

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique



Université Hassiba Benbouali de CHLEF
Faculté des Sciences & Sciences de l'Ingénieur

Département de génie des procédés

Spécialité: Génie chimique

Option : Génie chimique

MEMOIRE DE MAGISTER

Thème :

**Elaboration d'une membrane de filtration
d'eau à base de polyéthylène basse densité
et de gypse de Bouzgaïa**

Présenté par : M^{elle} NECHAD Amel

Soutenu le 23/02/2009 devant le jury constitué de :

D ^r : ABDI .B	M.C.A. UHB. CHLEF	Président
P ^r : BELHAKEM .M	Professeur. U. MOSTAGANEM	Examinateur
D ^r : KOUADRI MOUSTEFAÏ .S	M.C. A. UHB. CHLEF	Examinatrice
D ^r : DOUANI .M	M.C.B UHB. CHLEF	Examinateur
P ^r : OUAGUED .A	Professeur. UHB. CHLEF	Rapporteur

♣ **CHLEF 2008/2009** ♣

ملخص

الطرق الغشائية تشكل جزءا من التقنيات الجديدة التي يمكن أن تستعمل من أجل معالجة المياه المستعملة و كذا إنتاج ماء صالح للشرب كما أن الطرق الغشائية تفتح إمكانيات جديدة في استغلال الموارد المائية خصوصا المحيطات التي كانت صعبة الاستعمال سابقا لأسباب تقنية أو اقتصادية.

الهدف من دراستنا هو تقييم المنتجات المحلية، لذا ميزنا عشر عينات من جبس منطقة بوزغاية بتخليل كيميائي و حراري بهدف إضافة متعدد الاثيلان ذو الكثافة المنخفضة (م، أ، ك، م) له من أجل تصنيع غشاء يستعمل في ميدان تصفية الماء بسعر اقتصادي أقل ما يمكن.

في الجزء الأول، أعطينا أهم المبادئ الأساسية للتقنيات الغشائية، عرضنا أيضا عموميات حول خصائص الجبس و متعدد الاثيلان ذو الكثافة المنخفضة (م، أ، ك، م) و ميادين استعمالها في الصناعة.

الجزء الثاني يتمثل في دراسة تجريبية للمميزات العامة لجبس منطقة بوزغاية و من ثم تصنيع الأغشية (جبس +م، أ، ك، م) مع التغيير في نسب المادتين الأوليتين و كذا سمك الغشاء. وتطرقنا أيضا إلى دراسة حول التصفية على الغشاء المصنع لبعض المحاليل المحددة مسبقا و عرضنا مختلف النتائج و كذا التفسيرات.

و أخيرا أنهينا عملنا بخاتمة عامة و شاملة للنتائج المحصلة عليها.

مفتاح الكلمات : الجبس، الماء، متعدد الاثيلان ذو الكثافة المنخفض، الغشاء، التصنيع، التصفية، سمك، تدفق.

Résumé

Les Procédés membranaires font partie des nouvelles technologies qui peuvent jouer un rôle important car ils peuvent être utilisés pour le traitement des eaux usées et pour la production de l'eau potable. Les procédés membranaires ouvrent des nouvelles possibilités dans l'exploitation de sources d'eau, notamment les océans, qui étaient difficilement utilisables auparavant pour des raisons techniques ou économiques.

L'objectif de notre étude est la valorisation des produits locaux. Dans ce but, nous avons caractérisé dix échantillons de gypse de la région de Bouzghaïa par analyse chimique et thermique pour le mélange au polyéthylène basse densité dans des proportions bien définies pour élaborer une membrane pour application dans le domaine de la filtration d'eau avec un coût économique le plus faible que possible

Dans la première partie, nous donnons les principales notions de base sur les techniques membranaires, nous exposons aussi des généralités sur les propriétés du gypse et le polyéthylène à basse densité et leurs domaines d'utilisation dans les industries.

La seconde partie fait l'objet d'une étude expérimentale, caractérisation générale du gypse de la région de Bouzghaïa puis l'élaboration de membranes (PEBD + Gypse) en variant dans les pourcentages de ces deux matières premières et dans les épaisseurs de la membrane. On donne par la suite une étude sur la filtration par les membranes élaborées de quelques solutions bien définies. On termine notre travail par une conclusion générale qui résume l'ensemble de nos résultats.

Mots clés: Gypse, Eau, Polyéthylène à basse densité, membrane, Elaboration, Filtration, épaisseur, débit.

Abstract

The membrane processes which belong to new technologies which can play a significant role because these processes can be used for the worn water treatment and the production of drinking water. The membrane processes open new possibilities in the exploitation of sources of water, in particular the oceans, which were not easily usable before for technical or economic reasons.

The objective of our study is the local product beneficiation. To this end, we characterized ten gypsum samples of the area of Bouzgaïa by chemical and thermal analysis at end to add polyethylene to him to low density to work out a membrane for the application in the field of water filtration with the economic cost weakest than possible

In the first part, giving us the principal basic concepts on the membrane techniques, also exposing us general information on the properties of the gypsum and polyethylene to low density and their fields of application in industries.

The second part is the subject of an experimental study of a general characterization of the gypsum of the area of Bouzgaïa then the development of the membranes (PELD+ Gypsum) while varying in the percentages of these two materials and the thicknesses of the membrane then we start also a study of filtration on membrane of some well defined solutions and the results are exposed with their interpretations. Finally we will complete our work by a general conclusion summarize the whole of our results.

Key words: Gypsum, Water, Polyethylene with low density, membrane, Development, Filtration, thickness, flow.

Remerciements

Mes remerciements s'adressent tout d'abord à Monsieur le professeur OUAGUED qui a bien voulu encadrer ce mémoire à l'université HASSIBA BEN BOUALI de CHLEF. Il m'a fait profiter de son expérience.

Ce travail a été réalisé en deux parties, la première au laboratoire de l'Entreprise des Ciments et Dérivés de CHLEF sous la direction de M^f MEKNASSI, le PDG de l'ECDE, M^f CHERIF et M^{elle} BENACEUR responsable de laboratoire. Je tiens à exprimer ici mes remerciements quant à leur disponibilité de tous les instants et pour leurs aides. La deuxième partie a été réalisée aux laboratoires de taxonomie animale et pédologie à la faculté de Biologie et de Sciences de la Terre à l'université HASSIBA BEN BOUALI de CHLEF d'où je tiens à remercier les deux ingénieurs M^{me} BOUDEUR et M^{me} OUCHANE.

Je tiens à remercier aussi le centre des études technologiques des industries et matériaux de construction situé à BOUMERDES pour la disponibilité de ses laboratoires.

Je suis très reconnaissante à M^f ABDI d'avoir accepté de présider ce jury.

Je remercie infiniment M^f BELHAKEM pour l'honneur qu'il fait à ce travail en acceptant de participer au jury.

Je remercie aussi M^{elle} KOUADRI MOUSTEFAI pour sa participation au jury ainsi que pour son comportement fraternel et amical.

Ce travail n'aurait pas été possible sans l'aide irremplaçable de M^f DOUANI quant à sa disponibilité de tout instants même dans les jours de vacances et pour ses nombreux conseils.

Je tiens également à remercier M^f BENDJENNA responsable du laboratoire de l'ENPC pour son aide.

J'exprime ici ma reconnaissance envers mes parents pour m'avoir soutenu durant la poursuite de mes longues études et plus spécifiquement pour la réalisation de ce travail.

Merci à HAMID, MUSTAPHA, KARIMA et le petit SAMIR.

Enfin, mes remerciements à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

Table des matières

ملخص

Résumé

Abstract

Remerciements

Tables des matières

Liste des illustrations graphiques et tableaux

Nomenclature

Introduction générale

5

8

10

11

Partie théorique

Chapitre I : Notions de bases sur les membranes

I.1.Généralités sur les membranes	14
I.1.1.Définition de la membrane	14
I.1.2.Classification des membranes	14
I.1.2.1.Classification d'après le mécanisme de séparation	15
I.1.2.2.Classification d'après la morphologie	15
I.1.2.3.Classification d'après la géométrie des membranes	16
I.1.2.4.Classification d'après la nature chimique	16
I.1.3.Caractéristiques des membranes	17
I.1.3.1.Sélectivité d'une membrane	17
I.1.3.2.Perméabilité d'une membrane	18
I.1.3.3.L'influence de la température sur la perméabilité de la membrane	18
I.1.3.4. Résistance d'une membrane	19
I.2.Applications des membranes à la production de l'eau potable	20
I.2.1.Microfiltration (MF)	20
I.2.2.Ultrafiltration (UF)	21
I.2.3.Nanofiltration (NF)	21
I.2.4.Osmose inverse (OI)	22
I.3.Principes de mise en œuvre des membranes	23
I.3.1. Écoulement frontal	23
I.3.2.Ecoulement tangentiel	25
I.3.3.Mécanisme de transport dans les canaux d'écoulement tangentiel	26
I.3.4.Polarisation de la concentration	26
I.4.Configuration des modules	28
I.4.1.Définition	28
I.4.2.Types de modules	28
I.5.Le colmatage des membranes	29
I.6.Préparation des membranes	30
I.6.1.Inversion de phases induites par un non solvant (COAGULATION)	30
I.6.2.Membranes de microfiltration fabriquées par étirage	32
I.6.3. Membrane de microfiltration par irradiation aux ions lourds suivie d'attaque chimique	33
I.6.4. Membranes d'osmose inverse et de nanofiltration par polymérisation interfaciale des réactifs dissous dans deux milieux peu miscibles	33

Chapitre II : Le PEBD et le Gypse

II.1.Le PEBD	34
II.1.1.Historique	35
II.1.2.Fabrication industrielle	36
II.1.2.1.Procédés actuels, catalyseurs et structure des macromolécules	36
II.1.2.2.Principales caractéristiques du PEBD	37
II.2.Le Gypse	39
II.2.1.Introduction	39
II.2.2.Origine de gypse	39
II.2.3.Principales variétés du gypse	41
II.2.4. Principales caractéristiques du gypse	42
II.2.5.Déshydratation du gypse par la chaleur	43
II.2.6.Les gypses sous-produits de traitements chimiques	45
II.2.6.1.Le phosphogypse	45
II.2.6.2.Le désulfogypse	46
II.2.6.3.Les autres gypses synthétiques	46
II.2.7.Utilisations	47
II.3.Le mélange entre le polymère et le gypse	47

Partie expérimentale**Chapitre III : Caractérisation du gypse de Bouzgaïa**

III.1.Introduction	49
III.1.Prélevement d'un échantillon moyen pour analyses	50
III.1.1.Échantillonnage	50
III.1.2.Préparation de l'échantillon	50
III.2.Analyses chimiques	51
III.2.1. Analyse des impuretés	53
III.2.2.Essais qualitatifs	54
III.3 Analyses Thermiques	56
III.3.1. Analyses Thermiques Différentielle et Gravimétrique	56
III.3.2.Analyse radio-cristallographique et microscopique de gypse de Bouzgaïa	59
III.4.Propriétés physico-mécaniques du gypse	61
III.5. Rôle des oxydes utilisés dans la composition chimique du gypse	63
III.5.1.Oxyde de calcium CaO	63
III.5.2. Oxyde de sodium Na ₂ O	63
III.5.3.Oxyde de potassium K ₂ O	63
III.5.4.Oxyde ferrique anhydre Fe ₂ O ₃	63
III.5.5.Oxyde de magnésium MgO	64
III.5.6.Dioxyde de silicium SiO ₂	64
III.5.7 Alumine	64

Chapitre IV : Elaboration des membranes (PEBD+Gypse)

Introduction	65
IV.1.Mise en forme de la membrane	65

IV.2.Caractérisations physiques de la membrane en fonction du mélange PEBD/Gypse	67
IV.3.Mise au point de l'épaisseur de la membrane sur la filtration	69
IV.4.Etude des débits de filtration d'eau de robinet pour les différentes membranes	70
IV.4.1. Paramètres globaux	70
IV.4.2. Conclusion	74
IV.5.Etude des débits pour les différents pourcentages du PEBD	74
IV.6.Etude des solutions utilisées	76
IV.7.Etude des débits pour les deux solutions	76
IV.8.Etude du pH	78
IV.9. Etude de la conductivité électrique	78
IV.10. Etude de la porosité	79
Conclusion générale	80
Annexe	
Références bibliographiques	

Liste des illustrations graphiques et tableaux

Figure I-1 : Membrane sélective (adaptée d'après Mallevalle et al, 1996)

Figure I-2 : Courbe de rétention typique d'une membrane d'ultrafiltration. (J-P Brun 1989)

Figure I- 3 : Cellule de filtration frontale (D'après Belfort et al. 1994)

Figure I-4 : Écoulement tangentiel

FigureI-5 : Morphologies microscopiques des membranes asymétriques. Le support en dessous est très poreux.

FigureI-6 : Membrane symétrique par inversion de phase

Figure II-1 : La structure de polyéthylène

Figure II-1: L'origine du gypse

Figure II-2: Le gisement du gypse.

Figure II-3 : Principales variétés du gypse.

FigureII- 4 : Variation de la solubilité du gypse en fonction de la température.

Figure III-1 : Carte géologique présente les différents massifs de Bouzghaïa.

Figure III-2: Thermogrammes (ATD-ATG) du gypse du gisement de Bouzghaïa

Figure III-3 : Photos macroscopiques du gypse du gisement de Bouzghaïa

Figure III-4 : Variations de la porosité du gypse de Bouzghaïa pour les différents échantillons

Figure III-5 : Variations de la résistance à la pression du gypse de Bouzghaïa pour les Différents échantillons.

Figure IV-1 : Film membranaire.

Figure IV-2 : Dispositif de filtration frontale sur membrane

Figure IV-3: Montage utilisé permettant la filtration de l'eau sur membrane

Figure IV-4 : Aperçus sur le déroulement de transport des molécules d'eau.

Figure IV-5 : Variations du débit d'eau selon les températures de mise en forme pour les membranes d'épaisseur $e=1,0\text{mm}$.

Figure IV-6 : Variations du débit d'eau selon les températures de mise en forme pour les membranes d'épaisseur $e=1,5\text{mm}$.

Figure IV-7 : Variation de débit d'eau en fonction du %PEBD et la température de mise en forme pour les différentes épaisseurs.

FigureIV-8: Variation des débits de la solution NaCl [10^{-2}M] en fonction du temps à $P=3\text{bars}$.

FigureIV-9: Variation des débits de la solution de saccharose [10^{-2}M] en fonction du temps à $P=3\text{bars}$.

Tableau I- 1: les caractéristiques de chaque procédé.

Tableau II-1 : Caractéristiques principales de PEBD

Tableau II-2 : Fiche technique du PEBD à l'ENPC

Tableau II-3 : Différentes phases de déshydratation du gypse

Tableau III-1 : Exigences technologiques du gypse cru selon la norme ISO 651-67

Tableau III-2 : Teneur des différents oxydes présents :

Tableau III-3 : Dosage quantitative par voie chimique des éléments :

Tableau III-4 : Composition chimique du gypse de gisement du Bouzghaïa

Tableau III-5 : Propriétés physico-mécanique de la matière première de gypse

Tableau IV-1 : caractérisation chimique des membranes.

Tableau IV-2 : Codification des membranes.

Tableau IV-3: les différents débits obtenus par filtration d'eau.

Tableau IV-4: Variation des débits de la solution NaCl [10^{-2} M] en fonction du temps à P=3bars.

Tableau IV-5 : Variation des débits de la solution de saccharose [10^{-2} M] en fonction du temps à P=3bars.

Tableau IV-6 : Variation de pH des solutions avant et après filtration sur membrane.

Tableau IV-7: La conductivité électrique de chacune des solutions.

Tableau IV-8: La porosité de chacune des membranes selon la température de four.

Symbole	Grandeur	Unité de mesure
C_{SP}	Concentration d'un soluté dans le perméat	kg/m ³
C_{SA}	Concentration d'un soluté dans l'alimentation.	kg/m ³
T_R	Taux de rétention (sélectivité)	%
A	Perméabilité d'une membrane	m/ (s.Pa)
J_f	Densité de flux du filtrat	m/s
J_p	Densité de flux du perméat	m/s
Q_{sp}	Débit de perméation	m ³ /s
Q_{sa}	Débit de perméation initial	m ³ /s
ΔP_m	Pression transmembranaire effective	Pa
S	Surface effective de la membrane	m ²
T	Température du fluide	°C
R_m	Résistance d'une membrane	Pa/s/m
n_p	Nombre total de pores de la membrane par unité de surface	(-)
r_p	Rayon d'un pore	m
d_p	diamètre d'un pore	m
C_S	Concentration d'un soluté	kg/m ³
R	Constante universelle de gaz parfaits $R = 8,314 \times 10^3$	kg m ² /(s ² K kg mol)
t	Temps de filtration	s
$PEBD$	Polyéthylène basse densité	(-)
e_m	Epaisseur de la membrane	m
Y	Taux de conversion	(-)

Lettres grecques

Symbole	Grandeur	Unité de mesure
$\Delta\pi$	Pression osmotique	Pa
ε_m	Porosité de la membrane	(-)
μ_f	Viscosité dynamique de fluide	Pa.s
ρ_p	Masse volumique des particules qui forment le gâteau	kg/m ³
L	Longueur moyenne des pores	m
τ	tortuosité	(-)

Introduction générale

L'eau est l'une des ressources les plus importantes de la planète. Par contre, l'alimentation en eau peut être limitée en quantité et/ou en qualité. L'importance de la limitation du point de vue qualitatif est illustrée par le fait que 97 % de l'eau de la Terre est contenue dans des océans avec une teneur de 35 000 mg/l approximativement en sels ce qui limite énormément l'utilisation de cette immense quantité d'eau comme source d'eau potable. Il est en effet très coûteux de produire de l'eau potable à partir d'eau salée. Il y a 2 % de l'eau de la Terre qui se trouvent sous forme de glace et dans les glaciers, tandis que 0,3% se trouvent dans l'atmosphère. Les rivières et les lacs correspondent à seulement 0,1 % de la quantité d'eau totale (Mallevialle et al., 1996). Les nappes d'eau souterraine représentent seulement 0,6 % de l'eau de la Terre. De plus, environ la moitié de l'eau souterraine est localisée à des profondeurs plus grandes que 800m.

Il existe quand même $5 \times 10^{15} \text{ m}^3$ d'eau douce dans des rivières, lacs et nappes phréatiques peu profondes, ces eaux étant très importantes pour les besoins de plus de 6 milliards d'habitants de la planète (Mallevialle et al., 1996). Ces eaux, quand elles ne sont pas trop polluées, peuvent en effet être traitées par des moyens conventionnels pour produire de l'eau potable.

L'édition de février 2002 du journal « Les Dépêches du MATE » informe qu'à Bonn, en décembre 2001, lors d'une des conférences de l'ONU, les responsables de la politique de l'eau de 135 pays ont souligné que la raréfaction des ressources mondiales en eau douce devenait préoccupante: près d'un individu sur six (soit 1,2 milliard de personnes) n'a pas accès à une eau potable sûre et abordable, et près de un sur trois ne disposent pas d'installations sanitaires.

En réalité, l'eau douce et la pluie ne sont pas uniformément distribuées à la surface de la Terre et c'est pour cette raison que plusieurs régions dans le monde font face actuellement à la sécheresse. En plus, l'humanité a pollué et continue de polluer certaines réserves d'eau douce à cause du manque de planification et des pratiques irresponsables contribuant ainsi au déficit global en eau potable (Mallevialle et al, 1996).

L'eau est traitée en différentes étapes:

 **Le pompage:** l'eau est pompée dans le fleuve ou dans la nappe souterraine.

 **Le dégrillage et le tamisage:** cette étape permet d'enlever les plus gros déchets (particules supérieures à 1mm.)

🔧 *La coagulation et la floculation*: des réactifs [sulfates d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$, chlorures ferriques $FeCl_3$...] sont versés dans l'eau afin que les fines particules en suspension s'agglomèrent en gros flocons appelés " flocs " qui produiront des boues.

🔧 *La décantation* : à ce stade, les particules de boues se déposent au fond des bassins de décantation.

🔧 *La désinfection (ozonation)* : l'eau est désinfectée par ajout de (eau de Javel, UV) à l'ozone, à la fois bactéricide et antiseptique.

🔧 *La chloration* : afin de préserver la qualité sanitaire de l'eau durant son passage dans les canalisations, on ajoute environ 0,5g de chlore pour $1m^3$ d'eau.

🔧 *La filtration sur membrane* : une autre filière de traitement d'eau plus simple existe ; elle permet d'éviter les étapes de floculation, décantation, ozonation...

Les procédés membranaires font partie de nouvelles technologies qui peuvent jouer un rôle important par rapport à la situation évoquée ci-dessus. Ces procédés peuvent être utilisés pour le traitement des eaux usées et pour la production de l'eau potable. Les procédés membranaires ouvrent de nouvelles possibilités dans l'exploitation de sources d'eau, notamment les océans, qui étaient difficilement utilisables auparavant pour de raisons techniques ou économiques (Mallevalle et al. 1996).

L'élément le plus important est bien sûr la membrane elle-même. Au sens large, une membrane perméable est une interface se séparant deux milieux, et contrôlant le transport des constituants d'une manière sélective. Elle peut être homogène ou composite, dense ou poreuse, isotrope ou anisotrope, ionique ou neutre ; son épaisseur peut aller d'une centaine de nanomètres à plusieurs millimètres, et le transport peut y avoir lieu par diffusion induit par des gradients de concentration, de pression, de potentiel électrique, ou de température. Le terme *membrane* inclut de ce fait une grande variété de matériaux et de structures. (J-P Brun 1989).

La sélectivité, la perméabilité et la durée de vie sont les trois principaux critères de succès d'une membrane, et les techniques membranaires n'ont pu se développer qu'avec l'apparition de matériaux dotés au plan du transport de performances suffisantes.

Dans notre étude, on a pu choisir comme matières premières pour cette membrane un mélange de gypse de Bouzgaïa et le polyéthylène à basse densité. Pourquoi ces deux matériaux ?

Le gypse existe en masse considérable dans la nature; Il se rencontre à tous les niveaux des ères géologiques depuis le cambrien jusqu'à l'oligocène.

Il est caractérisé par sa solubilité et sa porosité; Il est utilisé dans la fabrication de ciment, plâtres et dans l'agriculture.

Le polyéthylène à basse densité constitue un matériau de choix pour la confection d'une protection personnelle par :

- Ses diverses mises en forme (moulable ; par injection, soudable au chalumeau) ;
- Sa translucidité incolore ;
- Sa souplesse sans plastification ;
- Sa résistance aux agents chimiques et l'eau bouillante ;
- Son aspect inodore;
- Sa non toxicité ;
- Sa perméabilité au-delà de 300°C.

I.1. Généralités sur les membranes

Les procédés à membranes, industrialisés à partir des années soixante, se développent encore à un rythme rapide. Il existe maintenant une grande variété de membranes adaptées à divers procédés de séparation. Cette diversité est à l'origine des applications dans des domaines très différents.

I.1.1. Définition de la membrane

Une membrane peut être définie comme étant une couche mince de matière, permettant l'arrêt ou le passage sélectif de substances dissoutes ou non, sous l'action d'une force motrice de transfert (Figure I-1). Les critères de séparation des particules, des molécules et/ou des ions peuvent être (Audinos et Isoard, 1986) :

- La dimension et la forme;
- La nature chimique;
- L'état physique;
- La charge électrique, etc.

