.
- [39]. A. Tanioka, K. Shimizu, T. Hosono, R.Eto, T. Osaki. Effect of interfacial state in bipolar membrane on rectification and water splitting. *Colloids and surface: physicochemical and engineering aspects* 159 (1999) 395-404.
- [40]. K. E. Bouhidel, A. Lakehal. The prevention of the concentration polarization and the water dissociation in electrodeionization by an amphoteric salt NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>COO. *Desalination* 200 (2006) 627-628
- [41]. H. Neumeister, R. Flucht, L. Furst, V. D. Nguyen, H. M. Verbeek. Theory and experiments involving an electrodeionization process for high-purity water production. *Ultrapure water journal*, April (2000), 22-26.

[42]. S. Thate, N. Specogna, G. Eigenberger, "Production of high-purity water by continuous electrodeionization with bipolar membrane", Proceeding, euromembrane, (2000), conference, September, 102-103.

[43]. T. Xu and C. Huang. Electrodialysis-Based Separation Technologies: A Critical Review. *AIChE Journal*, Vol. 54, No. 12(2008) 3147-3159.

[44]. E. Dejean, E. Laktionov, J. Sandeaux, R. Sandeaux, G. Pourcelly, and C. Gavach. Electrodeionization with ion-exchange textile for the production of high resistivity water: Influence of the nature of the textile. *Desalination*, 114 (1997)165–173.

[45]. P. Rychen, S. Alonso, H. P. Alt, "High-purity water production with the latest modular electrodeionization technology", *Ultrapure water journal*, May/June (1997), 40-46.

[46]. A. Smara, R. Delimi, E. Chainet and J. Sandeaux, Removal of heavy metals from diluted mixtures by a hybrid ion-exchange/electrodialysis process. *Separation and Purification Technology* 57 (2007) 103–110.

[47]. K. Dermentzis, D. Papadopoulou, A. Christoforidis and A. Dermentzi. A new process for desalination and electrodeionization of water by means of electrostatic shielding zones ionic current sinks. *Journal of Engineering Science and Technology Review*, 2 (1) (2009) 33-42.

[48]. V.I. Fedorenko. Ultrapure water production by continuous electro deionization method: Technology and Economy. *Pharmaceutical Chemistry Journal* 38 (2004) 35-40.

[49]. I. Monzie, L. Muhr, F. Lapique, and G. Grévillet. Mass transfer investigations in electrodeionization processes using the microcolumn technique. *Chemical Engineering Science*, 60 (2005) 1389 – 1399.

[50]. Eurostat, 2003. Combined Heat and Power Plants Statistics in the EU, 2000. ISBN 156263106.

[51]. Tchouate, P.M. et L. Bolle, 2002. Économie d'énergie en trigénération. *International Journal of Thermal Sciences*, vol. 41, pp. 1151-1159.

[52]. WADE, 2003. National Survey of Decentralized Energy in Brazil 2003/02. World Alliance for Decentralized Energy.

[53]. Protection contrôle commande. Guide de la protection (Merlin Gerin, référence: CG0021/1)

# ANNEXES



Liste des tableaux

Tableau: I-1. Les substances existantes dans une eau brute.....	6
Tableau: I-2. Les ions fondamentaux de l'eau .....	7
Tableau: II-1. Pression osmotique de quelques solutions aqueuses en fonction de leur concentration [9] .....	20
Tableau: II-2. Evolution des critères de qualité de l'eau en fonction de la capacité de mémoire [18]. .....	32
Tableau: II-3. Eau purifiée qualité USP « Purified water » [18].....	33
Tableau: II-4. Dépenses annuelles de l'électrodéionisation (EDI) et de l'échange ionique à lit mixte (LM) (mille \$) [58,59].....	52
Tableau: II-5. Dépenses annuelles de l'électrodéionisation (EDI) et de l'échange ionique à lit mixte (LM) (mille \$) [53].....	52
Tableau: III-1. Part de la cogénération dans quelques pays en 2000 .....	54
Tableau: IV-1. Paramètres et normes d'exigences de la qualité de l'eau traitée.....	74
Tableau: IV-2. Caractéristiques d'IONPUR (valeurs max permises) pour la performance réelle .....	74
Tableau: IV-3. débit et pression de l'eau ultrapure .....	75
Tableau: IV-4. Caractéristiques du module type CEDI .....	76
Tableau: V-1. valeurs de pH des eaux de process de Cevital et du puit de forage de Oued Ghir.....	92
Tableau: V-2. Conductivités ioniques des eaux de process de Cevital et du puit de forage ....	93
Tableau: V-3. Duretés totales TH des eaux du process Cevital et du puits de forage .....	94
Tableau: V-4. Duretés calciques THCa des eaux de process de Cevital et du puits de forage	95
Tableau: V-5. TAC des eaux de process de Cevital et du puits de forage .....	96
Tableau: V-6. Concentrations des ions chlorures des eaux de process de Cevital et du puits de forage.....	97
Tableau: V-7. concentrations de silice des eaux de process et de l'eau brute.....	98
Tableau: V-8. Concentrations en chlore libre Cl <sub>2</sub> dans les eaux de process et dans l'eau brute.....	99
Tableau: V-9. Concentrations de Fe des eaux de process et de l'eau brute .....	100
Tableau: V-10. Concentrations de Manganèse Mn dans les eaux du process et dans l'eau brute.....	101