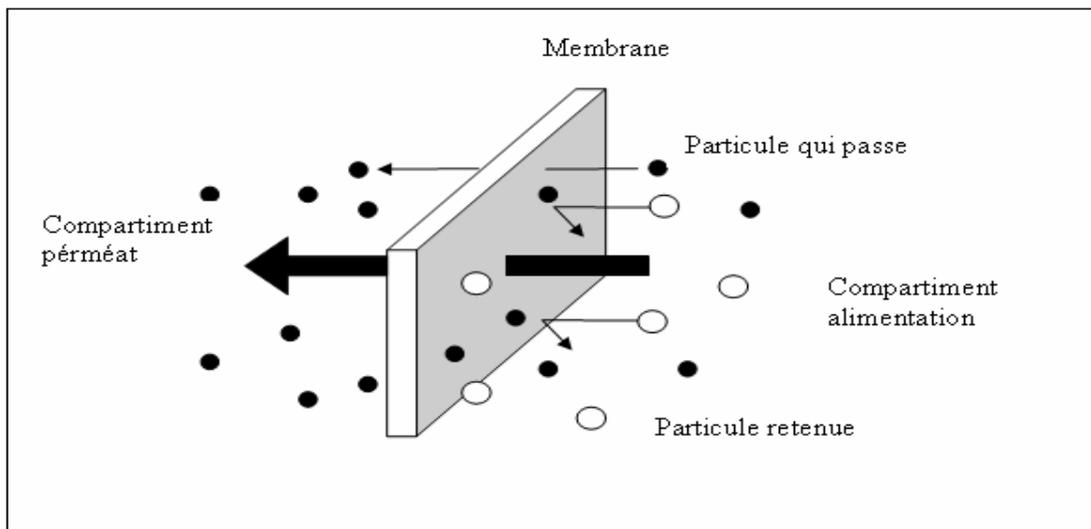


Figure I-1 : Membrane sélective (adapté d'après Mallevalle et al, 1996)

I.1.2. Classification des membranes

Insistons d'abord sur le fait que la comparaison des membranes en vue d'un type de séparation donné repose essentiellement sur la mesure de leurs performances (perméabilité au solvant, sélectivité ou rétention, durée de vie) dans les conditions réelles. On peut cependant estimer qu'une

membrane est plus apte qu'une autre à une séparation, grâce à certains critères tels que la sélectivité, la perméabilité et la durée de vie. (J-P Brun 1989)

I.1.2.1. Classification d'après le mécanisme de séparation

Les mécanismes de séparation dans les membranes sont complexes et encore partiellement compris. Les processus qui jouent un rôle dans la séparation membranaire sont : le tamisage, la friction sur les parois des pores des membranes, la diffusion dans le matériau membranaire ou dans les pores des membranes, les forces de surface répulsives ou attractives, notamment la répulsion électrostatique. La classification la plus répandue des membranes d'après le mécanisme de séparation est la suivante :

- ❖ Membranes poreuses : Les pores peuvent être subdivisés en plusieurs catégories :
 - Microfiltration : un diamètre de pores supérieur à 50 nm;
 - Ultrafiltration : un diamètre de pores compris entre 2 à 50 nm;
 - Nanofiltration : un diamètre de pores inférieur à 2 nm.
- ❖ Membranes non poreuses utilisées dans la perméation de gaz, la pervaporation, l'osmose inverse ; ces membranes peuvent être considérées comme des milieux denses où la diffusion des espèces a lieu dans les volumes libres situés entre les chaînes moléculaires du matériel de la membrane;
- ❖ Membranes échangeuses d'ions ; ces types de membranes considérées comme un type spécial de membranes consistant dans des gels denses ayant une charge positive (échangeuses d'anions) ou négative (échangeuses de cations).

I.1.2.2. Classification d'après la morphologie

Les membranes peuvent être classées en fonction de leur structure :

Membranes à structure symétrique : Ces membranes denses ou poreuses ont la même structure sur toute leur épaisseur (structure isotrope);

Membranes à structure asymétrique : La structure de la membrane varie d'une couche à une autre (membranes anisotropes); on peut distinguer deux sous-types de membranes asymétriques :

- ❖ membranes préparées à partir du même matériau (membrane polymérique préparée par inversion de phase, par exemple);
- ❖ membranes composites : ce sont des membranes constituées principalement de deux couches :

Peau : une couche de très faible épaisseur en contact direct avec l'eau à traiter. Cette couche confère à la membrane sa sélectivité ;

Couche support : une couche plus épaisse, d'une perméabilité beaucoup plus grande, qui supporte la peau et confère à la membrane sa résistance mécanique.

La plupart des membranes commerciales de MF, UF et de NF sont des membranes à structure asymétrique car ce type de structure permet d'avoir des perméabilités plus élevées.

I.1.2.3. Classification d'après la géométrie des membranes

Les membranes peuvent être classées en fonction de la forme sous laquelle elles sont fabriquées :

-Membranes planes;

-Membranes cylindriques :

- Tubulaires ;
- Creuses.

La forme des membranes conditionne la manière dont elles sont assemblées pour fabriquer des modules.

I.1.2.4. Classification d'après la nature chimique

Les membranes sont fabriquées à partir de polymères organiques, de matériaux inorganiques ou mixtes (polymères organiques et inorganiques). Bien qu'il existe des membranes mixtes faites de polymères et de matériaux inorganiques (membranes polymériques avec des zéolites par exemple), (Aptel et Buckley, 1996), la plupart des membranes disponibles commercialement sont faites à partir de polymères organiques.

Les principaux polymères organiques utilisés sont :

- Les dérivés de la cellulose : ces polymères considérés généralement comme très hydrophiles sont peu coûteux et ont une faible tendance à l'adsorption;
- Les polyamides ayant des propriétés thermiques et chimiques supérieures à celles des dérivées de la cellulose (quoique ces polymères sont très sensibles à certains oxydants comme le chlore);
- Les polysulfones (PS) et les polyethersulfone (PES), qui ont une tendance à l'adsorption plus élevée que les membranes ci-dessus, mais avec une meilleure stabilité chimique, mécanique et thermique.

Les membranes inorganiques sont faites de céramique (oxydes de silicium, d'aluminium, de zirconium ou de titane). Ces membranes, par contre, elles sont friables et beaucoup plus coûteuses que les membranes organiques (Aptel et Buckley, 1996).

I.1.3. Caractéristiques des membranes

I.1.3.1. Sélectivité d'une membrane

La sélectivité d'une membrane pour une substance donnée dépend de sa nature et de sa structure, de l'environnement chimique à proximité de la membrane et des propriétés chimiques de la substance à séparer. La sélectivité s'exprime par un taux de rétention T_R (Pontié et al, 2001). défini par :

$$T_R = 1 - \frac{C_{SP}}{C_{SA}} \quad (1)$$

Il y a deux valeurs extrêmes du T_R (valeurs exprimées en pourcentages) :

$T_R = 0\%$ signifie que le soluté n'est pas du tout retenu par la membrane;

$T_R = 100\%$ signifie que le soluté est entièrement retenu par la membrane.

C_{SP} et C_{SA} sont successivement les concentrations d'un soluté dans le perméat et dans l'alimentation.

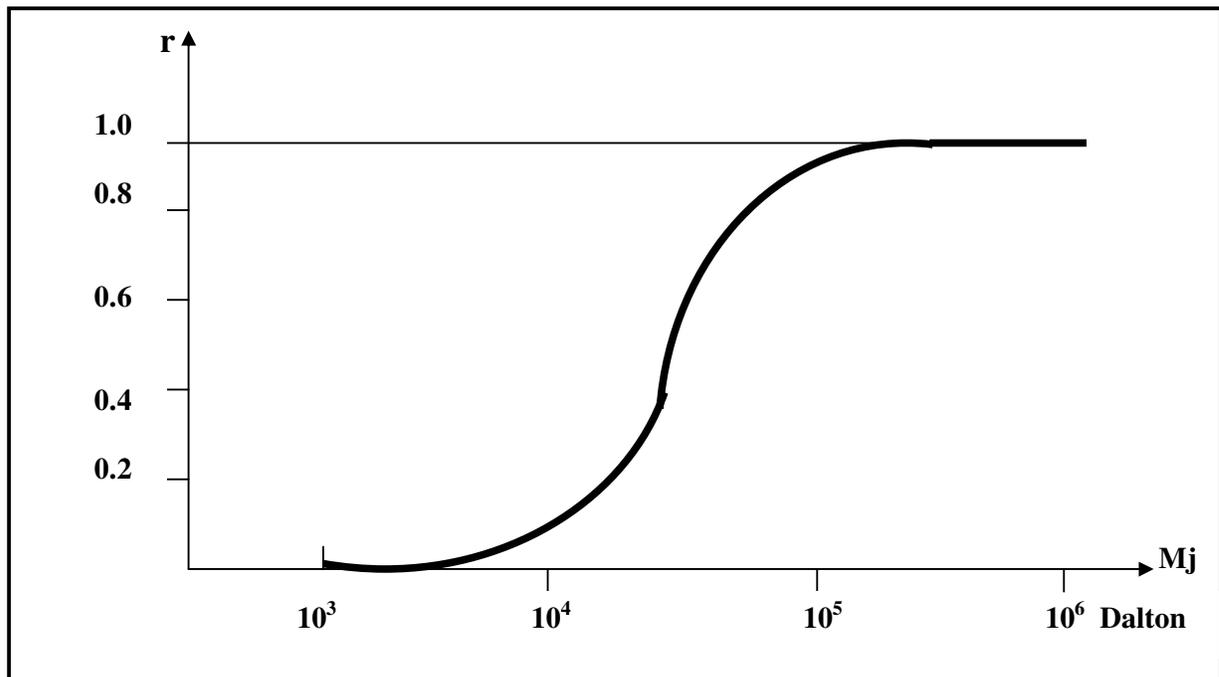


Figure I-2 : Courbe de rétention typique d'une membrane d'ultrafiltration. (J-P Brun 1989)

Une autre caractéristique très utilisée est le seuil de coupure (SC) (Figure I-2). Le SC d'une membrane est la masse molaire du plus petit composé modèle retenu à 95 % par la membrane (Pontié et al, 2001). Donc plus le SC d'une membrane est faible et plus cette membrane peut retenir de petites molécules ou colloïdes. Le SC est mesuré en Da ou kDa (1 Da = 1 g/mole). Le SC est relié principalement à la taille de pores de la membrane, mais aussi à sa charge, à son degré d'hydratation du pH et au pouvoir ionique de la solution à filtrer, de la pression d'opération et le flux de

perméation, l'élasticité et la charge de la membrane. Il existe de grandes différences entre les SC donnés par les compagnies manufacturières de membranes et ceux observés dans la pratique, étant donné que ces compagnies donnent rarement les conditions de la mesure du SC. (Anselme et Jacobs, 1996). Même si le critère du SC reste très relatif, ce paramètre est beaucoup utilisé dans la pratique car il permet de situer au moins grossièrement les membranes entre elles.

En pratique, mieux que le seuil de coupure, c'est la courbe de rétention qui caractérise une membrane. Elle permet de situer le domaine de son application et d'évaluer ses performances face à un problème donné. (J-P Brun 1989)

I.1.3.2. Perméabilité d'une membrane (A)

La perméabilité (A) d'une membrane est une caractéristique intrinsèque de la membrane qui dépend de sa structure. De façon pratique, la perméabilité peut être définie comme étant le rapport entre le flux de perméat (J_p) et la différence de pression transmembranaire effective (ΔP_m) :

$$A = \frac{J_p}{\Delta P_m} \quad (2)$$

La densité de flux de perméat (appelée aussi vitesse de perméation) est un débit de perméation unitaire, c'est-à-dire, le rapport entre le débit volumétrique de perméation (Q_p) et la surface effective de la membrane (S) :

$$J_p = \frac{Q_p}{S} \quad (3)$$

En remplaçant le flux de perméation J_p défini par l'équation 3, dans l'équation 2, on obtient :

$$A = \frac{Q_p}{S \Delta P_m} \quad (4)$$

En pratique, la perméabilité d'une membrane est déterminée comme la pente de la droite J_p en fonction de ΔP_m .

Il faut mentionner qu'il existe des différences significatives de perméabilité entre divers coupons d'une même feuille de membrane à cause des irrégularités de fabrication.

I.1.3.3. L'influence de la température sur la perméabilité de la membrane

Pour le cas des membranes d'UF, il est considéré que la structure de la membrane n'est pas effectuée significativement par les changements de température (à condition bien sûr de rester dans la gamme recommandée par le fabricant). Dans ce cas, la perméabilité de la membrane est considérée comme inversement proportionnelle à la viscosité de l'eau (Cheyran, 1998) :

$$A_{T_1} \mu_{T_2} = A_{T_2} \mu_{T_1} \quad (5)$$

Les variations de la viscosité de l'eau en fonction de la température peuvent être représentées par une fonction polynomiale de troisième degré de la température pour un intervalle de température allant de 25 à 90°C (Metcalf et Eddy, 1991) :

$$\mu = [(-7,299E-9) T^3 + (9,862E-7) T^2 - (5,571E-5) T + 1,777E-3] \quad (6)$$

Par contre, la structure de certaines membranes de NF est sensible à la variation de la température. Dans ce cas, le rapport entre la perméabilité correspondant à une température T et celle correspondant à la température standard (25°C) est généralement donné par la fonction exponentielle suivante (Sharma et al, 2003) :

$$\frac{A_T}{A_{25}} = \exp\left[\frac{1}{298} - \frac{1}{273+T}\right] \quad (7)$$

L'équation ci-dessus inclut l'effet de la température sur la structure de la membrane et sur la viscosité de l'eau.

I.1.3.4. Résistance d'une membrane (R_m)

La résistance hydraulique (R_m) d'une membrane peut être définie comme étant sa résistance à l'écoulement du fluide à filtrer à travers cette membrane. La résistance d'une membrane est l'inverse de sa perméabilité :

$$R_m = \frac{1}{A} = \frac{S\Delta P}{Q_p} \quad (8)$$

Cette relation nous permet de calculer de façon pratique la résistance d'une membrane à partir des mesures de flux de perméation et de la pression transmembranaire.

En supposant que les pores d'une membrane sont cylindriques et rectilignes, la loi de Poiseuille permet d'exprimer la résistance d'une membrane comme :

$$R_m = \frac{8e_m}{n_p \pi r_p^4} \quad (9)$$

Où e_m est l'épaisseur de la couche active de la membrane, n_p est le nombre de pores par unité de surface et r_p est le rayon des pores. Cette équation montre que la résistance de la membrane augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de la membrane et diminue avec sa porosité (Belfort et al., 1994).

La résistance totale de la membrane R_m par unité de surface est donnée aussi par l'équation suivante :

$$R_m = \frac{32e_m}{d_p^2 \cdot \epsilon_m} \quad (10)$$

D'où la porosité sera:

$$\epsilon_m = \frac{32 \times e_m \times n_p}{8L \times d_p^2} \times \pi \times r_p^4$$

Ce qui donne:

$$\epsilon_m = \frac{n_p \times \pi \times e_m \times r_p^2}{L} \quad (11)$$

Et le nombre des pores sera:

$$n_p = \frac{\epsilon_m}{\pi \times \tau \times r_p^2} \quad (12)$$

Où,

ϵ_m représente la porosité (rapport entre le volume total des pores et le volume apparent de la membrane)

τ est la tortuosité des pores (rapport entre la longueur moyenne des pores L et l'épaisseur de la membrane e_m)

I.2. Applications des membranes à la production de l'eau potable

Actuellement, il y a quatre principaux procédés membranaires utilisés pour la production de l'eau potable : on peut citer la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse dans lesquels la force motrice de transport à travers la membrane est un gradient de pression.

I.2.1. Microfiltration (MF)

La microfiltration est le procédé membranaire le plus ancien ; étant utilisé et commercialisé pour la première fois par Sartorius Werke GmbH en Allemagne en 1929. L'utilisation d'un tel procédé a été nécessaire pour assurer une eau potable sûre du point de vue bactériologique dans les villes allemandes bombardées durant la deuxième guerre mondiale (Belfort et al., 1994).

Les membranes de MF utilisées dans le domaine de l'eau potable sont capables de retenir des particules dont la taille est supérieure 0,1 μ m. Ces membranes permettent donc de retenir en bonne partie les particules à l'origine de la turbidité. Ces membranes permettent aussi de retenir les bactéries et les kystes (Belfort et al., 1994) de *Giardia lamblia* (*G. lamblia*) et *Cryptosporidium parvum* (*C. parvum*) qui sont deux micro-organismes de la famille des protozoaires. Ils sont naturellement présents dans les eaux usées et les eaux de surface sous forme de kystes résistants,

dont la taille varie de 3 à 6 μm pour *C. parvum* et de 8 à 12 μm pour *G. lamblia*. Ces protozoaires flagellés possèdent un cycle de vie comprenant plusieurs étapes, passant d'une forme viable, appelée trophozoïte, à leur forme résistante. (www.G:ND\GLS - Memotec4 - Giardia lamblia et Cryptosporidium parvum.htm).

L'utilisation principale de la MF reste la clarification c'est-à-dire l'enlèvement des particules en suspension. La pression d'opération en MF est relativement basse (inférieure à 350 kPa) et les densité de flux de perméat sont élevés (de 10^{-2} à 10^{-4} m/s) (Belfort et al., 1994). La MF peut aussi servir de prétraitement pour la NF et l'OI.

I.2.2. Ultrafiltration (UF)

La taille des pores des membranes d'UF est moins élevée que celles des membranes de MF et plus élevée que celles des membranes de NF quoiqu'il y ait chevauchements entre les domaines de l'UF et ceux de la MF et de la NF (les limites ne sont pas clairement établies). Les SC des membranes d'UF se situent entre 10^3 et 10^5 Da (Figure I-2). La pression d'opération en UF reste assez basse et les flux de perméation sont moins élevés qu'en MF (Anselme et Jacobs, 1996). Les membranes d'UF permettent d'enlever tous types de colloïdes présentant un diamètre compris entre 1 μm à 1 nm. Étant donné la taille des pores des membranes d'UF, qui se situe entre quelques nanomètres et une centaine de nanomètres, certaines membranes d'UF (dans le domaine qui est le plus proche de la NF) sont capables d'enlever aussi les virus. (Jaffrin et al, 1997)

I.2.3. Nanofiltration (NF)

Dans les années quatre-vingt, la NF a gagné beaucoup d'intérêt pour des fins d'adoucissement de l'eau potable. La NF est le deuxième procédé membranaire en importance (Mallevalle et al., 1996). Les membranes de NF sont fabriquées habituellement à partir de polymères. Ces membranes ont des seuils de coupure entre 300 et 10^3 Dalton (Marcil.É., 2003). En plus de permettre un enlèvement des particules et des macromolécules comme en UF, les membranes de NF sont conçues pour assurer un enlèvement poussé des ions multivalents (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Mn^{+2} , Fe^{+2}) ce qui fait de la NF un excellent choix pour le traitement des eaux dures. Une conséquence de la rétention des ions multivalents est une augmentation de la pression osmotique qui peut être significative par rapport à la pression d'opération. La NF permet aussi un enlèvement poussé de la matière organique naturelle (MON) et donc une forte réduction de la concentration en carbone organique total (COT). La couleur, en relation avec le Fer et la MON est très bien enlevée par ce procédé, ce qui en fait un choix intéressant pour les eaux colorées. (Bouchard et al, 2003C)

Les ions monovalents sont retenus partiellement par les membranes de NF, phénomène qui limite l'augmentation de la pression osmotique. La pression d'opération en NF varie de 500 à 1500 kPa (Mallevalle et al., 1996)

I.2.4. Osmose inverse (OI)

Pontié et al, (Pontié et al., 2001) mentionnent que dès 1969, le Dr. Sourirajan présente l'OI comme un procédé industriel « en rupture technologique » avec les traitements de l'eau existants à l'époque, en particulier ceux destinés au dessalement de l'eau de mer. Les mêmes auteurs nous renseignent que Michaels définit le domaine de l'osmose inverse comme celui de la séparation des espèces dont la masse moléculaire est du même ordre de grandeur que celle du solvant (l'eau) (Pontié et al., 2001).

Les membranes d'osmose inverse sont celles qui ont les structures les plus denses de toutes les membranes utilisées actuellement dans le domaine de l'eau potable, avec des SC plus bas que 300 Da. Ces membranes ont la capacité de retenir les ions monovalents, de très faible masse molaire (Na^+ , Cl^-). Par conséquent, les pressions osmotiques, qui sont d'autant plus importante que la taille du soluté est faible, peuvent être très fortes si les concentrations en sels ou en molécules de faible poids moléculaire sont élevées. Cela implique que la pression d'opération, qui doit être plus élevée que la pression osmotique, peut être très élevée comme dans le cas du dessalement de l'eau de mer (5 à 8 MPa). (Boerlage et al, 2000)

La séparation des espèces chimiques est fondée sur leur affinité physico-chimique à la membrane, sur la taille et/ou la charge électrique des molécules ou des espèces ioniques.

L'IUPAC a proposé une classification selon la taille des pores: nanoporeux pour des vides inférieurs à 2 nm, mésoporeux pour des vides compris entre 2 et 50 nm et macroporeux pour des vides supérieurs à 50 nm. (Hermia.J, 1982)

Le tableau I-1 donne les caractéristiques des différents procédés membranaires à gradient de pression.

Tableau I- 1: Caractéristiques de procédés de séparation (réf:Technique de l'ingénieur).

Procédé	Origine de la sélectivité	Force motrice (bar)	Diamètre des pores (µm)	Seuil de coupure (kDa)	Consommation énergétique (kWh/m ³)	Procédés concurrents
Microfiltration MF	Différence de taille entre particules ou molécules à séparer	pression 0,1 à 3	0,1 à 10	-	1-10	Filtration Centrifugation
Ultrafiltration UF	Différence de taille et de charge entre particules ou molécules à séparer	pression 3 à 10	0,01 à 0,1	1 – 300	1-10	Evaporation Distillation Echange d'ions
Nanofiltration NF	Différence de taille et de charge entre particules ou molécules à séparer	pression 10 à 50	~10 ⁻³	0,2 - 1	5-50	Evaporation OI Echange d'ions
Osmose inverse OI	Différence de solubilité et de diffusion à travers la membrane des molécules à séparer	pression 30 à 100	membrane dense	< 0,2	10-200	Evaporation Distillation Echange d'ions

I.3. Principes de mise en œuvre des membranes

L'ultrafiltration et les autres procédés de séparation par membrane, mettant en jeu un gradient de Pression, peuvent être conduits selon deux modes d'écoulement en fonction des contraintes, et notamment de la qualité de l'effluent à traiter, et/ou des objectifs à atteindre : la filtration tangentielle ou la filtration frontale. (Bessiere.Y, 2005)

I.3.1. Écoulement frontal

Ce type de mise en œuvre est souvent utilisé pour des essais à l'échelle de laboratoire, dans des cellules de filtration, ayant un volume de moins de quelques litres (voir FigureI-2). Le principal avantage de cette façon de tester les membranes est sa simplicité (Belfort et al., 1994). En effet, il

n'est pas utile de recirculer la solution à filtrer, et donc il n'y a pas besoin de pompe de recirculation ce qui simplifie énormément le montage expérimental. Une source de pression statique (bonbonne de gaz inerte) peut assurer la force motrice nécessaire à la filtration.

L'écoulement frontal est utilisé à l'échelle industrielle aussi, mais dans une proportion beaucoup moins importante que l'écoulement tangentiel. Les principaux systèmes à membranes qui l'utilisent sont les systèmes à fibres creuses.

En mode frontal, la filtration s'effectue perpendiculairement à la surface de la membrane ; ainsi, toute la matière entrant dans le module de filtration et retenue par la membrane s'accumule à sa surface. De fait, ce mode de fonctionnement implique un état continuellement transitoire et nécessite une mise en oeuvre séquentielle (succession filtrations – actions de nettoyage).