**Liste des figures**

Figure: I.1. la molécule d'eau .....	5
Figure: II-1. Exemple d'installation de production de l'eau ultra-pure appliquée à l'industrie des semi-conducteurs .....	9
Figure: II-2. Exemple d'installation de production de l'eau ultra-pure appliquée à l'industrie des semi-conducteurs .....	10
Figure: II-3. Evolution des principales étapes de purification de l'eau .....	11
Figure: II-4. Principe de la filtration en mode frontal.....	13
Figure: II-5. Principe de la filtration en mode tangentiel.....	14
Figure: II-6. Osmose directe .....	18
Figure: II-7. Osmose inverse .....	19
Figure: II-8. Séparation membranaire : concept de base .....	21
Figure: II-9. Polarisation de concentration. ....	21
Figure: II-10. Principe de la dialyse reinale.....	25
Figure: II-11. Principe de l'électrodialyse[9] .....	26
Figure: II-12. Principe de fonctionnement de l'électrodéionisation [5] .....	28
Figure: II-13. Nombre de publications concernant la technique d'électrodéionisation en fonction des années. ....	31
Figure: II-14. Mécanisme de transfert dans l'électrodéionisation à lit mélangé [34].....	36
Figure: II-15. Forme caractéristique des courbes II-V obtenues dans les systèmes d'électrodéionisation à deux électrodes [5].....	37
Figure: II-16. Forme caractéristique des courbes II-V obtenues dans les systèmes d'électrodéionisation à quatre électrodes et pour différentes composition du lit de déminéralisation [37].....	38
Figure: II-17. Dissociation de l'eau dans l'électrodéionisation à lit mélangé [50].....	41
Figure: II-18. Représentation d'une cellule mince [34].....	42
Figure: II-19. Représentation d'une cellule épaisse (CEDI-LB) [34] .....	45
Figure: II-20. Principe de fonctionnement de l'électrodéionisation à lits séparés [13]....	46
Figure: II-21. Principe de fonctionnement de l'électrodéionisation à membranes bipolaires [53] .....	47
Figure: II-22. Principe de fonctionnement du module d'électrodéionisation en spirale.	48
Figure: II-23. Principe de fonctionnement du module d'électropermutation [56].....	50
Figure: II-24. Principe de fonctionnement d'une cellule de désionisation capacitive....	51

Figure: III-1. Les énergies produites par un Moteur.....	58
Figure: III-2. Schéma de la cogénération dans un moteur à turbine.....	59
Figure: III-3. Schéma d'un cogénérateur de turbine à vapeur .....	61
Figure: III-4. Schéma d'un cogénérateur à cycle combiné.....	62
Figure: IV-1. schéma d'une coupe de cartouche à osmose inverse .....	72
Figure: IV-2. schéma du processus de traitement de l'eau par osmose inverse .....	73
Figure: IV-3. Schéma du Procédé de l'électrodéionisation .....	77
Figure: IV-4. Schéma du Procédé de la cogénération.....	81
Figure: V-1. pH des eaux de process de Cevital et du puit de forage de Oued Ghir .....	92
Figure: V-2. Conductivités ioniques des eaux de process de Cevital et du puit de forage.....	93
Figure: V-3. duretés totales TH des eaux du process Cevital et du puits de forage .....	94
Figure: V-4. duretés calciques THCa des eaux de process de Cevital et du puits de forage.....	95
Figure: V-5. TAC des eaux de process de Cevital et du puits de forage .....	96
Figure: V-6. Concentrations des ions chlorures des eaux de process de Cevital et du puits de forage .....	97
Figure: V-7. concentrations de silice des eaux de process et de l'eau brute.....	98
Figure: V-8. concentrations en chlore libre des eaux de process et de l'eau brute.....	99
Figure: V-9. concentrations en Fe des eaux de process et de l'eau brute.....	100
Figure: V-10. concentrations de Manganèse Mn dans les eaux du process et dans l'eau brute.....	101