(Bessiere.Y, 2005)

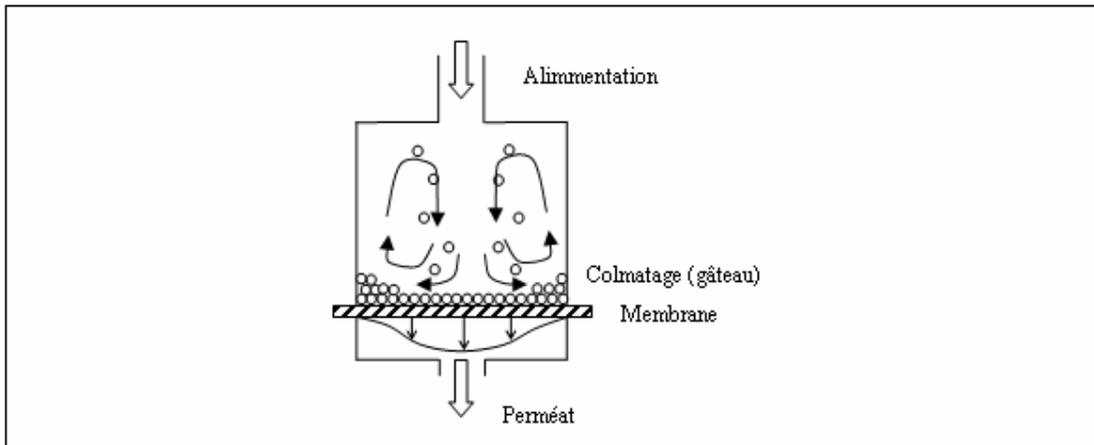


Figure I- 3 : Cellule de filtration frontale (D'après Belfort et al. 1994)

En filtration frontale, le courant à travers la membrane entraîne toutes les espèces dissoutes ou en suspension vers la surface de la membrane. Les espèces retenues par la membrane s'y accumulent très rapidement. En l'absence de courant de balayage tangentiel de la surface de la membrane, l'efficacité des processus de transport qui limite l'accumulation à la surface de la membrane est restreinte. Ceci favorise un colmatage rapide de la membrane. À la Figure I-3 nous pouvons aussi observer, dans une cellule de filtration frontale, les particules retenues qui se déposent à la surface de la membrane. Les flèches indiquent le profil de vitesse, dans la masse du fluide trouvée à la fois sous l'influence du gradient de pression (d'opération) et sous l'influence de divers mécanismes de remise en suspension. (Belfort et al. 1994)

I.3.2. Écoulement tangentiel

Dans ce mode de mise en œuvre, il y a donc nécessairement une entrée (l'alimentation) et deux sorties (le perméat et le courant qui correspond à l'eau qui n'est pas passée à travers la membrane et qui est appelé concentré ou rétentat). Ce mode de mise en œuvre amène aussi à définir des canaux d'écoulement tangentiel comme étant les espaces entre les membranes (ou entre une membrane et une paroi non poreuse) où le courant d'alimentation coule parallèlement à la surface des membranes et se concentre d'amont en aval en substances retenues par les membranes.

Dans ce dernier cas, il faut noter que cela oblige à utiliser des volumes plus grands que dans le cas de l'écoulement frontal (Belfort et al., 1994).

Le principal avantage de l'écoulement tangentiel, par rapport à l'écoulement frontal, est le fait que le mouvement tangentiel de l'alimentation balaie la surface de la membrane. Ce balayage accélère la remise en suspension des particules déposées ou accumulées à proximité de la membrane. Cela accélère aussi le transport des solutés, qui tendent à s'accumuler à la surface de la membrane, vers le cœur de l'écoulement.

Lors des filtrations menées en mode tangentiel ; le fluide circule parallèlement à la membrane entraînant ainsi une coupure qui permet de limiter l'accumulation de matière. (Jaffrin et al, 1997)

Il est possible de définir un débit volumétrique et une vitesse d'écoulement tangentiel. Plus la vitesse d'écoulement tangentiel est élevée, plus les effets mentionnés ci avant (rétro-transport vers le cœur de l'écoulement) sont accentués, et par conséquent, plus le colmatage peut être réduit d'une façon significative. C'est à cause de cela que l'écoulement tangentiel est très répandu dans les applications industrielles.

Remarquons aussi que l'écoulement frontal peut être considéré comme un cas limite de l'écoulement tangentiel, où la vitesse d'écoulement tangentiel tend vers zéro.

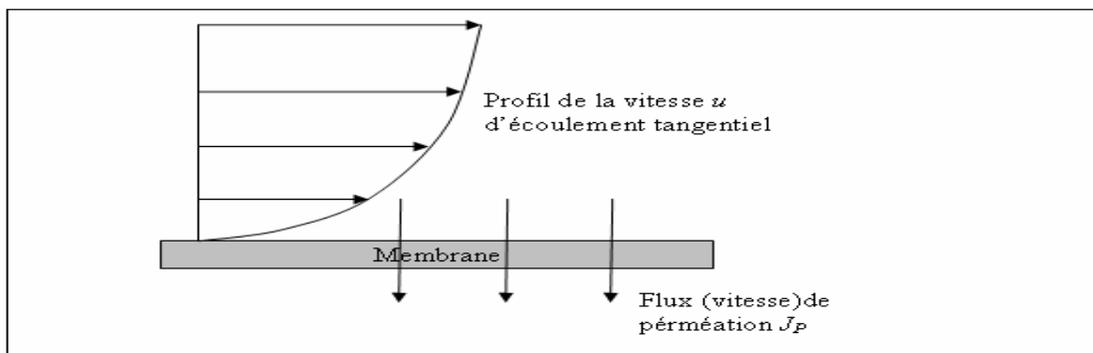


Figure I-4 : Écoulement tangentiel

I.3.3. Mécanisme de transport dans les canaux d'écoulement tangentiel

Lors de la filtration membranaire, une particule est soumise à plusieurs types de forces à proximité de la membrane (Sethi, 1997). Dans tous les cas, il y a une force d'entraînement vers la membrane due au courant convectif c'est-à-dire à la perméation à travers la membrane. Il existe aussi des forces qui tendent à éloigner les particules ou les solutés de la surface de la membrane et donc qui tendent à réduire leur accumulation à la surface de la membrane :

- Force de diffusion Brownienne : phénomène bien connu qui entraîne les colloïdes et les molécules des zones de fortes concentrations vers les zones de faibles concentrations et qui est dû aux chocs aléatoires entre molécules du fluide; la diffusion est d'autant plus forte que le gradient de concentration est fort et que la molécule est petite;
- Force d'inertie pour les plus denses particules (Belfort et al., 1994);
- Force d'entraînement tangentiel à la surface de la membrane qui peut occasionner un « transport en surface » des plus grosses particules qui « glissent » à la surface de la membrane;
- Force de diffusion induite par cisaillement pour les colloïdes : ce type de diffusion est causé par les contacts entre particules. Le résultat est une migration latérale des particules.

L'intensité de ces forces dépend de la taille et de la configuration stoechiométrique des particules ou des solutés. La diffusion Brownienne est prédominante pour les petites molécules tandis que le transport inertiel est prédominant pour les plus grosses particules ($> 30 \mu\text{m}$). La diffusion par cisaillement est importante pour les colloïdes. Ces forces déterminent la vitesse de rétro-transport des particules et de soluté de la surface de la membrane vers le cœur de l'écoulement. Elles déterminent donc la concentration d'équilibre à la surface de la membrane.(Jacangelo et al,2000)

I.3.4. Polarisation de la concentration

La couche de polarisation de la concentration est formée de solutés (cations mono et divalents) et colloïdes accumulés dans la couche limite de concentration située entre la surface de la membrane et la masse du fluide à filtrer (cœur de l'écoulement). Cette couche est l'effet d'un état d'équilibre dynamique qui se forme entre l'écoulement par convection vers la membrane et le rétro -transport dû aux différents processus.(Schippers et al, 1980)

Pour les espèces retenues par la membrane, la concentration à la surface de la membrane est donc plus élevée que dans le cœur de l'écoulement. Plus le flux de perméation est élevé par rapport à la vitesse de rétro-transport vers le cœur de l'écoulement, et plus la concentration à la surface de la

membrane est élevée. Le balayage de la surface de la membrane accélère le rétro-transport et réduit donc la concentration à la surface de la membrane.

La polarisation de la concentration, et donc l'augmentation de la concentration à la surface de la membrane, a plusieurs effets négatifs. Cela réduit le taux de séparation observé. Cela facilite le colmatage des membranes en déplaçant les équilibres d'adsorption vers des conditions plus propices à un plus grand dépôt à la surface des membranes. La présence de la couche de polarisation de la concentration a aussi comme effet d'augmenter le gradient de pression osmotique de part et d'autre de la membrane. La pression osmotique peut être estimée par la relation suivante (Belfort et al, 1994) :

$$\Delta\pi = \frac{C_s RT}{M} \quad (13)$$

La pression osmotique est d'autant plus forte que la masse molaire, M , est faible et que la concentration du soluté, C_s , est élevée.

À concentration égale, les solutés de faible masse molaire comme les sucres simples, les peptides ou l'urée vont exercer des pressions osmotiques beaucoup plus fortes que les solutions colloïdales. Mais dans les eaux douces de surfaces, les concentrations en sels dissous et en molécules de faibles masses molaires sont relativement faibles. L'effet osmotique ne devrait donc pas être très prononcé mais cela reste à vérifier.

La solution à traiter (débit Q_{sa}) se divise au niveau de la membrane en deux courants de concentrations différentes :

- une partie qui passe à travers la membrane ou perméat (débit Q_{sp}) ;
- une partie retenue à la surface de la membrane, appelée concentrat ou rétentat (débit Q_c), et qui contient les molécules ou particules retenues par la membrane.

La fraction de débit du liquide qui traverse la membrane est appelée taux de conversion (Y) de l'opération de séparation :

$$Y = \frac{Q_{sp}}{Q_{sa}} \quad (14)$$

En tenant compte des résistances additionnelles dues à la couche de polarisation (R_p) et à la couche de gel (R_e), la loi de DARCY peut s'écrire :

$$J_f = \frac{1}{R_m + R_e + R_p} \cdot \frac{\Delta P}{\mu_f} \quad (15)$$

Avec :

J_f : densité de flux de filtrat $m^3 \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ ou $m \cdot s^{-1}$

R_m : résistance de la membrane, m^{-1}

R_e : résistance du dépôt (gel), m^{-1}

R_p : résistance de la couche de polarisation, m^{-1}

ΔP : différence de pression hydraulique transmembranaire, Pa

μ_f : Viscosité dynamique du perméat, Pa. s

I.4. Configuration des modules

I.4.1. Définition

Un module est la plus petite unité qui peut être changée dans un système industriel. Il s'agit d'un assemblage de membranes avec une entrée d'alimentation commune et des sorties communes de perméat et de concentrat. Le module comporte des cadres séparateurs ou des drains intercalaires, et généralement des joints de colle pour assembler les membranes et assurer l'étanchéité entre l'alimentation et le perméat. Un module ne comporte ni accessoires ni équipement, tels que dispositifs de mesure, de mise sous pression, de contrôle, etc. (Audinos et Isoard, 1986).

I.4.2. Types de modules

Les différents types de module sont (Aptel et al, 1996) :

- *Modules à plaques* : assemblage de membranes planes et de cadres séparateurs plans ou de plaques, ainsi que de dispositifs d'amenée et d'évacuation des fluides et, éventuellement, d'électrodes. L'épaisseur des canaux d'écoulement tangentiel est située dans la gamme de 0,5 à 3 mm et la compacité du module est de 100 à 400 m^2/m^3 (m^2 de membrane/ m^3 de volume occupé par le module). Ils peuvent être installés en série ou en parallèle;
- *Modules spiralés* : les feuilles de membranes planes et les divers séparateurs et drains intercalaires sont enroulées en spirale autour d'un tube collecteur de perméat. Un module industriel peut avoir un diamètre de 100 mm ou 200 mm et sa longueur habituelle est de 1 m. Ceux-ci sont beaucoup plus compacts que les modules à plaques (700 à 1000 m^2/m^3);
- *Modules tubulaires* : comportent une ou plusieurs membranes de forme tubulaire, en général rectilignes, ayant des diamètres internes entre 6 et 25 mm. Plusieurs tubes individuels peuvent être placés dans un manchon en PCV;

- *Modules à fibres creuses* : ces modules sont constitués de quelques milliers jusqu'à plusieurs millions (Aptel et al, 1996) de membranes tubulaires de très petit diamètre (< 2mm) appelées fibres creuses. La compacité de ces modules varie de 1000 à 10000 m²/m³.

Les modules les plus utilisés actuellement dans le domaine de l'eau potable sont les modules à fibres creuses (UF et MF) et les modules spiralés (NF et OI).

I.5. Le colmatage des membranes

Le colmatage des membranes est le problème le plus aigu des problèmes rencontrés en filtration membranaire des eaux de surface. Ce sujet a fait l'objet de nombreux travaux de recherche portant sur la modélisation du colmatage (Jaffrin et al., 1997; Wiesner et Chellam, 1992), sur les indicateurs de colmatage (Schippers et Verdouws, 1980, Boerlage et al., 2000, 2002, 2003A et B) ou sur les mécanismes de colmatage (Belfort et al., 1994).

Le colmatage découle de l'accumulation de matière à la surface des membranes. Quand un système membranaire fonctionne à pression transmembranaire constante, la conséquence la plus problématique du colmatage est une diminution, parfois extrêmement accentuée, du flux du perméat. D'autres conséquences directes ou indirectes du colmatage sont une diminution de la vie active des membranes, des lavages plus fréquents, et donc des consommations de produits chimiques plus importantes et la gestion/disposition des eaux usées, et des dépenses supplémentaires d'énergie pour compenser la baisse de perméabilité des membranes causée par le colmatage. (Bessiere.Y,2005)

Le produit du colmatage (gâteau) équivaut à une résistance supplémentaire à l'écoulement à travers la membrane. Le colmatage peut aussi influencer le pouvoir de séparation d'une membrane en agissant, par exemple, comme une deuxième membrane qui se superpose à la membrane originale.

L'accumulation de matière peut se faire à la surface d'une membrane, les particules peuvent bloquer ses pores, et, dans le cas d'une membrane ayant des pores suffisamment grands par rapport aux substances présentes dans l'eau à traiter, il peut y avoir une adsorption et/ou dépôt de substances colmatantes sur la paroi interne de pores. Dans les modèles de colmatage proposés par plusieurs auteurs, de façon générale, les chercheurs considèrent qu'il y a d'abord un blocage/obstruction de pores, suivi par la croissance d'un gâteau à la surface de la membrane. Ce gâteau se caractérise par une porosité propre, par une résistance spécifique opposée à l'écoulement à travers la membrane, une cohésion, une densité spécifique, et une granulométrie plus ou moins homogène. (Thorsen.T, 1999)

En effet, un très large spectre d'espèces peuvent contribuer au colmatage, comme des macromolécules organiques, des substances organiques et inorganiques dissoutes, des particules colloïdales, des particules en suspension et des microorganismes.

La partie du colmatage qui peut être enlevée par lavage est appelée « colmatage réversible ». Le colmatage qui correspond à la perte « définitive » d'une partie de la perméabilité est généralement appelé « colmatage irréversible ». A priori, ce type de colmatage est essentiellement dû à une forte adsorption de substances qui ont une grande affinité pour la membrane. À noter que le caractère réversible du colmatage est très relatif aux moyens qui sont mis en œuvre pour laver les membranes. Parmi les substances organiques colmatantes lors de la filtration membranaire des eaux de surface, un intérêt particulier est porté à la matière organique naturelle en particulier aux substances humiques constituées de macromolécules qui possèdent un noyau hydrophobe et des groupements anioniques (Hong.S et Elimelech.M,1997).

I.6.Préparation des membranes

Principe de formation des membranes à pores : Pour rendre une solution de polymère instable, il faut former une phase prépondérante riche en polymère (la matrice) et une phase dispersée sous forme de nodules riche en solvant. Jusqu'à ce que la matrice le permette, c'est-à-dire avant la vitrification, les nodules peuvent croître et coalescer. Après vitrification, la structure est figée. On obtient alors suivant les cas une membrane isotropique ou non, poreuse, macro-pores..., avec une taille de pores, une porosité, une morphologie différente.

I.6.1.Inversion de phases induites par un non solvant (COAGULATION)

Cette technique comporte 3 étapes principales :

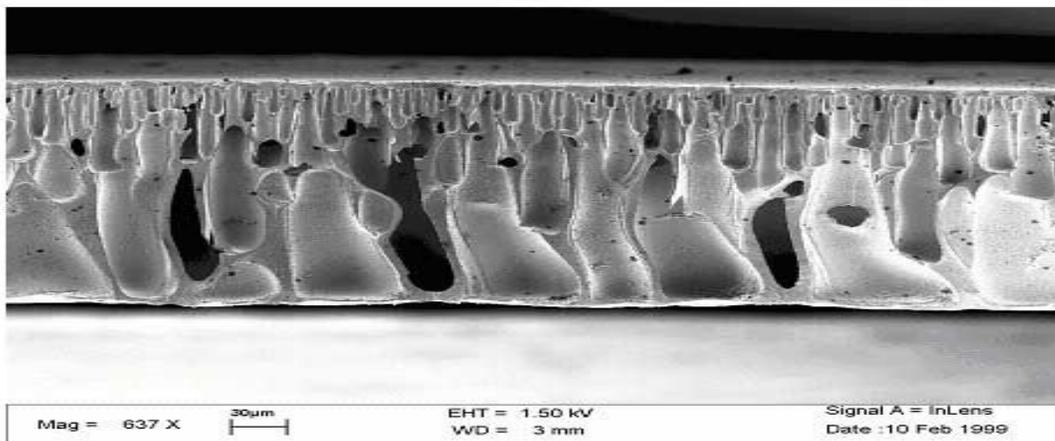
1. Dissolution d'un polymère filmogène dans un milieu solvant pouvant comporter plusieurs composés, pour former un collodion visqueux contenant 5-40% du polymère.
2. Coulée du collodion en un film plan sur support ou en proto-fibre creuse
3. Le film liquide est coagulé dans un liquide non-solvant, qui est généralement un milieu aqueux, avec ou sans étape d'évaporation partielle du milieu solvant avant coagulation.

Les étapes 2, 3, et éventuellement l'étape intermédiaire d'évaporation, sont réalisées sur le banc de coulée (ou de filage) en une seule fois.

Mécanisme de formation : La diffusion de liquides aboutissent à la formation d'un système ternaire : polymère, solvant et non solvant. Il est courant d'utiliser un diagramme de phase ternaire pour représenter l'état d'équilibre dans un tel système. Ce diagramme est

schématiquement représenté en Figure I.6 Dans ce dernier, la courbe binodale représente les compositions d'équilibre séparant l'état monophasique de l'état biphasique. La courbe spinodale sépare, quant à elle, la région métastable de la région instable. La région dans laquelle a lieu la séparation de phase se situe entre les courbes binodale et spinodale. Le domaine ombré regroupe les compositions pour lesquelles la vitrification peut avoir lieu. (Amir Tharajah et al,1990)

Ainsi, lorsque la courbe binodale est atteinte la solution de polymère se divise en deux phases liquides l'une riche en polymère l'autre pauvre en polymère. Pendant la formation de la membrane, la composition de la phase riche continue d'augmenter jusqu'à ce qu'elle atteigne la région de vitrification. Cette phase est à l'origine de la matrice qui contient des pores ou cellules issus de la phase pauvre en polymère. L'asymétrie de structure est due à la différence en temps de croissance de cette phase pauvre.



FigureI-5 : Morphologies microscopiques des membranes asymétriques. Le support en dessous est très poreux.

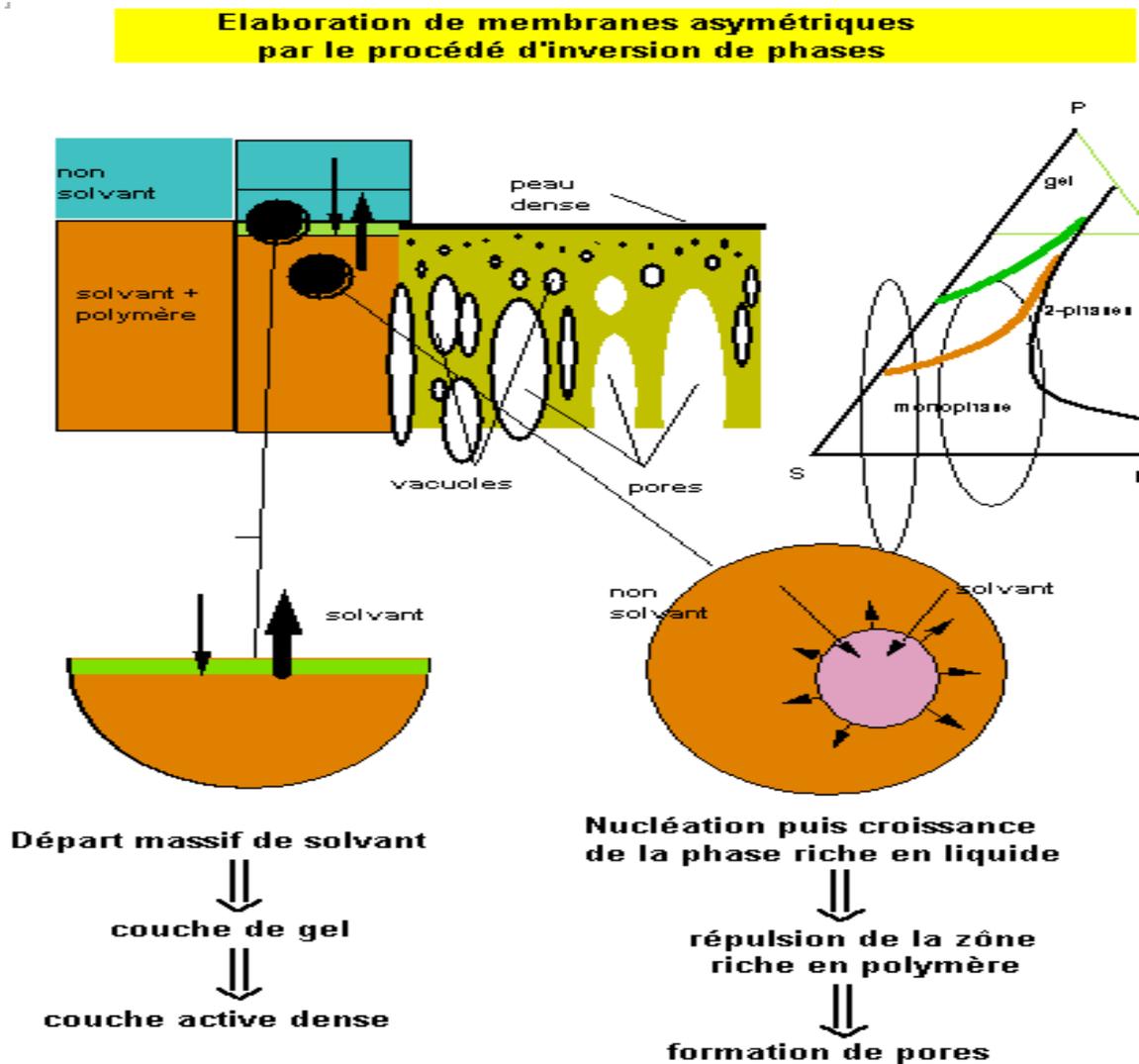


Figure I-6 : membrane symétrique par inversion de phase

I.6.2. Membranes de microfiltration fabriquées par étirage

Dans cette technique, on fabrique d'abord un produit intermédiaire, qui est un film plus épais ou une fibre plus grosse, par extrusion d'une formulation de polymère fondu (contenant, outre le polymère, un antioxydant et éventuellement des tensio-actifs, de fines particules...). L'étirage de la pré-forme à chaud (mais à une température inférieure à la température de fusion) conduit à des microfissures entre zones cristallines. Les parties entre fissures constituent donc les pores : on obtient une structure avec des lamelles dans un sens et des filaments fins dans le sens perpendiculaire. Les pores n'ont plus une forme ronde mais une forme allongée. (Belfort et al, 1994)

I.6.3. Membrane de microfiltration par irradiation aux ions lourds suivie d'attaque chimique

Un film dense est soumis à l'irradiation aux gaz d'ions lourds (par exemple ions d'Argon) dans un accélérateur de particules. Ces particules traversent le film et génèrent des bouts de chaînes de polymères endommagés sur son chemin. La densité finale de pores dépend du temps d'irradiation et de la densité des particules générées par l'accélérateur. On procède dans une deuxième étape à une attaque chimique qui élargit les pistes de polymère endommagé en pores ; le diamètre de pores est donc déterminé par les conditions de l'attaque chimique. On obtient à la fin de l'attaque des pores capillaires droits à section circulaire qui traversent le film. Les films en polycarbonates ou en polyesters linéaires conviennent à la fabrication de membranes microporeuses par cette technique à cause de leur résistance mécanique et la possibilité de réaliser des attaques contrôlées par des solutions aqueuses. (Cheryan.M,1998)

I.6.4. Membranes d'osmose inverse et de nanofiltration par polymérisation interfaciale des réactifs dissous dans deux milieux peu miscibles

Dans cette technique, l'un des réactifs de polymérisation (polycondensation) est dissous dans l'eau et l'autre dans un solvant organique non miscible à l'eau (hydrocarbures). On imprègne le support avec l'une des solutions (la solution aqueuse par exemple) et le met au contact avec l'autre phase. La réaction démarre à l'interface, du côté de la phase aqueuse ou de la phase organique selon la solubilité relative des réactifs dans les deux phases. (Wiesner et al,1992)

On introduit souvent dans l'une des phases un réactif plurifonctionnel afin d'obtenir une couche de polymère réticulé plus résistante mécaniquement. Eventuellement, un traitement thermique termine la réaction et stabilise chimiquement la membrane. Le réactif soluble dans l'eau est souvent de type polyamine, et celui qui est soluble dans le solvant organique est de type di- ou tri-chlorure d'acide organique. La très faible épaisseur de la couche active fabriquée selon cette technique confère à la membrane composite une grande perméabilité globale. (<http://vietsciences.free.fr/giaokhoa/chemistry/polimere/membrance.htm>)

II. 1.LE PEBD

Les polymères, appelés communément "matières plastiques", sont indissociables de notre environnement et de notre vie pratique. Ils se sont imposés dans tous les domaines de nos activités: des objets les plus banals jusqu'à des applications techniques sophistiquées, en passant par leur utilisation dans les produits d'hygiène ou alimentaires.

Le plus souvent synthétiques, quelquefois naturels, ils doivent cet essor à leurs larges gammes de caractéristiques, (durs, mous ou élastiques, transparents ou opaques, isolants et quelquefois conducteurs, plus ou moins résistants aux conditions agressives de leur usage, toujours légers).

C'est la nature particulière de leurs molécules en forme de chaîne, ainsi que la variété des modes d'assemblage qu'elles adoptent, qui sont à l'origine de cette diversité. (L'Actualité Chimique, 1982)

Le Polyéthylène est l'un des polymères les plus simples et les moins chers. C'est un plastique. Son nom vient du fait qu'il est le polymère obtenu par la polymérisation des monomères d'éthylène ($CH_2 = CH_2$) en une structure complexe de formule générique : $-(CH_2 - CH_2)_n -$

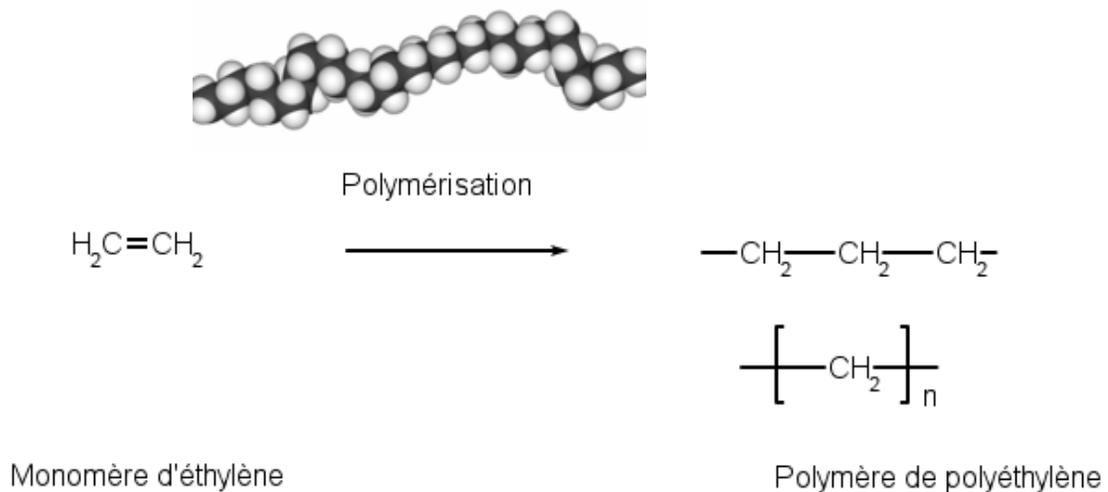


Figure II-1 : La structure de polyéthylène

Le polyéthylène est translucide, facile à manier et résistant au froid. Le polyéthylène est thermoplastique.

Cette matière plastique représente à elle seule environ un tiers de la production totale des matières synthétiques et constitue la moitié des emballages plastiques. Plusieurs millions de tonnes de polyéthylène sont produites chaque année car c'est un matériau extrêmement polyvalent et important sur le plan économique et écologique. Grâce à sa structure chimique simple, le polyéthylène prime sur la plupart des autres matériaux car il peut être réutilisé. Au cours de ces dernières années, le recyclage des produits usés en PE a pris de plus en plus d'importance : 50% du PE constituant les sacs poubelle est recyclé. Il existe différents polyéthylènes classés en fonction de leur densité. Celle-ci dépend du nombre et de la longueur des ramifications présentes dans le matériau. (Documents Shell chimie, 1994)

II.1.1. Historique

Le **polyéthylène basse densité** a été inventé en 1933 par E.W. Fawcett et R.O. Gibson. Le polyéthylène haute densité est synthétisé en 1953 par le chimiste allemand Karl Ziegler. Le polyéthylène à basse densité linéaire a été inventé en 1970.

Le PEBD est considéré comme un matériau "modèle" pour une étude fondamentale. L'étude mécanique statique se fait à l'aide d'une machine de traction. Elle nous permet de tirer plusieurs grandeurs physiques importantes.

On distingue deux familles qui se définissent en fonction de leur masse volumique :

- polyéthylènes basse densité ou PEBD (en anglais LDPE: *low density polyethylene*)

$$0,86 \text{ g/cm}^3 < \rho < 0,94 \text{ g/cm}^3.$$

- polyéthylènes haute densité ou PEHD (en anglais HDPE : *high density polyethylene*) :

$$0,95 \text{ g/cm}^3 < \rho < 0,97 \text{ g/cm}^3.$$

Le PEBD est plus ramifié que le PEHD, ce qui signifie que les chaînes ne s'assemblent pas bien entre elles. Les forces intermoléculaires de type force de Van der Waals sont donc plus faibles. Il en résulte une plus faible densité, une plus grande malléabilité et une biodégradabilité plus rapide

Il est utilisé dans les domaines les plus divers. Sa densité est inférieure à celle de l'eau. Il présente une bonne résistance chimique, il est chimiquement neutre pour les denrées alimentaires. Il est transparent et peut être facilement transformé car il se prête très bien au soudage. Sa durée de vie est très longue à cause de sa grande stabilité mais il se recycle bien. Sa perméabilité relative est de 2,25. (Perrin et Scharff 1980)

II.1.2.Fabrication industrielle

II.1.2.1.Procédés actuels, catalyseurs et structure des macromolécules

Le PE-BD (ou PE-BDR pour polyéthylène à basse densité radicalaire) est obtenu par polymérisation radicalaire, à haute pression, de l'éthylène. Deux procédés sont utilisés :

- En autoclave (son volume peut dépasser 1000 l), à 100 et 350 MPa et entre 150 et 300°C. Le taux de conversion est de 15 à 20 %.
- Tubulaire : dans un tube de 30 à 60 mm de diamètre et jusqu'à 1,5 m de long, sous 200 à 350 MPa. Le taux de conversion est d'environ 25 %.

La réaction est exothermique (- 3 370 J/g de polymères). Les amorceurs de polymérisation sont des peroxydes et peresters organiques ou le dioxygène. Le milieu réactionnel est constitué d'une solution de polymère et de monomère qui comprend aussi les agents de transfert (hydrocarbures saturés), les amorceurs et leurs solvants et éventuellement les comonomères. Les macromolécules obtenues ne sont pas parfaitement linéaires et elles comprennent des branchements courts et des branchements longs ainsi que des insaturations. Leur masse moléculaire va de 10 000 à 30 000 g/mol (de 300 à 1000 unités monomériques). En 1992 dans le monde, le PE-BD a été produit pour 51 % avec le procédé autoclave et pour 49 % avec le procédé tubulaire. Les capacités des unités de production atteignent 180 000 t/an. (Chem. Matters, october 1991).

Le PE-HD est obtenu par polymérisation cationique catalysée de l'éthylène. On utilise principalement les catalyseurs Ziegler-Natta et les catalyseurs au chrome (Phillips). Les catalyseurs "Ziegler-Natta" sont constitués d'un composé halogéné, d'un métal de transition des groupes 4 ou 5 (titane, vanadium...) et d'un composé alkylé d'un métal (béryllium, magnésium, zinc, aluminium...). Par exemple $TiCl_4$ et $Al(C_2H_5)_3$. Leur productivité est supérieure à 30 kg de polymère par g de catalyseur. Ils sont généralement déposés sur des supports solides cristallins (alumine, silice...). Les catalyseurs "Phillips" sont des dépôts supportés d'oxyde de chrome, réduits et activés à haute température (400 à 800°C). En 1992, la production a été réalisée à 53 % en suspension, 37 % en phase gaz et 10 % en solution.

Souvent les catalyseurs du type Ziegler-Natta doivent être séparés après réaction.

Le procédé Unipol (Union Carbide) mis en application pour la première fois au Texas à Seadrift en 1968, résout ce problème et peut être utilisé pour plusieurs types de PE. Le principe en est relativement simple; la réaction a lieu dans un réacteur de plusieurs mètres de diamètre et plusieurs dizaines de mètres de haut. Ce procédé n'utilise pas de solvant (pollution réduite) et la réaction se fait sur un "lit fluidisé" qui est produit par un courant gazeux qui

maintient les diverses particules (catalyseur, polyéthylène en formation autour de ces grains de catalyseurs...) en suspension. Ceci peut représenter jusqu'à une masse de 25 tonnes de matière. Le polymère est extrait de la colonne en continu sous forme de poudre et transformé en granulés par extrusion. Le procédé est souple et peut s'appliquer à d'autres catalyseurs ce qui permet d'accéder à différents types de PE. De nombreux groupes ont, à la suite d'Union Carbide, développé des procédés semblables à lit fluidisé en phase gazeuse. (Documents Shell Chimie, 1994)

II.1.2.2. Principales Caractéristiques du PEBD

Les principales caractéristiques du PEBD sont données dans les tableaux suivants :

Tableau II-1 : Caractéristiques principales de PEBD ([www.Goodfellow- Polyéthylène - basse densité.htm](http://www.Goodfellow-Polyéthylène-basse-densité.htm))

Caractéristiques mécaniques

Dureté - Rockwell	D41-46 - Shore
Elongation à la rupture (%)	400
Module de tension (GPa)	0,1-0,3
Résistance aux chocs - IZOD (J m^{-1})	>1000
Résistance à la traction (MPa)	5-25

Caractéristiques physiques

Absorption d'eau - sur 24 heures (%)	<0,015
Masse volumique (g cm^{-3})	0,92
Indice de réfraction	1,51
Indice limite d'oxygène (%)	17
Résistance aux ultra-violets	Mauvaise
Résistance à la radiation	Passable

Caractéristiques thermiques

Chaleur spécifique ($\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}$)	1900-2300
Coefficient d'expansion thermique($\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)	100-200
Conductivité thermique à 23C ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)	0,33
Temp.de déflexion à la chaleur-0,45MPa (°C)	50
Temp. de déflexion à la chaleur -1,8MPa (°C)	35
Temp. maximale d'exploitation (°C)	500
Temp. minimale d'exploitation (°C)	-60

Caractéristiques électriques

Constantes diélectriques à 1 MHz	2,2-2,35
Facteur de dissipation à 1 MHz	$1-10 \times 10^{-4}$
Résistance diélectrique (kV mm ⁻¹)	27
Résistivité de surface (Ohm/cm ²)	10^{13}
Résistivité volumique (Ohmcm)	$10^{15}-10^{18}$

Résistances chimiques

Acides - concentrés	Bonne-Passable
Acides - dilués	Bonne
Alcalins	Bonne
Alcools	Bonne
Cétones	Bonne-Passable
Graisses et huiles	Bonne-Passable
Halogènes	Passable-Mauvaise
Hydro-carbones halogènes	Passable-Mauvaise
Hydrocarbures aromatiques	Passable-Mauvaise

Utilisation:	thermoplastiques, fibres
Monomère:	éthylène
Polymérisation:	polymérisation par radical libre, polymérisation Ziegler-Natta, polymérisation par catalyse avec un metallocène
Morphologie:	forte cristallinité (linéaire), très amorphe (ramifié)
température de fusion:	137 °C
température de transition vitreuse:	-30 °C

La fiche technique du PEBD de l'ENPC (Usine de plastique, unité 05.Chlef) est donnée dans le tableau suivant :

Tableau II-2 : Fiche technique du PEBD à l'ENPC.

- Application de dispositifs (tubes et reliés)
- Extrusion de film de polyéthylène de basse densité (PEBD)
- Peliets - Bâtiment& ...

- Haute résistance d'impact - film agricole
- Bonne rugosité - emballage résistant

Propriétés d'exécution	Méthodes	Unité	valeur
-Densité (23C°)	ISO 1183	g/cm ²	0.922
- Débit (190 / 2.16)	ISO 1133	g/l. s	0.31
- Effort au rendement	ISO 527	MPa	11

Propriétés du film

-Résistance à la traction maximum	ISO 527	kg/cm ²	120-140
Élongation maximum	ISO 527	%	650-710
Impact de baisse de dard	ASTM D 1709	g	340

TRAITEMENT : Les épaisseur de film recommandée : 60- 200 μ m.

II.2. LE GYPSE

II.2.1.Introduction

Le gypse est un retardateur de prise mais il est difficile de savoir exactement quand et comment cette propriété du gypse a été découverte; mais selon certaines hypothèses, elle a été découverte accidentellement par un ouvrier qui a mélangé un mortier de ciment dans un contenant mal lavé, utilisé auparavant pour mélanger du plâtre de Paris. (Bonneau. O,2001)

II.2.2.Origine et propriétés du gypse

Le gypse existe en masse considérable dans la nature. Il constitue la principale matière première pour la fabrication du plâtre. Il est aussi utilisé dans l'industrie du ciment comme retardateur de prise.

Le gypse est une roche sédimentaire, dissoute à l'origine dans l'eau de mer (FigureII-1). Il est souvent associé à des marnes et à de l'anhydrite. Sous l'influence d'un climat chaud et sec, les lagunes marines sursaturées se sont évaporées, déposant le gypse.

Le gypse se rencontre à tous les niveaux des ères géologiques, mais les gisements les plus importants appartiennent aux ères secondaire et tertiaire. (Bonneau. O,2001)

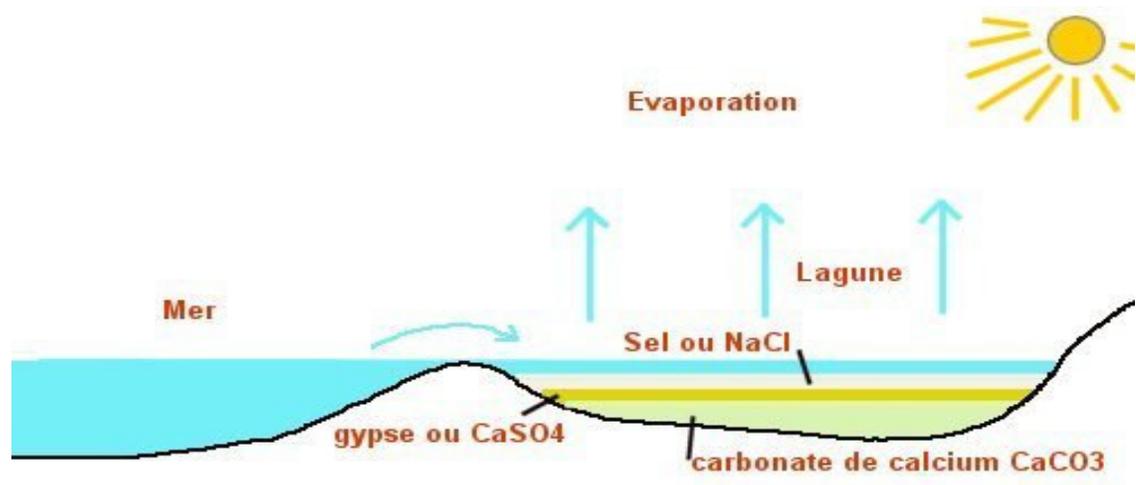


Figure II-1: L'origine du gypse (Bonneau, O.2004)



Figure II-2: Le gisement du gypse

II.2.3.Principales variétés du gypse



Brut

Broyé



Gypse fibreux



Rose de sable



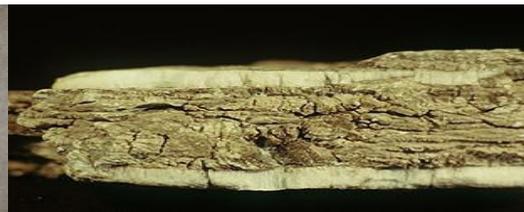
Gypse pied d'alouette



Gypse saccharoïde



Gypse « fer de lance »



L'anhydrite

Figure II-3 : Principales variétés du gypse.

- *Le gypse "fer de lance"*:
Plaques souvent transparentes et incolores présentant la propriété de se laisser cliver parallèlement à la surface en minces lamelles qui ont l'éclat du verre ou le brillant de la nacre.

- *Le gypse lamellaire:*

Gros cristaux incohérents, souvent enchevêtrés qui se divisent dans le sens du clivage en de petites exfoliations.

- *Le gypse fibreux:*

Longues fibres cristallines qui présentent l'aspect de la laine de verre fortement comprimée.

- *La rose des sables*
- *La pierre d'albâtre:*

Encore appelée albâtrite ou faux albâtre qui a l'aspect du marbre

- *Le gypse pied d'alouette.*
- *La gypsite ou terre de gypse:*

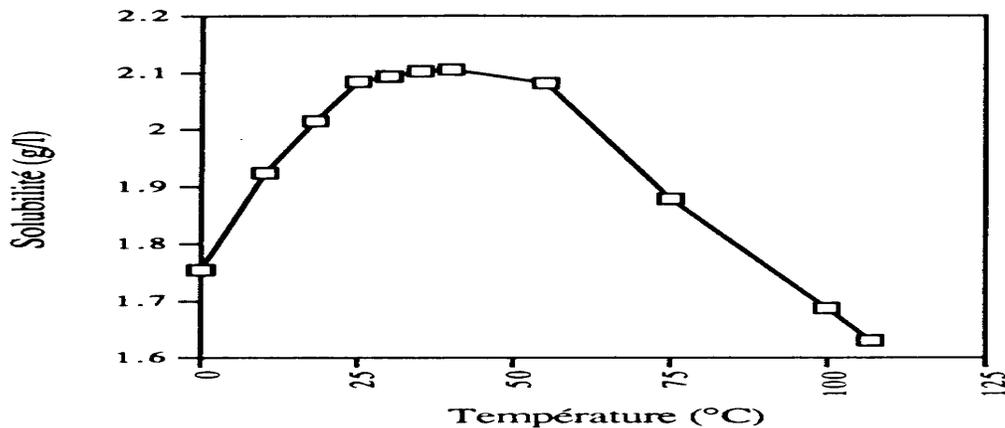
Petits cristaux disséminés dans des terres argileuses ou sableuses.

- *Le gypse saccharoïde:*

Son aspect rappelle celui du sucre; il présente généralement une cristallisation d'une grande ténacité qui brille à la lumière avec des reflets micacés. (Bonneau, O.2004)

II.2.4. Principales caractéristiques du gypse

- *Formule chimique:* $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou sulfate de calcium di hydraté
- *Masse volumique:* 2,32 g/cm³ à 25 °C
- *Solubilité :*



FigureII- 4 : Variation de la solubilité du gypse en fonction de la température.

La solubilité s'exprime en grammes de sulfate de calcium dans 1000 g d'eau pure. La figure II-4 montre que la solubilité du gypse passe par un maximum de 2,1 g/l aux environs de 38°C,

pour retomber à 1,69 g/l à 100°C. La solubilité diminue aux températures supérieures à 107 °C par suite de la formation de demi-hydrate $[\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}]$

➤ **Dureté** : 1,5 à 2 dans l'échelle de MOHS suivant l'orientation des faces. Il est rayé par l'ongle.

Sa structure cristalline est lamellaire, cristallisé dans le système monoclinique. Il est formé de couches doubles, constituées de deux lamelles de groupements anioniques $[\text{SO}_4^{2-}]$ étroitement liées aux cations Ca^{2+} .

Les sites entre les couches doubles sont occupés par des molécules de H_2O , ce qui permet de comprendre le clivage caractéristique du gypse. Chaque ion Ca^{2+} est entouré de 6 atomes d'oxygène appartenant au groupement $[\text{SO}_4^{2-}]$ et à deux molécules d'eau.

Chaque molécule d'eau lie l'ion Ca^{2+} à un ion oxygène dans cette même double couche et à un autre ion oxygène dans la couche voisine.

Composition du gypse :

Un gypse pur est composé de :

- 92 à 94 % de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
- 2 à 4 % de CaCO_3 ,
- 2 à 4 % d'autres éléments tels que SiO_2 , MgO , R_2O .

II.2.5. Déshydratation du gypse par la chaleur

Le phénomène de déshydratation du gypse en fonction de la température est assez complexe et dépend non seulement de la température, mais aussi de la tension de vapeur d'eau au contact de la matière, de la finesse du gypse et de la présence d'impuretés en faible proportion. (Harmori.H, 1977)

Entre 110 °C et 180 °C, apparaissent deux variétés de demihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$)

Variété α : Obtenue par chauffage en atmosphère humide.

Son corps est compact et cristallin et possède des résistances mécaniques élevées

Variété β : Métastable, obtenue par chauffage en atmosphère sèche. Son corps est floconneux et présente des fissures. Elle demande beaucoup d'eau de gâchage (70 % au lieu de 35 % pour la variété α , à finesse égale) et possède des résistances mécaniques assez faibles.

On pense que les deux variétés α et β se distinguent par des différences de structure en surface.

Entre 120°C et 250°C (selon l'atmosphère de cuisson) apparaît l'anhydrite soluble (CaSO₄ III), instable à la température ordinaire.

La structure de beaucoup de ces corps reste identique malgré les pertes d'eau. Tout se passe comme s'il restait dans la structure poreuse pouvant être occupés par des molécules d'eau. (L'Actualité Chimique 1982)

Exploitation industrielle :

Les exploitations, qu'elles soient souterraines ou à ciel ouvert, sont pour des raisons juridiques, liées à la propriété du sous-sol, dénommées carrières. Le gypse exploité en France qui a une pureté supérieure à 90 % (souvent 98 %) ne nécessite pas de traitement de purification.