**Définitions :****Produits biocide :**

Le mot biocide (éthymologiquement : bio + cide «qui tue la vie» ) désigne une large famille de substances chimiques qui regroupe les pesticides, les anti-parasitaires et les antibiotiques à usages médicaux, vétérinaires, domestiques ou industriels, les désinfectants de l'eau , de l'air, de sols, surfaces de travail, etc.

**Produits séquestrants :**

Les séquestrants, sont, au sens chimique, des ligands qui forment des complexes chimiques avec les ions métalliques, tels que le cuivre, le fer et le nickel, qui servent comme catalyseurs dans l'oxydation des matières grasses. Les séquestrants limitent donc la disponibilité de ces cations.

Les séquestrants sont donc en quelque sorte des agents conservateurs et des antioxydants. Les séquestrants communs sont :

Acide éthylène-diamine-tétraacétique (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>).

Acétate de sodium (CH<sub>3</sub>COONa).

**Degré français:**

Il est encore en usage en France pour exprimer les concentrations des principaux ions d'une eau et correspond à la concentration d'une solution N/5000.

$$1\text{meq.L}^{-1}=5^{\circ}\text{F}$$

**Equivalence en mg.l<sup>-1</sup> du milliéquivalent.l<sup>-1</sup> et du degré français**

Elément	Formule	Masse molaire	Valeur(mg.l <sup>-1</sup> )	
			Pour 1 meq.l <sup>-1</sup>	Pour 1 <sup>o</sup> F
Carbonate de calcium	CaCO <sub>3</sub>	100	50	10
Carbonate de magnésium	MgCO <sub>3</sub>	84	42	8,4
Calcium	Ca <sup>2+</sup>	40	20	4
Magnésium	Mg <sup>2+</sup>	24,3	12,5	2,43
Carbonate	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	60	30	6
Bicarbonate (hydrogénocarbonate)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	61	61	12,2
Chlorure	Cl <sup>-</sup>	35,5	35,5	7,1
hydroxyde	OH <sup>-</sup>	17	17	3,4

**Dureté de l'eau :**

est l'indicateur de la minéralisation due aux ions calcium et magnésium.

La dureté s'exprime en degré français (symbole °f ou °fH) ou degré allemand ( $d^{\circ}H=1,78^{\circ}f$ ) ou en G.H. en allemand pour GesamtHärte) ou ppm de  $CaCO_3$  ( $1^{\circ}f=10ppm$  de  $CaCO_3$ )

**Plage de valeurs du titre hydrotimétrique :**

TH (°f)	0 à 7	7 à 15	15 à 25	25 à 42	supérieur à 42
Eau	très douce	douce	moyennement dure	dure	très dure

**Préparation des solutions pour le laboratoire des eaux**

**Hydroxyde de sodium (NaOH)** à 1N: 40,8g de NaOH à 98% dans 1L d'eau distillée.

**Hydroxyde de sodium (NaOH)** à 0,1N: 4,08g de NaOH à 98% dans 1L d'eau distillée.

**Acide chlorhydrique (HCl)** à 0,1 N : 97,25g de HCl à 37,5% dans 1L d'eau distillée ou 81,72ml de HCl à 35,5 dans 1 L d'eau distillée.

**Acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)** à 0,02 N : 0,5548 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 96%

**Hydroxyde de potassium (KOH)** alcoolique à 1N : 66g de KOH à 85% dans 1L d'alcool.

65,24g de KOH à 86% dans 1L d'alcool.