Exemple de composition de gypse :

CaSO₄, 2H₂O : 91,5 % ; CaCO₃ : 6 % ; MgCO₃ : 1 % ; Argile et silice : 1,5 %

Le tableau II-3 donne les différentes phases de déshydratation du gypse.

Tableau II-3 : Différentes phases de déshydratation du gypse (www. platre%20 gypse %20 ceramique.htm)

Phases	CaSO ₄ . 2H ₂ O	CaSO ₄ . $\frac{1}{2}$ H ₂ O		CaSO ₄	
		Forme α	Forme β	Forme III	Forme II
Appellation	Gypse pierre à plâtre	Semi-hydrate α	Semi-hydrate β	Anhydrite III ou anhydrite soluble	Anhydrite II ou anhydrite insoluble
%H₂O (PAF)	20,93	6,21	6,21	0	0
Masse volumique (kg/l)	2,31	2,76	2,63	2,58	2,93 à 2,97
Masse moléculaire (g)	172,17	145,15	145,15	136,1	136,1
Volume moléculaire (cm³)	74,5	52,4	55,12	52,8	45,8 à 46,4
Chaleur d'hydratation KJ/kg	-	100	112	-	-
Réseau cristallin	Monoclinique	Rhomboédrique		Hexagonal	Rhomboédrique

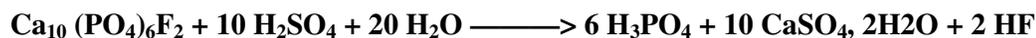
II.2.6. Les gypses sous-produits de traitements chimiques

Diverses industries donnent comme sous-produit du gypse. Ce gypse, qui concentre les impuretés du minerai de base, pose souvent des problèmes de stockage et de préservation de l'environnement. Après purification, une utilisation comme matière première pour fabriquer du plâtre a été envisagée avec succès dans certains pays dépourvus de gypse naturel (Belgique, Pays-Bas, Japon...). En France, les tentatives effectuées dans les années 70 ont échoué.

Les traitements chimiques de désulfuration des gaz de combustion, à l'aide d'hydroxyde de calcium, donnent un gypse, non pollué, directement utilisable comme matière première.

II.2.6.1. Le phosphogypse

L'industrie des engrais phosphatés produit du gypse (1,7 tonne/tonne de phosphate) lors de la fabrication de l'acide phosphorique à partir de phosphate naturel selon la réaction :



La quantité de gypse formé (appelé phosphogypse) est considérable, de l'ordre de 60 millions t/an dans le monde, soit plus de la moitié de la production de gypse naturel. L'acide phosphorique formé sert, en grande partie, à produire du superphosphate triple. Dans le cas de la fabrication du superphosphate normal, de moins en moins utilisé, le gypse accompagne le phosphate monocalcique dans l'engrais, il n'est pas séparé. Lors de la fabrication de l'acide phosphorique l'élimination du gypse est effectuée par filtration. Dans les années 80, la production totale française était d'environ 6 millions de tonnes dont 900 000 t dans chacune des unités de Grand Quevilly, Grand Couronne et du Havre, en Seine Maritime. Cette production était du même ordre de grandeur que celle du gypse naturel.

Afin de valoriser ce sous-produit, en 1978, quatre usines de traitement fonctionnaient en France. Par exemple, l'usine de fabrication de carreaux de plâtre de Grand Quevilly, construite en 1975, de 300 000 t de capacité, a été arrêtée en 1979, le coût du séchage (pour éliminer l'eau absorbée par le phosphogypse) et de la purification rendant la production non rentable. Tous les autres pays ont abandonné cette valorisation sauf le Japon. Pour ce pays dépourvu de gypse naturel, la récupération du phosphogypse (3 millions de t/an) est considérée rentable.

Les autres inconvénients de l'utilisation du phosphogypse pour fabriquer du plâtre résident dans l'extrême finesse du gypse obtenu qui rend difficile son utilisation dans le cas de plâtres à enduire. La radioactivité de certains phosphogypses, liée à la présence de traces d'uranium dans le minerai phosphaté, rend leur utilisation délicate dans le bâtiment. (Nolhier, M.1986)

II.2.6.2. Le désulfogypse

La désulfuration des gaz de combustion de charbon et de fuel est de plus en plus rendue obligatoire afin de préserver l'environnement. Cela concerne principalement les centrales thermiques qui produisent de l'électricité. La France, avec un parc important de centrales nucléaires, est peu concernée. Par contre, des pays tels que l'Allemagne, la Grande Bretagne, les Etats-Unis, le Japon, pratiquent la désulfuration des fumées et celle-ci se développe rapidement dans les pays d'Europe de l'Est.

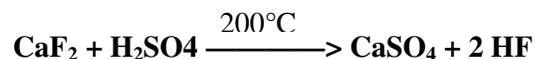
La technique de désulfuration la plus couramment adoptée, car la moins chère, consiste à absorber le dioxyde de soufre (ainsi que les oxydes d'azote) présent dans les gaz de combustion, par une suspension aqueuse d'hydroxyde de calcium (c'est le classique lait de chaux) selon la réaction :



Le gypse obtenu est appelé désulfogypse, gypse FGD (Flue Gas Desulphurisation) ou REA gips en Allemagne. En France, actuellement, une seule usine de fabrication de plâtre, située en Alsace, utilise cette matière première importée d'Allemagne. C'est la principale ressource de substitution de gypse en Allemagne (4 millions de t/an) et au Japon. (Nolhier, M.1986)

II.2.6.3. Les autres gypses synthétiques

La fabrication de l'acide fluorhydrique à partir du spath fluor coproduit de l'anhydrite appelée fluoranhydrite selon la réaction :



D'autres industries produisent également du gypse : la fabrication de l'acide borique (borogypse), des acides citrique (citrogypse) et tartrique, du dioxyde de titane (titanogypse)... Les quantités de gypse produites par ces industries restent limitées.

II.2.7.Utilisations :(Documents de Plâtres Lafarge 2000)

Consommations de gypse naturel : en 1993, en millions de tonne.

- Monde : 108
- Etats-Unis :25
- Asie (1990) :32(dont Japon : 10)
- Europe de l'Ouest (1990) :19

Secteurs d'utilisation : aux Etats-Unis à titre d'exemple.

- Produits de plâtre préfabriqués : 75%
- Ciment : 13%
- Agriculture : 10%
- En Algérie: à 75 % pour la fabrication du plâtre et 25 % dans les ciments.

- Cimenteries : le ciment contient de 3 à 5 % de gypse qui sert de régulateur de prise, soit une consommation mondiale de l'ordre de 39 millions de tonnes.

- Autres utilisations (de consommations faibles) : amendements agricoles, industries du papier, des peintures, traitement des eaux, constructions dans les régions sèches (Souf et Mzab algérien). (Documents du Syndicat National des Industries du Plâtre 1999)

II.3.Le mélange entre le polymère et le gypse

Le gypse était utilisé dans la construction en le combinant à un polymère pour conditionnement d'une membrane ou d'un gâteau de filtration. L'efficacité de la membrane est améliorée selon le mécanisme de l'intersection entre le polymère et le gypse.

Par examen des facteurs de réglementation, il n'est pas noté que le gypse associé avec un polymère peut le compacter. Cela est évalué en termes de dimensions fractionnelles et qui peut aider pour urbaniser un treillis structural la plus poreuse, perméable et rigide, qui retient les particules ayant un diamètre supérieur de diamètre des pores et transmission de l'eau.

L'intersection entre le polymère et le gypse est un facteur clé dans le comportement amélioré de déshydratation du gypse par lui même peut à peine bénéficier le processus de déshydratation dans le cas examiné dans cette étude.

La filtration sur membrane est améliorée dans des termes de rapport de solide net. Comme un résultat d'interaction entre le gypse et le polymère, la compressibilité de la membrane est démontrée d'être baissée de 0,83 à 0,65. (Zhao, Y.Q., 2002).

La compressibilité et les rapports sont plus réduit avec une structure plus rigide et incompressible, capable de maintenir à haute porosité durant une filtration à pression élevée.

Il est noté que durant la filtration, le polymère seul conditionne la membrane (Zhao, Y.Q., 2002).

Sorensen et Hansen (Sorensen, P.B et Hansen, J.A. ; 1993) ont indiqué que la compressibilité extrême d'un gâteau a eu comme conséquence un écoulement de filtrat, qui est indépendant de la pression appliquée.

Donc il est raisonnable de croire que le but dans le traitement avant d'assécher est de réduire seulement la résistance spécifique, mais de diminuer également la compressibilité du gâteau.

Une étude typique a été rapportée par Zall et al. Ils ont étudié l'effet de la chaux et les cendres volantes hydratées industriellement pour conditionner et le gâteau huileux. En examinant la compressibilité de gâteau ils ont précisé que le traitement avec les constructeurs squelettiques a considérablement réduit la compressibilité et a rapporté une structure plus rigide et plus incompressible, capable de maintenir une porosité élevée pendant la filtration à haute pression. On l'a également noté que pendant le filtre-presse et quand il a été ouvert, un polymère à simple expansion conditionne le gâteau. Le polymère et le squelette conditionné, cependant, ont tenu la forme compressée. (Zall, J ; 1987)

Dans une étude précédente, le gypse était efficace en tant que constructeur squelettique une fois utilisé en combinaison avec le polymère pour conditionner un gâteau d'alun (le sulfate double). La filtration a été améliorée en termes de solides nets de gâteau rapportent en raison de l'interaction entre le polymère et le gypse. La compressibilité du gâteau a été démontrée pour être diminuée de 0,83 à 0,65. (Zhao, Y.Q et Bache, D.H ; 2001).

Le choix du gypse se situe dans son utilisation commune pour améliorer les sols alcalins et peut augmenter la disposition potentielle du gâteau d'alun.

Traditionnellement, le gâteau d'alun est directement déchargé où la terre est remplie parce qu'elle est relativement inerte marginalement. Malgré cela, comparé à la boue d'épuration, le gâteau d'alun est relativement propre en ce qui concerne les métaux lourds et les produits organiques, et pose peu de risques environnementaux (Geetsema, W.S et Knocke, W.R; 1994).

Cette étude a visé l'impact de l'addition de gypse en tant que constructeur squelettique sur un comportement de séchage du gâteau d'alun. Une attention particulière a été prêtée à l'influence sur la capacité de séchage et aux changements de la structure de l'agglomération de gâteau.

Introduction

La commune de gisement de gypse de Bouzgaïa s'étend sur 272 Km². Elle compte 20241 habitants en 2002. Sa géographie comporte :

- ❖ Un relief montagneux ;
- ❖ Un climat méditerranéen ;
- ❖ Un massif forestier ;
- ❖ Une surface Agricole Utile de 5273 Ha ;
- ❖ Des Potentialités (voir la figure III-1):
 - Gisement de gypse avec une réserve de huit millions de tonnes
 - Argile à tuile et brique
 - Sable de verrerie
 - Agriculture
 - Concassage (Kef lazreg)

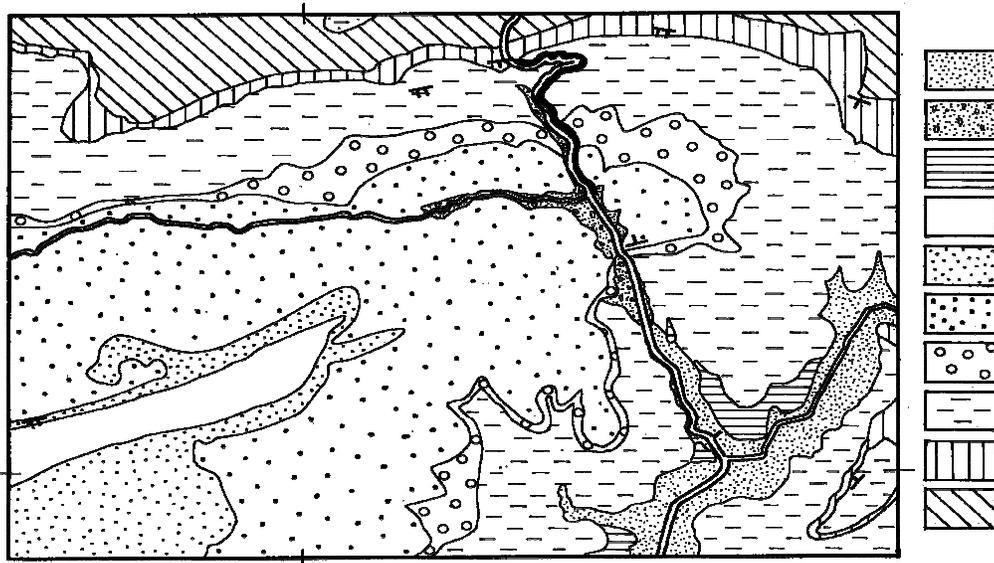


Figure III-1 : Carte géologique présente les différents massifs de Bouzgaïa.

- 1- alluvions récentes (Quaternaire) ;
- 2- alluvions des hautes vallées des oueds (Quaternaire)
- 3- terrasses élevées des oueds (Quaternaire) ;
- 4- limons gris et calcaires blancs lacustres (Villafranchien inférieur) ;
- 5- grès jaunes à faciès astien (Pliocène) ;
- 6- marnes bleues (Plaisancien) ;
- 7- formation de base (Pliocène inférieur) ;
- 8- marnes à gypse peu fossilifères (Miocène supérieur) ;
- 9- gypses massifs (Miocène supérieur) ;
- 10- marnes blanches ou noirâtres,

III.1. Prélèvement d'un échantillon moyen pour analyses

III.1.1.Échantillonnage

L'analyse devra être précédé d'un échantillonnage de la matière. Il s'agit dans le cas du gypse de connaître la composition de la carrière ainsi que la granulométrie du produit. Un certain nombre de prélèvements a été réalisé pour constituer un échantillon global. Cet échantillon peut atteindre jusqu'à une centaine de kilos, subit un concassage puis un quartage, c'est à dire une réduction par divisions successives en parties égales.

Enfin, le broyage d'une partie aliquote permettra le dernier prélèvement d'une vingtaine de grammes, sur lequel sera effectuée l'analyse. (Bensted J.,1972)

III.1.2.Préparation de l'échantillon

La matière première fournie par le gisement algérien de Bouzgaïa, a été soumise à des analyses physico-chimiques. A cette fin ont été prélevés dix échantillons moyens par la méthode de quartage.

La dissolution de la poudre sera facilitée par une surface spécifique élevée d'où il sera convenable de broyer pour une deuxième fois le produit jusqu'à ce que le tout passe au tamis 100 μm (norme NF B 12401)

Le gypse obtenu est séché en étuve ventilée, dont la température est réglée à 40/50°C. (Bensted J.,1972)

Les exigences technologiques concernant le gypse brut d'après la norme ISO 651-67 sont indiquées au tableau III-1.

Tableau III-1 : Exigences technologiques du gypse cru selon la norme ISO 651-67

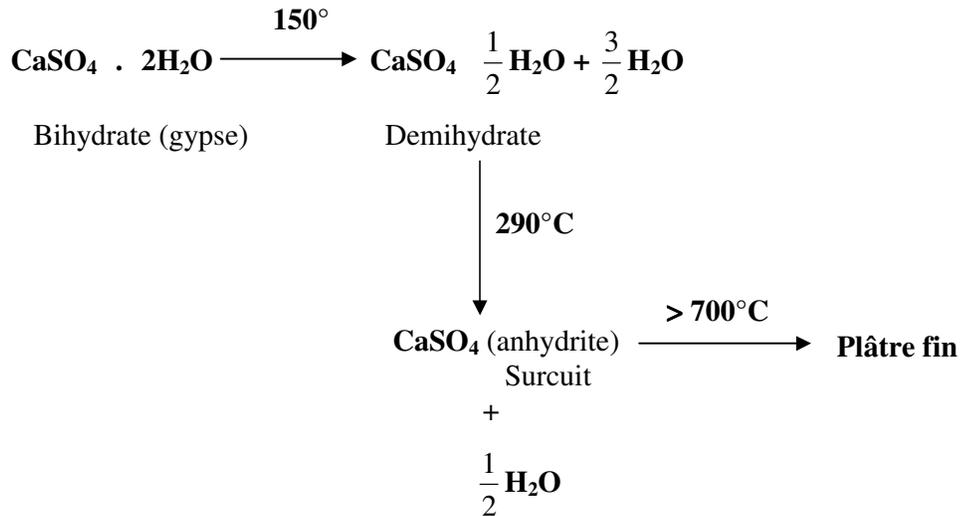
Désignation des indices	Qualité		
	Première	Deuxième	Troisième
Teneur en $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ évalué sur la base de substance sèche en %	90	80	70
Teneur en admixtions (argile, sable et autres impuretés) en % ne dépassant pas	10	20	30
Couleur	Blanche à blanc laiteux	/	/

III.2. Analyses chimiques

La déshydratation du gypse se déroule selon deux étapes :

Etape 1 : transformation du gypse en demihydrate à la température 150°C.

Etape 2 : transformation de demihydrate en plâtre à la température 290°C.



L'analyse chimique ne pourra être faite que sur des liqueurs obtenues par attaque de l'échantillon par des acides dilués (HCl ; volume d'acide pour un volume d'eau distillée).

Le tableau suivant montre les différents oxydes présents dans les divers composés

Tableau III-2 : Teneur des différents oxydes présents.

	Gypse (%)	Demihydrate (%)	Plâtre fin (%)
SO ₃	42,55	49,69	50,28
CaO	33,12	38,68	39,13
Eau de cristallisation	19,15	5,59	4,47
Perte au feu 1000 °C	22,30	9,26	8,19
CO ₂	3,15	3,67	3,72
MgO	0,48	0,56	0,57
SiO ₂ totale	1,31	1,54	1,60
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	0,19	0,22	0,23
Na ₂ O	0,02	0,02	0,02
K ₂ O	0,02	0,02	0,02
P ₂ O ₅	0,01	0,01	0,01

On peut remarquer selon le tableau III-2 ; que malgré les pertes en eau, la composition de ces corps (gypse, demi hydrate et plâtre) reste approximativement identique.

- ❖ Le contenu en SO_3 appartient toujours aux différentes formes dans les sulfates de chaux. En effet, on trouve rarement d'autres sulfates dans les gypses et les plâtres, en quantité appréciable.
- ❖ Le titre en CaO n'est pas une caractéristique déterminante, puisque dans les gypses et plâtres se trouvent très souvent des carbonates et principalement CaCO_3 . Cette substance peut être un additif, comme par exemple, dans certains liants et colles à base de plâtre pour l'assemblage des carreaux en plâtres.
- ❖ La teneur en eau de cristallisation est une valeur qui peut englober les deux éléments :



✚ Détermination du pH :

Le pH est obtenu par mesure de l'acidité d'une suspension de poudre telle quelle (plâtre) ou du produit broyé (plâtre pris). Le pH est mesuré après trois minutes d'agitation de 5g de l'échantillon dans 100 cm^3 d'eau distillée préalablement bouillie et refroidie (élimination de CO_2 dissous).

Valeur habituelle du pH :

- Gypse résiduel avant épuration (industrie des phosphates) : pH de 2 à 3
- Gypse naturel : pH de 7 à 8,5
- Plâtre de demihydrate (préfabrication, staff, céramique) : En moyenne, de tels plâtres ont un pH de 7 à 8,5
- Plâtre à enduire (PFC₂, norme NFB 12300 et B12 301) : Ces plâtres contiennent des parties anhydres, obtenues par cuisson jusqu'à 600°C. Dans ce cas, la décarbonatation de MgCO_3 et CaCO_3 , provoquera la montée du pH pour atteindre des valeurs comprises entre 9,5 et 10,5.
- Plâtre pour projection mécanique : Ces plâtres sont souvent des adjuvants avec des agents modificateurs de pH ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), Dans ce cas, le pH peut atteindre 12,6.

III.2.1. Analyse des impuretés

Le tableau ci-dessous donne, en fonction des différentes impuretés les plus fréquemment rencontrées dans les sulfates de calcium, les éléments qu'il est possible de doser quantitativement par voie chimique.

Tableau III-3 : Dosage quantitative par voie chimique des éléments :

Analyse à effectuer / Composés	PAF à 1000°C	CO ₂	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cl ⁻	F ⁻	pH
Gypse naturel (92 à 94%)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
CaCO ₃ (2 à 4%)	X	X										
MgCO ₃ (1%)	X	X	X									
Chlorure (0,3%)							X	X		X		
Silicates (argiles) (0,5%)			X	X	X	X	X	X				
Silices (sables) (1%)				X								
Phosphogypses												X
Fluorophosphates											X	
Fluorosilicates				X							X	
Phosphates									X			
Sulfates - (K ₂ SO ₄)								X				
- (FeSO ₄)					X							
Chaux												X

Remarques : le pourcentage global des phosphogypses ; des fluorophosphates ; des fluorosilicates ; des phosphates ; des sulfates et de la chaux est de l'ordre de 0,5 à 1%.

III.2.2. Essais qualitatifs

Certaines charges, pouvant être introduites à doses très variables, telles que la perlite, vermiculite (des roches à base de silice) et fibres de verre.

D'autres ajouts sont utilisés communément, mais ne sont pas accessibles à l'analyse chimique simple, car il s'agit de produits ajoutés à des doses très faibles, et ne présentant pas de réaction caractéristique à ces concentrations :

- accélérateurs de prise : gypse broyé et le sulfate de potassium ;
- retardateurs de prise : acide citrique, acide tartrique, protéines dégradées ;
- tensio- actifs mouillants : dérivés sulfonés ;
- entraîneurs d'air : dérivés sulfonés ;
- fongicides.

Certaines substances peuvent être décelées par d'autres méthodes, mais de façons qualitatives :

- Chaux-Ciments ;
- Rétenteurs d'eau ;
- Produits épaississants ;
- Produits hydrofugeants .

En suivant la méthodologie d'échantillonnage (quartage) citée au paragraphe III-1-1 ;

On a pu obtenir un échantillon moyen, par des divisions successives jusqu'à l'obtention de dix échantillons utilisés pour l'étude au laboratoire afin de les analyser.

L'analyse des matières premières (gypse) permet de déterminer la pureté du gypse à travers l'identification des principaux oxydes (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO). On peut voir une présence de certains constituants mineurs plus ou moins souhaitables (K_2O , Na_2O , MgO , CaSO_4 , fluorures, phosphore, titane, chrome)

Le tableau III-4 résume les différents pourcentages des oxydes présentés dans le gypse de Bouzgaïa.

Tableau III-4 : Composition chimique du gypse du gisement de Bouzgaïa

Ech N°	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	SO ₃ %	PAF %	CO ₂ %
01	0,68	0,35	0,10	32,31	Trace	46,98	19,58	Traces
02	0,48	0,25	0,13	33,86	//	45,70	19,48	//
03	0,68	0,35	0,23	33,28	//	45,56	19,90	//
04	0,38	0,20	0,13	34,06	//	46,62	19,76	0,82
05	0,68	0,35	0,23	33,30	//	46,56	19,97	0,33
06	0,48	0,26	0,13	33,50	//	46,18	19,55	Trace
07	0,38	0,20	0,15	33,12	//	46,89	19,17	//
08	0,48	0,25	0,10	33,38	//	46,43	19,27	//
09	0,57	0,21	0,16	33,21	0,29	44,86	20,16	//
10	0,64	0,33	0,22	33,55	0,24	45,79	19,17	//
Normes	0,1	0,07	0,1	31	0,03	4,5	18,5	/
	à 2%	à 0,5%	à 0,4%	à 33%	à 0,8%	à 47%	à 21%	

Dans le tableau III-4, on remarque une certaine similitude de tendance dans les variations de la silice, de l'alumine et du dioxyde de fer présents dans la composition du gypse. Le pourcentage de la silice étant plus élevé, il varie entre 0,38 et 0,68%.

Les résultats présentés indiquent aussi que le pourcentage du sulfate est prépondérant par rapport aux autres oxydes.

Les sulfates peuvent provenir de la décomposition biologique aérobie de substances organiques contenant du soufre (engrais ou plante).

III.3. Analyses thermiques

III.3.1. Analyses Thermiques Différentielle et Gravimétrie (ATD-ATG)

Cette manipulation est basée sur le fait que les sulfates de calcium sont le siège de réactions endothermique lorsque la température s'élève.

Mode opératoire :

La réalisation se fait à l'aide d'un four dont on peut élever la température à une vitesse de chauffe variable ou constante, pendant toute la durée de l'opération. Dans ce four se trouvent

deux creusets en alumine. L'un d'eux contient 5g de l'échantillon à étudier et l'autre une matière inerte (MgO , Al_2O_3 , $CaSO_4$), c'est-à-dire ne donnant aucune réaction thermique aux températures étudiées.

Des thermocouples sont placés dans des creusets contenant l'échantillon de gypse :

- deux thermocouples branchés en opposition, un dans chaque creuset,
- un thermocouple indépendant, placé dans la matière inerte.

Aux bornes de l'ensemble ; on peut enregistrer l'écart de température entre la matière inerte et l'échantillon. Aux bornes de l'autre thermocouple, on peut enregistrer la température du four.

Avec l'élévation de la température, il est donc possible d'obtenir une courbe présentant une série de pics reflétant les réactions endothermiques et exothermiques dont l'échantillon peut être le siège :

Eléments décelables par ATD :

- Humidité vers $80^\circ C$
- Gypse incuit ($120/130^\circ C$)
- Demihydrate ($180/190^\circ C$)
- Anhydrite III ($350^\circ C$)
- Rétenteurs d'eau.
- $MgCO_3$ ou $CaCO_3$ ($560^\circ C$ ou $850^\circ C$)

Ces températures sont obtenues à une vitesse de chauffe de $10^\circ C / \text{minute}$, et sont différentes pour d'autres allures : une réaction se produit plutôt avec une montée plus lente. (Murat M.1975)

Les analyses thermiques différentielle et gravimétrique ont été réalisées au laboratoire de centre technologique des industries et des matériaux à Boumerdes sur un dérivatographe de la maison MOM, système Erdey et Poulik (Hongrie)

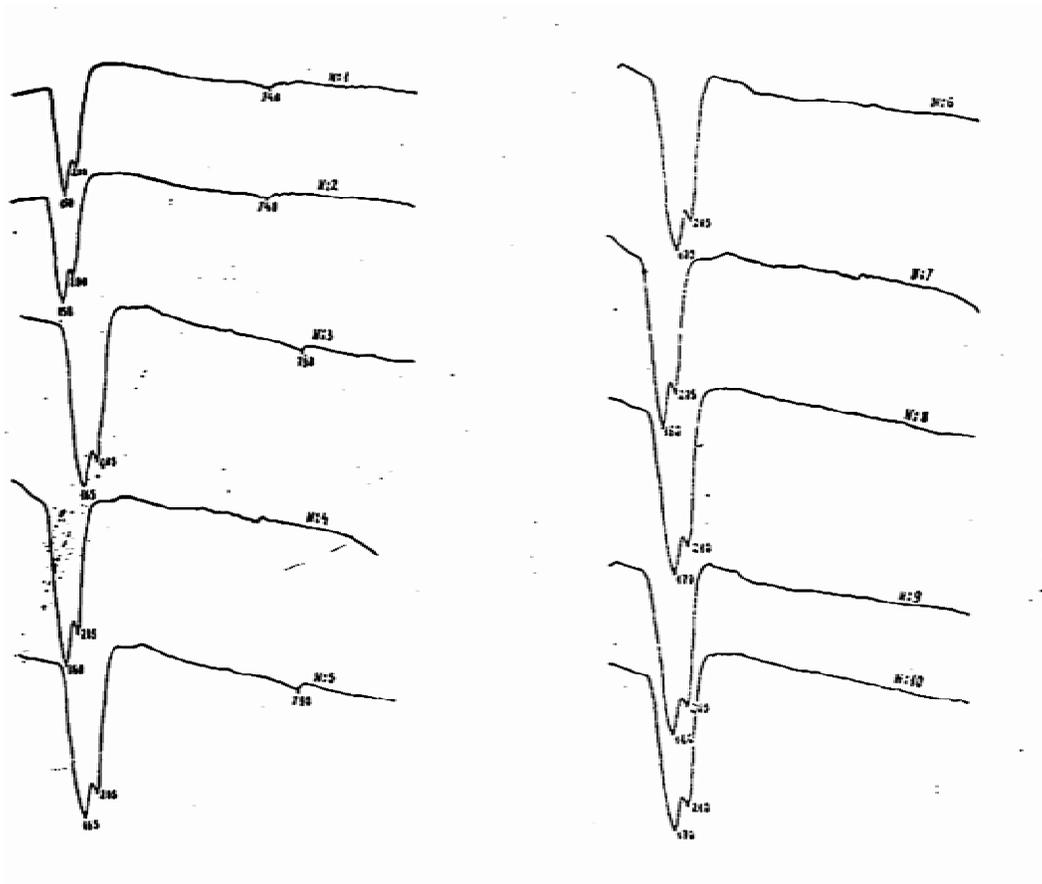


Figure III-2: Thermogrammes (ATD- ATG) du gypse du gisement de Bouzgaïa

La figure III-2 montre que lors du chauffage, il se produit diverses réactions qui modifient la structure et la composition de l'échantillon :

- à 100 °C : l'eau libre se vaporise
- au dessus, l'eau liée se libère (par exemple molécules d'eau liées dans le gypse, l'argile)
- vers 550 °C, la matière organique brûle donnant du gaz carbonique (CO₂) ou du graphite (C) ;
- le carbone s'oxyde lentement pour former du gaz carbonique ou du monoxyde de carbone ;
- les carbonates se décomposent, par exemple :



- l'oxydation à haute température des métaux ;
- les sels volatils se vaporisent.

En effet, un certain nombre de propriétés des matériaux dépendent de la température et de l'historique de l'échantillon, comme par exemple de l'humidité. La calcination permet de l'abstraire de ces effets et donc d'avoir des mesures reproductibles, de pouvoir comparer différents échantillons.

On peut remarquer que dans l'intervalle de température de 100 à 160°C se déroule une déshydratation intense de gypse et on obtient à 205°C un polyhydrate anhydre ($\text{CaSO}_4 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$). On observe sur les thermogrammes 1,2,3, et 5 un endo-effet à une température de 740 -790°C qui peut s'expliquer par la présence d'une quantité insignifiante de CaCO_3 , dont la décomposition commence à une température de 700°C environ. L'apparition d'endo-effet à 560-570°C s'explique par la présence de quantités insignifiantes de SiO_2 .

L'analyse thermo-gravimétrique (ATG), en anglais *thermogravimetric analysis* (TGA), est une technique d'analyse qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : poids, température et variation de temps. Comme les courbes de variations de poids sont souvent similaires, il faut souvent réaliser des traitements de ces courbes afin de pouvoir les interpréter. La dérivation de ces courbes montre à quels points ces variations de vitesse sont les plus importantes.

Cette manipulation consiste à peser en continu un échantillon, placé dans un creuset situé dans un four du type décrit précédemment.

Un seul thermocouple mesure la température de l'échantillon.

On obtient une courbe comportant des points d'inflexion représentatifs de réactions dues à l'action de la température :

- déshydratation du gypse,
- déshydratation du demihydrate,
- décarbonatation.

Les pertes au feu sont lisibles directement sur la courbe d'une façon absolument quantitative.

D'autres appareils plus simples, permettent l'analyse thermogravimétrique. Il s'agit des humidimètres type CENCO ou GALLIA. Dans ce cas, l'échantillon pesé sur l'appareil

lui-même, y est ensuite exposé aux rayonnements d'une lampe à infrarouge. On obtiendra une perte au feu globale.

III.3.2. Analyse radio-cristallographique et microscopique du gypse de Bouzgaïa

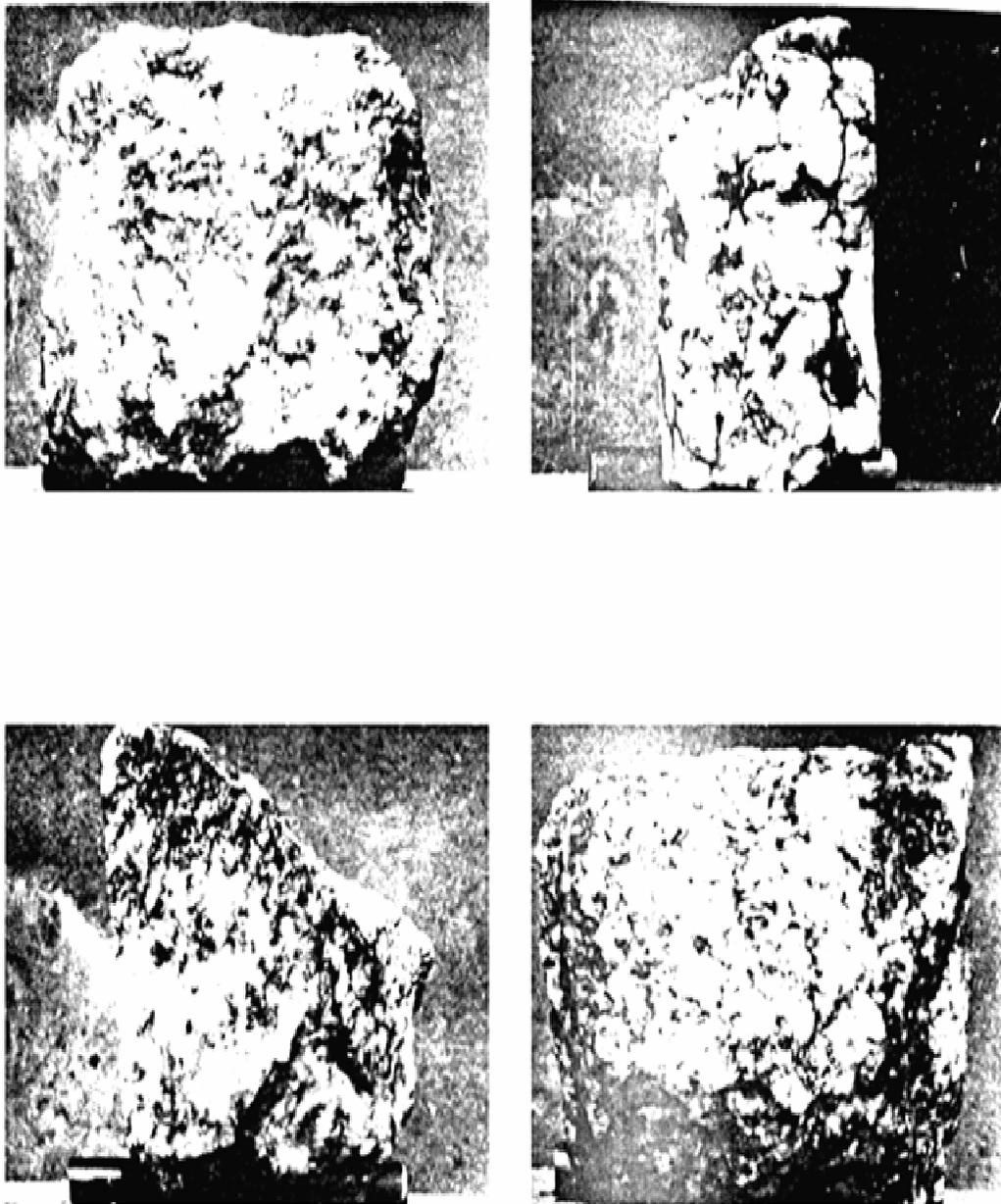


Figure III-3 : Photos macroscopiques du gypse du gisement de Bouzgaïa (Étendues jusqu'à six fois de la dimension originale).

L'analyse pétrographique est effectuée avec un microscope à lumière MIN-8. Elle montre que la texture des différents fragments est massive. D'une manière générale, la microstructure est non-orientée et le lien dans certains fragments est du carbonate, traversé par une multitude de filonnets de gypse (environ 0,5 mm et moins) qui dans d'autres fragments atteignent le centimètre. Le gypse est fibreux du type du sélénite. La couleur du gypse est blanche, tandis que celle du lien de gris-clair à gris-foncé (substance argileuse) et jaunâtre (substance carbonatée). Certains fragments contiennent des creux à forme plate, à parois revêtues de menus cristaux de gypse-incolores, très bien formé (figure III-3). Leurs dimensions atteignent dans certains cas jusqu'à un millimètre et très rarement jusqu'à 5mm.

A l'extérieur, le gypse peut, d'après les dimensions des cristaux, être caractérisé comme saccharoïde (albâtre), monocristallin et macrocristallin, jusqu'à 1 à 2 cm. En raison de la présence d'une certaine quantité d'intercalation argileuse et carbonatée à l'extérieur, la couleur du gypse en grands fragments paraît gris-blanc, grise et jaunâtre.

D'après les préparations microscopiques étudiées, on voit la diversité particulièrement grande des microtextures, même dans le cadre d'une seule préparation.

La majeure partie des préparations est constituée par des cristaux gypseux à dimensions de microns environ jusqu'à 1-2 cm environ et plus. Avec cela, la distribution des grains dans le cadre d'une seule préparation est extrêmement irrégulière : une partie en est édifiée de grains à dimensions de 15 à 30 microns, une partie moins de 70 microns environs et une troisième partie de 100 à 150 microns. Les grains en sont irréguliers, en éventail, écaillés, mais en général purs, incolores et transparents, avec très peu d'inclusions de bulles à gaz et de substance argileuse. Dans la plupart des cas, les intercalations ne se prêtent pas à une détermination, en raison de leurs petites dimensions et leur opacité. Leur répartition est de même irrégulière. On rencontre rarement des agrégats de grains calciques dont les dimensions sont le plus souvent de 7 à 10 microns, mais atteignent également jusqu'à 100 microns. Dans certaines préparations une partie considérable des cristaux gypseux accusent une structure lamellaire et une opacification onduleuse.

III.4. Propriétés physico-mécaniques du gypse

Les indices physico-mécaniques de gypse sont donnés au tableau III-5

Tableau III-5 : Propriétés physico-mécanique de gypse

Echantillon N°	Porosité %	Résistance à la pression kg/cm ²	Dureté d'après Mohs	Couleur
1	6	240	2	Gris-blanc
2	5	242	2	Gris-blanc
3	2	251	2	Jaunâtre
4	3	242	2	Gris-blanc
5	4	248	2	Jaunâtre
6	7	244	2	Gris-blanc
7	7	243	2	Gris-blanc
8	2	270	2	Jaunâtre
9	7	241	2	Gris-blanc
10	6	242	2	Gris-blanc

▪ Etude de la porosité

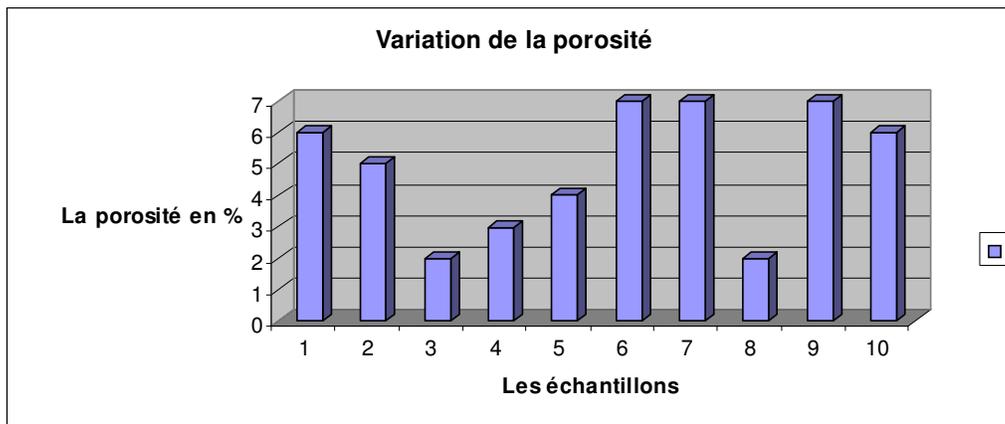


Figure III-4 : Variations de la porosité du gypse de Bouzgaïa pour les différents échantillons.

D'après la figure, on remarque que la porosité est très variable compte tenu de la structure géologique du site.

- Etude de la résistance à la pression

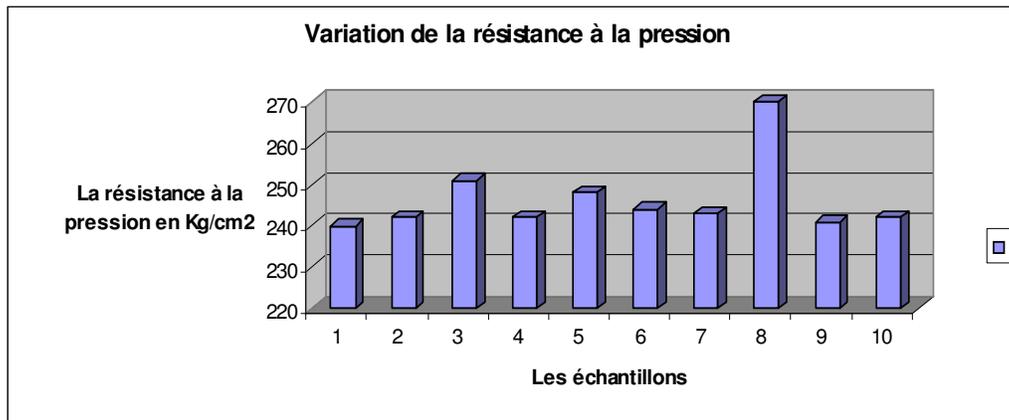


Figure III-5 : Variations de la résistance à la pression du gypse de Bouzgaïa pour les Différents échantillons.

Les résultats obtenus montrent que le gisement de gypse est constitué en pierre de gypse qui est, de par ses propriétés physico-mécaniques, relativement homogène. Ainsi le poids volumétriques est dans les limites de 2,20 à 2,39 g/cm³ ; la porosité des spécimens est de l'ordre de 2 à 7% et le poids spécifique oscille dans la limite de 2,25 jusqu'à 2,44 ; tandis que la résistance à la pression varie de 240 à 270 kg/cm².

Sur la base des études physico-chimiques et physico-mécaniques effectuées sur la matière première du gisement de Bouzgaïa, il y a lieu de tirer les conclusions suivantes :

- Le gisement possède une pierre de gypse de haute qualité qui se prête parfaitement à la production des liens et répond aux exigences techniques de la norme ISO 651-67, 1^{ère} qualité.
- La teneur en gypse bihydraté (Tableau III-1) oscille de 90 à 96%, de 1 à 7% en anhydride (CaSO₄) tandis que la teneur en autres intercalations varie de 1 à 4%, et celle de CaCO₃ varie de 0,8 à 2%.

III.5 Rôle des oxydes utilisés dans la composition chimique du gypse

III.5.1. Oxyde de calcium CaO

Cet oxyde qui a un point de fusion à 2614 °C, possède les propriétés suivantes :

- Il augmente le coefficient de dilatation thermique
- Il affaiblit la résistance au choc thermique.
- Aux températures de l'ordre de 1000 °C, la viscosité augmente avec le taux de CaO, par contre vers 1500°C, la substitution de CaO aux oxydes alcalins n'influe pas sur la viscosité.
- L'ajout de la chaux augmente la tension superficielle.
- En lui ajoutant de la silice, la chaux provoque la fermeture brutale de la pâte à partir de 1200°C.

III.5.2. Oxyde de sodium Na₂O

Au cours de la cuisson, il réagit avec les oxydes basiques en formant des composés fusibles à des températures basses. Il en résulte :

- La formation de la phase liquide ;
- La diminution de la résistance mécanique ;
- La diminution de la résistance au choc thermique.

III.5.3. Oxyde de potassium K₂O

Il a les mêmes propriétés que Na₂O en plus il diminue le coefficient de dilatation thermique.

Il est préférable d'éliminer ces deux oxydes Na₂O et K₂O

III.5.4. Oxyde ferrique anhydre Fe₂O₃

Il joue un rôle de fondant qui fait abaisser fortement la résistance pyroscopique, il est donc nécessaire de réduire cette impureté.

Il a aussi une influence sur la couleur du produit, de 900 à 1500°C.

Ce changement de couleur est expliqué par la dissociation partielle de l'oxyde ferrique en oxyde salin et oxygéné.

III.5.5.Oxyde de magnésium MgO

Dans les réfractaires basiques, la magnésie se présente sous forme de grains liés entre eux par des phases contenant des impuretés. L'ajout de MgO en de très faibles proportions provoque les effets suivants :

- Activation du phénomène de frittage (diminution de la porosité)
- Diminution du coefficient de dilatation.
- Forte diminution de la viscosité et de la tension superficielle.

Donc on doit éliminer la magnésie.

III.5.6.Dioxyde de silicium SiO₂

C'est l'un des oxydes les plus répandus dans la couche terrestre, il contribue à la formation de la phase vitreuse .

III.5.7.Alumine Al₂O₃

Contrairement à SiO₂, plus la quantité d'alumine augmente plus l'indice de réfraction augmente.

Introduction

La filtration sur membrane est une technologie simple qui permet de séparer les constituants d'un liquide en deux courants par utilisation d'une membrane semi-perméable, une différence de pression contraint les composants de dimension inférieure à celle des pores à traverser la membrane, tandis que les autres composants sont retenus.

IV.1.Mise en forme de la membrane

❖ *Matériels utilisés :*

- | | |
|------------------------------|----------------------|
| -une balance Kern | -un filtre Büchner |
| -un bec benzène | -des tuyaux |
| -des creusets en porcelaine | -un chronomètre |
| -des boites pétries en verre | -un conductimètre |
| -un manomètre | -un pH-mètre |
| -une pompe à eau | -des couvercles |
| -des fioles jaugées | -un papier aluminium |
| -des Erlen Meyer gradués | -un pied à coulisse |
| -des béchers | -un four à moufles |

❖ *Mode opératoire :*

1. -Dans un creuset en porcelaine taré, on dépose une masse m de PEBD
2. -On la porte à l'ébullition sur bec benzène dans un petit bécher jusqu'à dissolution complète, puis on l'introduit dans un four à moufle à une température fixée (350°C ou 500°C) pendant 30 minutes environs.
3. -On le fait sortir et on lui ajoute rapidement du gypse finement broyé (à 100 μ m) avec agitation de 15 minutes pour obtenir un mélange homogène et de faible viscosité.
4. - Le mélange obtenu est versé à chaud dans des boites pétrie graduées en verre et recouvertes de papier aluminium. Les quantités de mélange (Gypse +PEBD) diffèrent d'une boîte à l'autre pour modifier l'épaisseur
5. -Plusieurs opérations sont effectuées en modifiant les quantités de gypse et de PEBD utilisées dans la fabrication de la membrane.



Figure IV-1 : film membranaire.