**EDTA (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)** à 0,02N : 3,7224g EDTA dans 1L d'eau distillée.

**Métabisulfite (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)** anhydre à 1N : 158,11g dans 1L d'eau distillée.

**Nitrate d'argent (AgNO<sub>3</sub>)** 1N : 169g dans 12L d'eau distillée.

**Nitrate d'argent (AgNO<sub>3</sub>)** à 0,02N : 3,3974g dans 1L d'eau distillée.

**Méthyle orange** : 1g dans 100ml d'eau distillée.

**Phénolphtaléine** : 1g dans 100 d'alcool.

**Bleu de bromophénole (BBP)** : 0,2g dans 100 ml d'acétone.

**Noir ériochrome** : 0,4g dans 100 ml d'alcool.

**Chromate de potassium ( $K_2CrO_4$ )** : 10g dans 100 ml d'eau distillée.

**Tampon ammoniacale** : 54g NHCl et 350 ml  $NH_4OH$ .

**Murexide** : 200g de NaCl, 0,25g de murexide et 0,75g de bleu de méthylène.

### **Filtrat**

Phase traversant la membrane lors de la filtration, appelé aussi perméat

### **Perméat**

Phase traversant la membrane lors de la filtration, appelé aussi filtrat

### **Rétentat**

Phase retenue par la membrane lors de la filtration.

### **Pression transmembranaire**

Différence de pression de part et d'autre d'une membrane

### **Convection**

Transfert de solutés au travers d'une membrane poreuse entraînés par le flux de solvant, créé par une différence de pression

### **Diffusion**

Transfert de solutés au travers d'une membrane sous l'effet d'une force motrice telle qu'une différence de concentration, de potentiel chimique ou de potentiel électrique

### **Module**

Ensemble élémentaire d'une installation de séparation par membranes comprenant un ou plusieurs éléments filtrants (membranes) et les éléments nécessaires à leur insertion dans un procédé (carter, cadre, tuyauterie...).

Il existe plusieurs types de modules (plan, tubulaire, fibre creuse, spirale), qui correspondent aux différentes géométries de membranes (planes, tubulaires, fibres creuses)

### **Colmatage**

Le colmatage peut être défini comme la conséquence des phénomènes résultant du passage de la matière à travers la membrane.

Ces phénomènes (colmatage en profondeur par obstruction des pores, phénomènes d'adsorption ou dépôt de matière par convection) entraînent à la fois des variations de perméabilité et de sélectivité.

### **Densité de flux de perméation**

Flux volumique ou massique traversant une membrane, pour 1 m<sup>2</sup> de surface membranaire

**Bâche alimentaire** : Capacité destinée au stockage de l'eau d'alimentation d'une chaudière à vapeur.

**Eau d'appoint** :

Eau neuve introduite dans une installation pour compenser les pertes par soutirage d'eau ou de production de vapeur.

**Eau douce :**

Eau définie comme étant l'opposé, soit d'une eau salée (elle est alors une eau à faible teneur en minéraux dissous), soit d'une eau dure (dans ce cas, elle est une eau à faible teneur en calcium et en magnésium). Ainsi, l'appellation d'eau douce a-t-elle deux acceptions.



## Résumé

Notre objectif et notre souhait à travers cette étude est de mieux connaître les atouts et les limites d'une technique membranaire particulièrement récente dont on n'a pas encore la maîtrise. Il s'agit de l'électrodésionisation (EDI). C'est une électrodialyse où le compartiment dilué est rempli de résines échangeuses d'ions : c'est donc un milieu granulaire conducteur ionique, sous champ électrique, dans lequel percole une solution à déminéraliser. Son principal avantage est la régénération en continu grâce au courant électrique.

Dans la partie suivante, nous allons décrire succinctement le fonctionnement de la cogénération, en nous intéressant particulièrement aux circuits alimentés par de l'eau ultra-pure et aux systèmes de traitement qui leur sont dédiés.

Les analyses sont effectuées sur six échantillons d'eau (l'eau de forage, l'eau filtrée, le perméat et le concentrat d'eau de l'osmose inverse, le perméat et le concentrat d'eau de l'électrodésionisation).

Les paramètres étudiés sont : le pH, la conductivité, TH, TH<sub>Ca</sub>, TA, TAC, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SiO<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, Fe et Mn.