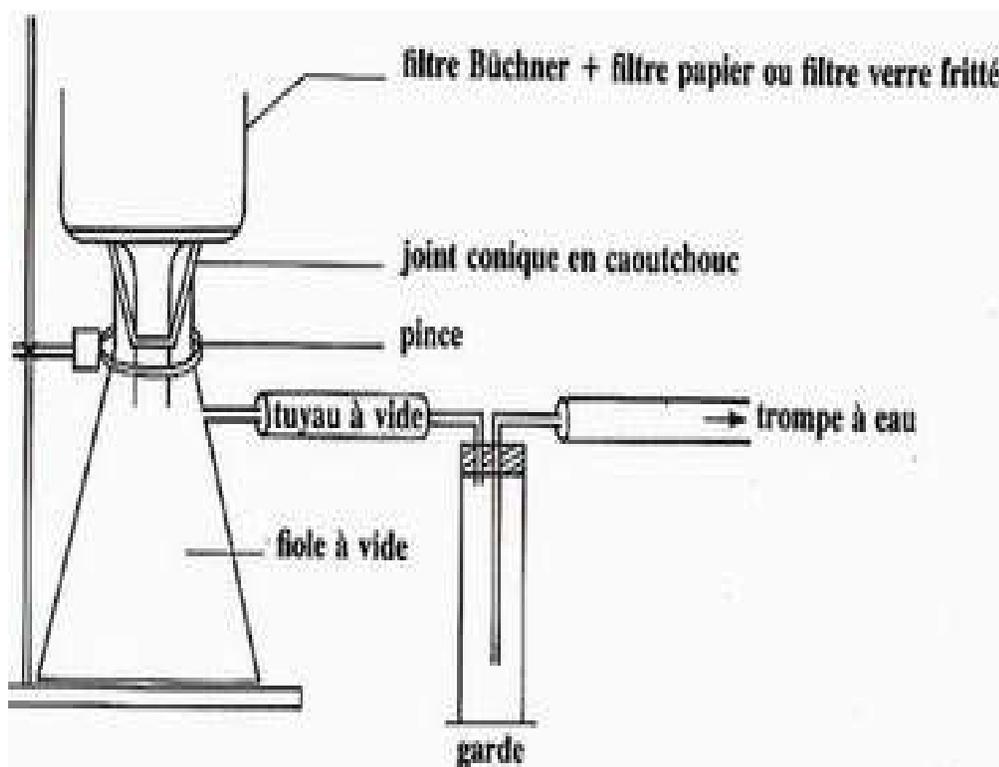


Figure IV-2 : Dispositif de filtration frontale sur membrane

IV.2 Caractérisation physique de la membrane en fonction du mélange PEBD / gypse

Les résultats montrent, d'après le tableau IV-1, que les types de membrane obtenues présentent des aspects physiques différents et ce, selon les quantités relatives gypse/PEBD entrant dans le mélange, de la température de dissolution et de l'épaisseur du dépôt de la membrane.

On a réalisé des dizaines de tests pour aboutir à la température convenable pour élaborer notre membrane à base du gypse et de PEBD (de 50-100-150-200-250-300-350-400-450-500 et 550°C). Les températures inférieures à 350°C n'étaient pas assez suffisantes pour que le mélange soit cohérent et au delà de 500°C le PEBD sera volatil. Enfin nous avons pu choisir l'intervalle de températures adéquates pour la réalisation de la membrane (350 et 500°C).

Tableau IV-1 : Caractérisation chimique des membranes.

Membrane	% PEBD	% Gypse	Epaisseur en mm	T°C de mise en forme	Observations
M0	100	0	0,5	350	Trop fragile et se casse facilement
				500	
			1,0	350	Mauvaise appréciation au niveau de l'aspect physique Dense et rugueuse
				500	
			1,5	350	
				500	
2,0	350				
	500				
M1	90	10	0,5	350	Trop fragile et se casse facilement
				500	Se casse facilement mais plus résistante que celle obtenus avec 350°C
			1,0	350	Aspect extérieur peu rugueux. Bonne tenue lors de sa manipulation.
				500	
			1,5	350	
				500	
2,0	350				
	500				
M2	80	20	0,5	350	Trop fragile et se casse facilement
				500	
			1,0	350	Lisse et assez dense
				500	
			1,5	350	
				500	
2,0	350				
	500				

M3	70	30	0,5	350	Trop fragile et se casse facilement	
				500		
			1,0	350		Aspect extérieur assez difficile à déterminer à l'œil nu .
				500		
			1,5	350		
				500		
2,0	350					
	500					
M4	60	40	0,5	350	Trop fragile et se casse facilement mais plus accentuée pour 500°C	
				500		
			1,0	350	Observation des fissures et petites taches noirâtres (quantité du gypse grillée).	
				500		
			1,5	350		
				500		
2,0	350	Peu souples.				
	500					
M5	50	50	0,5	350	Trop fragile et se cassent facilement surtout avec 350°C	
				500		
			1,0	350	Généralement bonne appréciation. Aspect extérieur lisse.	
				500		
			1,5	350		
				500		
2,0	350	Trop résistantes.				
	500					
M6	40	60	0,5	350	Difficulté dans l'homogénéisation du mélange malgré un temps d'agitation plus long. Certaines souplesse sans se briser pour celles de 2,0mm	
				500		
			1,0	350		
				500		
			1,5	350		
				500		
2,0	350					
	500					
M7	30	70	0,5	350	Difficulté d'avoir une homogénéisation adéquate pour le mélange (PEBD+ gypse) Aspect assez difficile à déterminer à l'œil nu.	
				500		
			1,0	350		
				500		
			1,5	350		
				500		
2,0	350					
	500					
M8	20	80	0,5	350	Présence de fissurations. .	
				500		
			1,0	350		
				500		
			1,5	350		
				500		
2,0	350					
	500					
M9	10	90	0,5	350	Présence des fissurations et des taches noires.	
				500		
			1,0	350		
				500		
			1,5	350		
				500		
2,0	350					
	500					

IV.3.Mise au point de l'épaisseur de la membrane sur la filtration

Dans le tableau IV-2 se présente les symboles utilisés pour différencier entre les membranes utilisées (qui sont au nombre de 24) aux différentes températures (350°C et 500°C) dans l'étude de la filtration

Tableau IV-2 : Codification de membranes.

Membranes	Epaisseur (mm)	Symboles
M₁	0,5	M ₁₀₅
	1,0	M ₁₁₀
	1,5	M ₁₁₅
	2,0	M ₁₂₀
M₂	0,5	M ₂₀₅
	1,0	M ₂₁₀
	1,5	M ₂₁₅
	2,0	M ₂₂₀
M₃	0,5	M ₃₀₅
	1,0	M ₃₁₀
	1,5	M ₃₁₅
	2,0	M ₃₂₀
M₄	0,5	M ₄₀₅
	1,0	M ₄₁₀
	1,5	M ₄₁₅
	2,0	M ₄₂₀
M₅	0,5	M ₅₀₅
	1,0	M ₅₁₀
	1,5	M ₅₁₅
	2,0	M ₅₂₀
M₆	0,5	M ₆₀₅
	1,0	M ₆₁₀
	1,5	M ₆₁₅
	2,0	M ₆₂₀

IV.4. Étude des débits de filtration d'eau de robinet pour les différentes membranes

Le tableau IV-3 illustre les différents débits obtenus lors de la filtration pour les différentes membranes choisies précédemment

Tableau IV-3: les différents débits obtenus par la filtration de l'eau.

membranes	Température du four (°C)	Débit (ml/min)	Température de l'eau avant (°C)	Température de l'eau après (°C)
M ₁₁₀	350	0	24	24
M ₁₁₅	350	0	24	23
M ₁₁₀	500	0	24	22
M ₁₁₅	500	0	24	22
M ₂₁₀	350	0,5	24	23
M ₂₁₅	350	0	24	24
M ₂₁₀	500	1,0	24	22
M ₂₁₅	500	1,0	24	24
M ₃₁₀	350	1,5	27	25
M ₃₁₅	350	1,0	27	25
M ₃₁₀	500	3,0	27	26
M ₃₁₅	500	2,0	27	27
M ₄₁₀	350	0,5	25	25
M ₄₁₅	350	0,5	25	25
M ₄₁₀	500	1,5	25	25
M ₄₁₅	500	0,5	25	24
M ₅₁₀	350	2,0	22	22
M ₅₁₅	350	1,5	22	22
M ₅₁₀	500	4,0	22	21
M ₅₁₅	500	3,0	22	20
M ₆₁₀	350	1,0	23	22
M ₆₁₅	350	0,5	23	22
M ₆₁₀	500	5,5	23	23
M ₆₁₅	500	4,0	23	22

IV.4. 1.Paramètres globaux

▪ pH

Le pH des eaux naturelles est généralement compris entre 5 et 9. Il est important de connaître sa valeur car les matériaux utilisés dans la fabrication des membranes sont généralement sensibles aux valeurs extrêmes ; de plus, le comportement des solutés en milieu concentré peut en être modifié.

- **Température**

La température est un paramètre important lors du dimensionnement d'une unité de filtration dans la mesure où elle influe sur la viscosité de l'effluent et donc sur la résistance au transfert. Elle sera donc mesurée, en continu sur les pilotes fonctionnant à flux constant et en fin d'expérience sur l'unité à pression transmembranaire constante.

- **Conductivité électrique**

Elle permet d'estimer la quantité de sels dissous. Elle a une grande importance sur la stabilité des suspensions et sur les conséquences attendues en filtration.

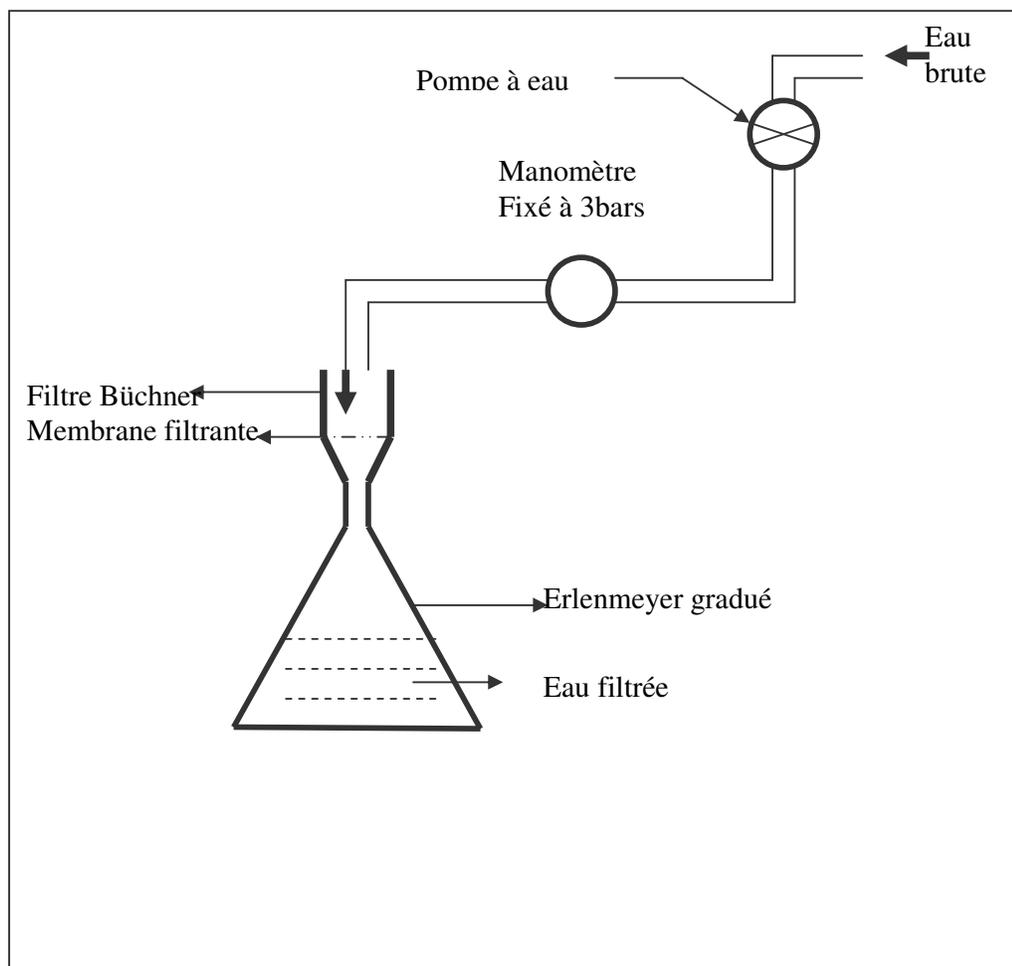


Figure IV-3: Montage utilisé permettant la filtration de l'eau sur membrane.

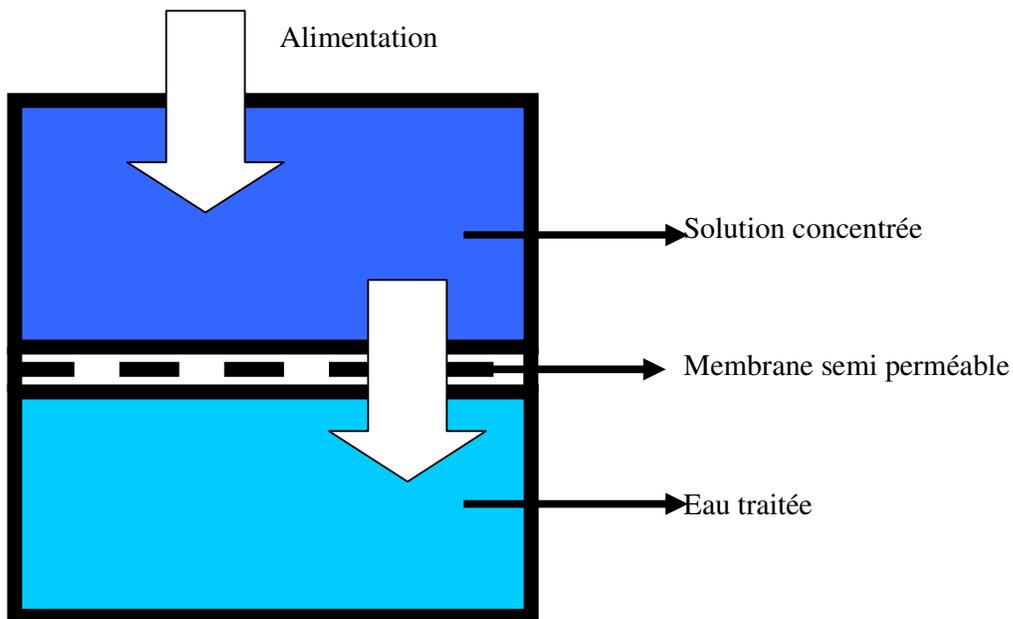


Figure IV-4 : Aperçus sur le déroulement de transport des molécules d'eau.

Remarque.

Nous avons réalisé des tests préliminaires en étudiant l'influence du pourcentage en PEBD et de l'épaisseur sur la perméabilité et le débit de la membrane. En outre nous avons éliminé les épaisseurs 0,5 mm et 2,0mm.

Les membranes ayant une épaisseur de 0,5 mm sont trop fragiles donc leur durée de vie est trop courte et celles d'épaisseur 2,0 mm sont trop dures mais imperméables donc on a éliminé ces deux épaisseurs après un certain temps de notre travail au laboratoire de chimie et on a continué nos études sur les deux autres épaisseurs qui sont : 1,0 mm et 1,5 mm.

Conditions opératoires :

- Vitesse de 0,5 à 2m/s pour un régime laminaire.
- Vitesse de 2 à 6m/s pour un régime turbulent.
- Pression opératoire de 2 à 5 bars d'où on travaillé à 3 bars comme moyenne.
- Température entre 2 et 60°C.

Exposition des résultats :

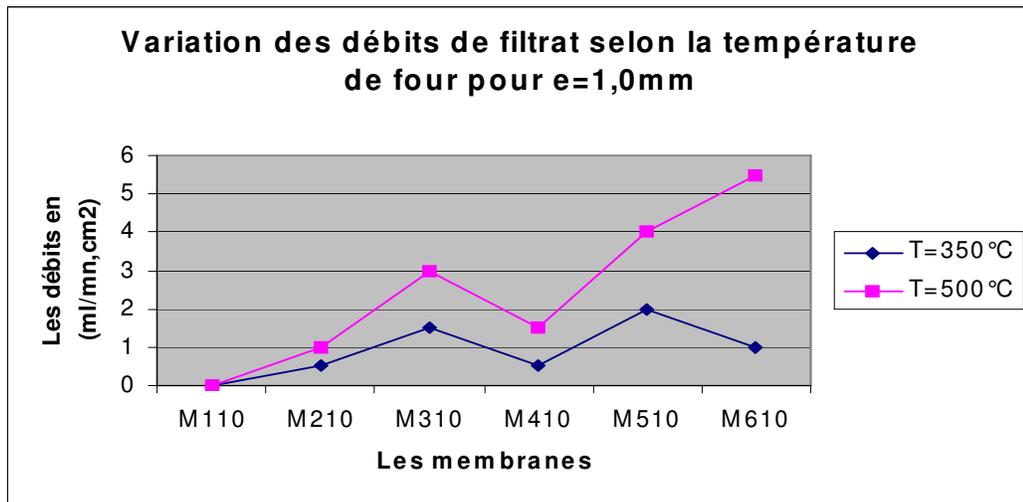


Figure IV-5 : Variations du débit d'eau selon les températures de mise en forme pour les membranes d'épaisseur e=1,0mm.

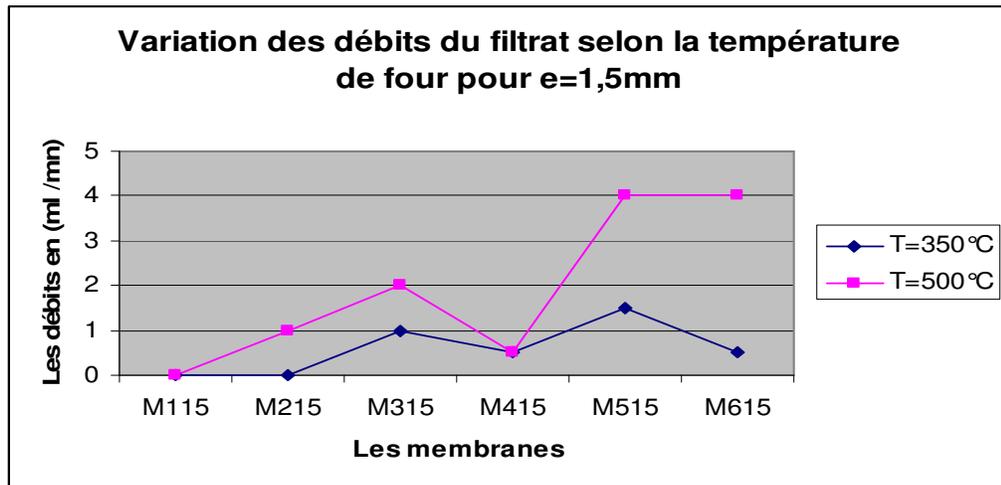


Figure IV-6 : Variations du débit d'eau selon les températures de mise en forme pour les membranes d'épaisseur e=1,5mm.

D'après les résultats obtenus (Figures IV-5 et VI-6), on observe que le débit du filtrat varie selon la température et la composition chimique de la membrane mais la température de four la plus convenable pour l'élaboration de notre membrane à base de PEBD plus le gypse est bien T=500°C ; les débits sont plus satisfaisants que ceux obtenus avec T=350°C car le mélange (PEBD+GYPSE) ne constituât pas un mélange homogène avec adhérence mutuelle à des deux constituants à T=350°C.

IV.4. 2.Conclusion :

D'après les expériences faites sur les différents pourcentages des deux matériaux (le polymère PEBD et le gypse) nous avons pu choisir et /ou conclure que les membranes ayant une composition de 50% de chacun des deux matériaux (le polymère PEBD et le gypse) sont les membranes les plus efficaces pour ce type de traitements mais selon l'épaisseur 1,0mm et 1,5mm c'est-à-dire les M₅₁₀ et M₅₁₅.

IV.5. Étude des débits pour les différents pourcentages de PEBD

Nous avons mentionné auparavant que seul le polymère qui va conditionner la membrane pendant la filtration. Le tableau suivant illustre les différents débits obtenus en fonction du pourcentage de polymère (PEBD) ainsi que la température de mise en forme pour chacune des épaisseurs.

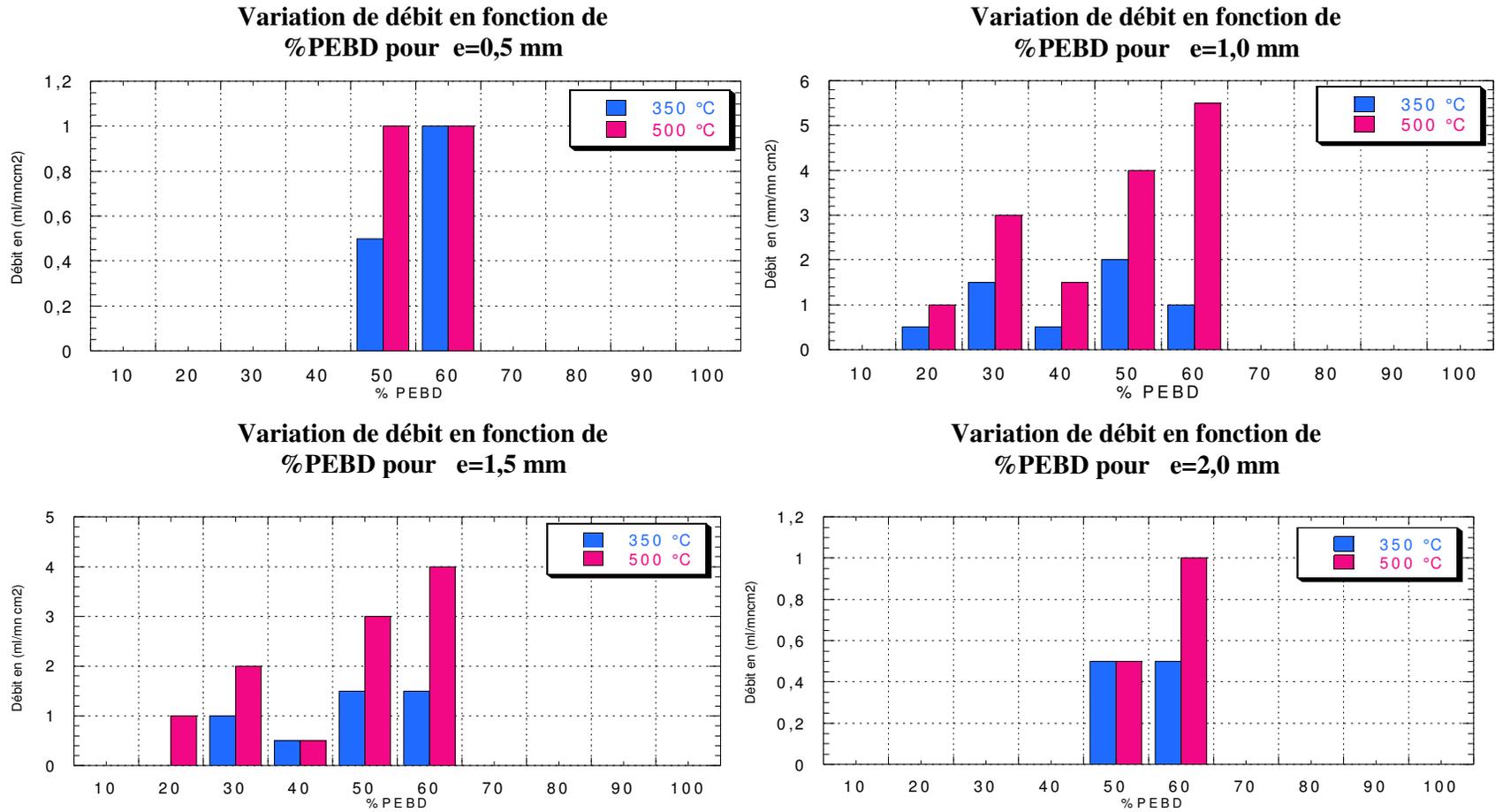


Figure IV-7 : Variation de débit d'eau en fonction du %PEBD et la température de mise en forme pour les différentes épaisseurs.

La figure (IV-7) montre bien que le pourcentage du PEBD peut influencer considérablement sur le débit d'écoulement de l'eau traversant la membrane d'où l'acceptabilité de notre hypothèse qu'on avait signalée auparavant sur le conditionnement du polymère PEBD sur la filtration par membrane, mais le fait le plus remarquable c'est l'impossibilité de pénétration de liquide avec les pourcentages les plus faibles (10%, 20% et 30%) et élevés (70%, 80%, 90% et 100%) pour les différentes épaisseurs surtout à $e = 2,0\text{mm}$ d'où il fallait augmenter la pression et dans ce cas on ne peut pas travailler hors de nos conditions opératoires citées antérieurement. Devant cette situation on annonce que les meilleurs débits constatés pour des compositions de 50% et 60% et à une température de mise en forme égale à 500°C .

IV.6. Etude des solutions utilisées

- La solution de saccharose [10^{-2}M]

Formule : $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$

Masse : 342 g/mol

$\varnothing_{\text{moléculaire}} : 10,25\text{Å}$

- La solution saline [10^{-2}M]

Formule : NaCl

Masse : 58,5g/mol

$\varnothing_{(\text{Na}^+)} = 1,94\text{Å}$; $\varnothing_{(\text{Cl}^-)} = 3,62\text{Å}$.

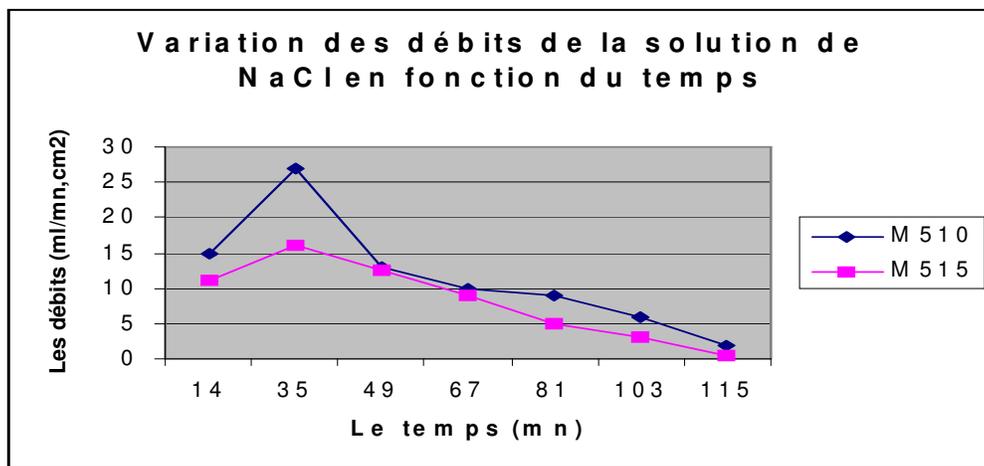
IV.7. Étude des débits pour les deux solutions (le chlorure de sodium et le Saccharose)

Tableau IV-4: Variation des débits de la solution NaCl [10^{-2}M] en fonction du temps à $P=3\text{bars}$.

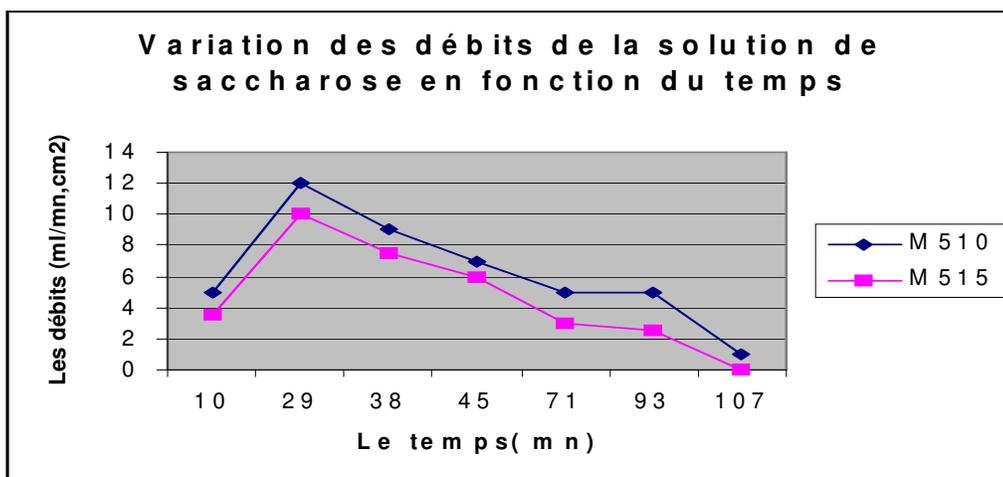
Temps (mn)	Les débits (ml/mn)	
	M510	M515
14	15	11
35	27	16
49	13	12,5
67	10	9,0
81	9,0	5,0
103	6,0	3,0
115	2,0	0,5

TableauIV-5 : Variation des débits de la solution de saccharose [$10^{-2}M$] en fonction du temps à P=3bars.

Temps (mn)	Les débits (ml/mn)	
	M510	M515
10	5,0	3,5
29	12	10
38	9,0	7,5
49	7,0	6,0
71	5,0	3,0
93	5,0	2,5
107	1,0	0,5



FigureIV-8 Variation des débits de la solution NaCl [$10^{-2}M$] en fonction du temps à P=3bars.



FigureIV-9 Variation des débits de la solution de saccharose [$10^{-2}M$] en fonction du temps à P=3bars.

D'après les deux figures (IV-8 et IV-9) on observe une baisse de débits pour les différentes membranes, cette baisse est souvent observée en filtration frontale sur membrane. La baisse de débit doit, en partie, être associée aux interactions que ces dernières peuvent y avoir avec l'eau (membrane-eau).

Pour l'alumine, qui entre dans la constitution de gypse malgré le faible pourcentage; elle est capable de fixer un grand nombre d'ions OH^- de l'eau et d'acquérir une charge négative autour de laquelle viennent graviter des charges positives H^+ , il s'en suit une orientation et une fixation des molécules polaires d'eau par liaisons hydrogènes sur la surface de solide.

IV.8. Étude du pH

Tableau IV-6 : Variation du pH des solutions avant et après filtration sur membrane.

Solutions	pH avant filtration	pH après filtration	
		M510	M515
NaCl (près t= 115min)	8,0	7,8	7,5
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (après = 107min)	8,2	8,0	7,9

Le tableau IV-6 représente une diminution du pH dès le début de la filtration. L'interprétation de cette diminution du pH donnée par les auteurs se base sur le caractère structural de ce matériau, dont le pH des deux solutions est supérieur au pH de l'eau qui vaut à et qui serait responsable d'une libération d'hydroxyle dans l'eau.

IV.9. Étude de la conductivité électrique

Tableau IV-7: Variation de la conductivité électrique de la solution utilisée lors du traitement.

Les différentes solutions	La conductivité électrique avant filtration (en $\mu\text{s}/\text{cm}$)	La conductivité électrique après filtration (en $\mu\text{s}/\text{cm}$)	
		M510	M515
$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	4,09	4,22	5,70
NaCl	2,81	3,01	3,51
Eau de robinet	2,55	2,72	2,92

Le tableau IV-8 représente bien la variation de la conductivité électrique pour chacune des solutions ; on remarque que celle de la solution de saccharose est la plus élevée par rapport aux deux autres ce qui montre que cette solution est trop chargée en matière minérale dissoute qui sont le carbone, l'hydrogène et l'oxygène. Et on a pu finalement identifier la meilleure membrane entre les M₅₁₀ et M₅₁₅ et cela se manifeste dès le début de la filtration.

Toutes les données montrent qu'on est dans le domaine de la microfiltration proche de l'ultrafiltration

IV.10. Étude de la porosité

Tableau IV-8: la porosité des membranes en fonction de la température du four (traitement)

La membrane	La porosité (%)	
	à T=350°C	à T=500°C
M510	18	57
M515	15	42

D'après tableau IV-9, on remarque une augmentation de la porosité selon l'augmentation de la température du four et en même temps la diminution de l'épaisseur de la membrane préparée. L'interprétation de cette élévation de la porosité donnée par les auteurs se base sur le caractère structurale de la membrane ainsi qu'on a signalé au début de ce chapitre (tableau IV-3) que le mélange PEBD+Gypse au pourcentage 50%+50% n'est pas assez homogène ce qui permet de dire que la température adéquate est bien T=500°C et l'épaisseur la plus convenable e=1,0mm d'où la membrane la plus efficace c'est M₅₁₀. . Le seul problème qu'on a rencontré c'est leur durée de vie.

Conclusion générale

Le succès des procédés à membranes dépend en grande partie des performances et de la durée de vie des membranes. Les relations structure-propriétés, quand elles sont disponibles, constituent de précieux outils pour le choix de la nature chimique ou/et la structure morphologique des membranes à mettre au point pour des applications spécifiques. Cependant, il est possible que la structure choisie ne puisse être obtenue sous forme membrane avec toutes les techniques. Il est même probable qu'un même matériau donne des membranes avec des structures différentes à l'échelle microscopique. Il est donc important de bien connaître les paramètres qui affectent la structure qu'on peut obtenir avec une technique et de les contrôler avec précision. Ceci est fort heureusement réalisable dans de nombreux cas. La technique par inversion de phases induite par un solvant est généralement préférée à cause de sa simplicité. Lorsque les propriétés désirées (sélectivité, perméabilité, stabilité...) ne peuvent être obtenues par le contrôle des paramètres de fabrication avec le matériau choisi, les techniques de fabrication de membranes composites avec ce dernier comme matériau pour la couche active seraient à examiner. On peut également choisir d'emblée ce type de membranes, surtout lorsque le polymère choisi pour la couche active n'est pas disponible commercialement mais est synthétisable dans des conditions acceptables directement sur support. Dans le choix à priori d'une technique de fabrication, un paramètre est à prendre en compte en premier lieu : c'est la température de transition vitreuse T_g . Un polymère qui se trouve dans l'état caoutchoutique peu cristallin à la température d'utilisation $T < T_g$ ne convient pas à la technique de fabrication des membranes asymétriques par inversion de phases. Pour de tels polymères, les techniques de fabrication de membranes composites s'imposent naturellement.

La technologie de mise en œuvre des membranes est maintenant bien maîtrisée. Par contre, des progrès sont encore possibles dans l'optimisation des conditions dans lesquelles les procédés à membranes sont opérés. L'association des procédés à membranes entre eux ou avec d'autres procédés permettraient de tirer profit des points forts de chaque procédé, améliorant ainsi la faisabilité économique des procédés. En ce qui concerne les applications industrielles, la croissance sera faible dans les domaines dans lesquels les procédés à membranes sont bien implantés (automobile, électronique,

alimentaire, pétrochimique, potabilisation de l'eau...). Un développement important est à prévoir dans les domaines des biotechnologies et des traitements anti-pollution.

L'objectif du présent travail est l'identification d'une membrane efficace pour la filtration de l'eau de notre région afin de produire de l'eau potable.

Et dans le but de valorisation des produits locaux nous avons caractérisé le gypse de Bouzghaïa par analyse afin de tester l'applicabilité de notre membrane à base de PEBD et le gypse. En plus du suivi du flux de perméat, un suivi des performances de séparation a été effectué pour chaque essai, ce qui n'a pas été fait dans les études antérieures. Le projet a permis aussi de tester une nouvelle approche expérimentale de lavage progressif des membranes après filtration d'eau de surface

L'étude paramétrique réalisée a permis de mettre en évidence l'importance capitale de la composition de chaque membrane c'est-à-dire le pourcentage des deux éléments (PEBD et le gypse) et l'influence de la température de four (350°C et 500°C). Les tests de filtration nous ont montré que la meilleure composition était obtenue lorsque les pourcentages des deux éléments (PEBD et le gypse) sont égaux. Ajoutant aussi que les membranes ayant une épaisseur de 1,0 mm et 1,5 mm ont une meilleure résistance par rapport à celles de 0,5 mm et n'oubliant pas l'impossibilité de pénétration pour celles de 2,0 mm.

Nos résultats démontrent l'applicabilité du modèle du gâteau à l'UFF d'eaux. De plus, le modèle du gâteau semble aussi s'appliquer en UFT et en NFT, et ce, malgré l'effet de l'écoulement tangentiel. Et on a pu finalement choisir la meilleure membrane entre les M₅₁₀ et M₅₁₅ et cela se manifeste dès le début de la filtration.

Toutes les données montrent qu'on est dans le domaine de l'ultrafiltration (3 bars) et le suivi qualitatif nous a permis de documenter le pouvoir de séparation d'une membrane d'UF.

Enfin, de nouveaux développements sont à espérer dans les domaines biologiques et médicaux, grâce aux progrès réalisés ou à venir dans l'élaboration des membranes fonctionnelles. Des capteurs spécifiques à membranes, aux membranes supports pour culture des cellules spécifiques en passant par les dispositifs de diagnostics médicaux ou de libération contrôlée de médicaments, les "objets" mettant en œuvre des membranes ont de florissantes perspectives dans les prochaines années.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

Actualité Chimique 1982.

Amirtharajah A., O'Melia, C.R., *Coagulation Processes: Destabilization, Mixing, and Flocculation*, In: Water Quality and Treatment, fourth edition, New-York: McGraw-Hill, 1990, 1194 p.

Anselme C., Jacobs E.P., *Ultrafiltration*, In: Water Treatment Membrane Process, Chapitre 10, McGraw-Hill, 1996, 88 p.

Aptel Ph., Buckley C.A., *Categories of membrane operations*, In: Water Treatment Membrane Process, Chapitre 2, McGraw-Hill, 1996, 24 p.

Audinos R., Isoard P., *Glossaire des termes techniques des procédés à membrane*, Société française de filtration, 1986, 142 p.

Belfort G., Davis R.H., Zydney A.L., *The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration*, In: Journal of Membrane Science, no.96/1994, p. 1-58.

Bensted J., *Cement Technology*, mars- avril 1972.

Bessiere. Y., *Filtration frontale sur membrane : mise en évidence du volume filtre critique pour l'anticipation et le contrôle de colmatage*.

Thèse de Doctorat 2005, L'UNIVERSITE PAUL SABATIER, TOULOUSE III

Boerlage S.F.E., Kennedy M.D., Aniye M.P., Abogrean E.M., El-Hodali D.E.Y., Tarawneh Z.S., Schippers J.C., *Modified fouling index-UF to compare pre-treatment processes of reverse osmosis feedwater*, In: Proceedings of the Conference on Membranes in Drinking and Industrial Water Production, vol.1/2000, p. 397-410.

Bonneau, O., *Microstructure et physicochimie des ciments et bétons*, chapitre 5 p 01-21. Université de Sherbrooke/2001.

Bouchard, C., Sérodes, J., Laflamme, E., Rahni, M., Ellis, D., Rodriguez, M., *Ultrafiltration et coagulation-ultrafiltration de l'eau du lac des Roches*, Revue du génie et de la science de l'environnement, 2, 2003C p 139-148.

Brun, J-P *Procédés de séparation par membranes*, 1989, p 88-136

Chem. Matters, october 1991, p 56-61

Références Bibliographiques

Cheryan M., *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*, Basel: Technomic Publishing, 1998, 552 p.

Document du Syndicat National des Industries du Plâtre 1999

Documents Shell Chimie .1994. 89 bd Franklin Roosevelt, 92564 Rueil-Malmaison.

Hamori H., *Processus d'hydratation de l'anhydrite naturelle en sulfate de calcium et matériaux dérivés*. Colloque RILEM, Saint-rémy-les-Chevreuse, 1977,p 89-105

Hermia J., *Constant pressure blocking filtration laws – application to power-law non-newtonian fluids*, In: Institut of Chemical Engineers, vol.60, no.3, 1982, p 183-187.

Hong S., Elimelech M., *Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes*, In: Journal of Membrane Science, no.132/1997, p. 159-181.

Jacangelo J.G., Chellam S., Bonacquisti T.P., *Treatment of surface water by double membrane systems: assessment of fouling, permeate water quality and costs* , In: Water Supply, Vol.18, No.1, IWA Publishing, 2000 p. 438-441.

Jaffrin M.Y., Ding L.H., Couvreur Ch., Khari P., *Effect of ethanol on ultrafiltration of bovine albumin solutions with organic membranes*, In: Journal of Membrane Science no.124/1997, p. 233-241.

Mallevalle J., Odendaal P.E., Wiesner M.R., *The emergence of membranes in water and waste water treatment*, In: Water Treatment Membrane Process, Chapitre 1, McGraw-Hill, 1996 10 p.

Marcil, É., « *Étude pilote de nanofiltration de l'eau de la rivière Saint-Charles* », Mémoire de maîtrise, Département de génie civil, Université Laval/2003, 265 pages.

Metcalf & Eddy, *Wastewater engineering: treatment, disposal, reuse*, In: McGraw-Hill, New York, 1991, 1334 p.

Nolhier. M., *Construire en plâtre, L'Harmattan*, 1986, p 37-40

Perrin et Scharff, *Chimie Industrielle*, Tome II, Masson.1, 1980 p17-19

Pontié M. et coll., *Les techniques séparatives à membranes – Théorie*,

Références Bibliographiques

applications et perspectives, Paris : Union Internationale pour les applications de l'électricité, 2001, 212 p.

Schippers J.C., Verdouw J., *The modified fouling index, a method of determining the fouling characteristics of water*, In: Desalination no.32/1980,p. 137-148.

Sethi S., *Transient permeate flux analysis, cost estimation, and design optimization in crossflow membrane filtration*, Thèse de doctorat, Rice University, 1997, 212 p.

Sharma R.R., Agrawal R., Chellam S., *Temperature effects on sieving characteristics of thin-film composite nanofiltration membranes: pore size distributions and transport parameters*, In: Journal of Membrane Sciences 223/2003, p 20.

Sorensen P.B., Hansen J.A., *Extreme solid compressibility in biological sludge dewatering*, 1993, p 133-143.

Statistiques des Plastique Moderne et Elastomères, 1995. p 45-47.

Technique de l'Ingénieur, 1992, 1993.

Thorsen T., *Fundamental studies on membrane filtration of coloured surface water*, Thèse de doctorat, Norway University of science and Technology/1999, p 352.

Wiesner, M.R. et S. Chellam., *Mass Transport Considerations for Pressure-Driven Membrane Processes in Potable Water Treatment*, In Journal American Water Works Association, 83(1), 1992, p 88-92.

Zall, J., Galil, N. et Rehbum, M., *Skeleton builders for conditioning oily sludge*, 1987 p 699-706.

Zhao, Y.Q., *Enhancement of alum sludge dewatering capacity by using gypsum as skeleton builder*, June 2002, p 2005-212

Zhao, Y.Q., Bache, D.H., *Conditioning of alum sludge with polymer and gypsum*, *Coillis Surf. A:Physicochem.Eng Aspect*,2001; p 213-220

www. G:\ND\GLS - Memotec4 - Giardia lamblia et Cryptosporidium parvum.htm

www. Goodfellow- Polyéthylène - basse densité.htm

www. platre%20 gypse %20 ceramique.htm

www.vietsciences.free.fr/giaokhoa/chemistry/Polimere/membrance.htm

Annexe

Détermination de la silice SiO₂ :

- 1- Peser 0.5 gr du gypse plus 0.5 gr NH₄Cl ;
- 2- Mettre les deux dans une capsule en porcelaine, mélanger ensuite puis ajouter 15 ml HCl concentré ;
- 3- Mettre le mélange sur un bain de sable jusqu'à l'obtention d'une matière gélatineuse ;
- 4- Filtrer avec l'eau distillée chaude dans une fiole de 500 ml en utilisant un papier filtre jaune. La silice est déterminée par la méthode gravimétrique ;
- 5- Peser un creuset préalablement lavé et calciné, introduire le filtre contenant le gel de silice, sécher sur une plaque chauffante, incinérer dans un incinérateur (50°C), par la suite calciner dans le four à 1000 °C, pendant 30 minutes, c'est dans le four qu'il y aura décomposition de l'acide silicique.



Retenu le creuset du four, laisser refroidir dans un dessiccateur contenant le silicagel ensuite peser. La silice est déterminée selon la formule suivante :

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{P_2 - P_1}{P} \times 100$$

P₁ : le poids du creuset vide ;

P₂ : le poids du creuset avec la silice ;

P : prise d'essai.

Détermination de la chaux CaO :

- 1- Dans un bécher de 600 ml, pipeter 50 ml de la solution ;
- 2- Diluer à environ 150-200 ml avec de l'eau distillée ;
- 3- Lui ajouter :
 - 20 ml de la solution de la triéthanolamine TEA (1 :4).
 - 10 ml de la solution KOH (2N à PH = 13) ou la soude NaOH (2 N).
 - Une pincée de l'indicateur Calcons ; apparition d'une teinte violette.

Annexe

4- Titrer la solution de l'éthylène diamine tétra acétique (EDTA) 0.03 molaire jusqu'au virage à la couleur bleue.

5- Noter le volume, soit V_1 .

Le pourcentage de la chaux est calculé comme suit :

$$\%CaO = \frac{0.03 \times 56.08 \times 500 \times T_{EDTA} \times V_1}{1000 \times 50 \times 0.5} \times 100$$

$$\%CaO = 3.3648 \times T_{EDTA} \times V_1$$

Détermination de l'oxyde de magnésium (MgO) :

1- Dans un bécher de 600 ml, pipeter 50 ml de la solution mère ;

2- Diluer à environ 150-200 ml avec de l'eau distillée ;

3- Lui ajouter :

- 20 ml de la solution de la triéthanolamine TEA (1 :4).
- 10 ml de la solution tampon à pH =10
- Une pincée de l'indicateur poudre de phtaléine, jusqu'à apparition d'une teinte violette.

4- Titrer la solution de l'éthylène diamine tétra acétique (EDTA) 0.03 molaire jusqu'au virage à la couleur rose pale.

5- Noter le volume, soit V_2 .

Le pourcentage de la magnésie est calculé comme suit :

$$\%MgO = \frac{0.03 \times 40.311 \times 500 \times T_{EDTA} \times (V_2 - V_1)}{1000 \times 50 \times 0.5} \times 100$$

$$\%MgO = 2.4186 \times T_{EDTA} \times (V_2 - V_1)$$

Détermination de L'oxyde ferrique Fe_2O_3 :

1- Dans un bécher de 600 ml, pipeter 50 ml de la solution ;

2- Diluer à environ 150-200 ml avec de l'eau distillée ;

3- Lui ajouter :

- Quelques gouttes de bromo phénol (2 à 3 ml).

Annexe

- Neutraliser gouttes à gouttes avec NH_4OH (1 : 10).
 - 25 ml de la solution tampon PH = 1.4 (jaune clair).
 - Une pincée d'acide salicylique (coloration violette).
 - Chauffer à environ 50 °C (à ne pas dépasser).
- 4- Titrer la solution de l'éthylène diamine tétra acétique (EDTA) 0.03 molaire jusqu'au virage à la couleur jaune pale ;
- 5- Noter le volume de l'EDTA.

Le pourcentage de l'oxyde de fer est calculé comme suit :

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{0.00750 \times 159.692 \times V_{EDTA} \times T_{EDTA}}{1000 \times 2 \times 50 \times 0.5} \times 100$$

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1.1976 \times T_{EDTA} \times V$$

Détermination de l'alumine (Al_2O_3) :

- 1- Laisser refroidie la solution ayant servie au dosage du Fe_2O_3 .
- 2- Lui ajouter :
- Gouttes à gouttes la solution d'acétates d'ammonium $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (coloration bleu claire).
 - 5ml d'acide acétique, couleur vert clair.
 - 20 à 25 gouttes de l'indicateur PAN (xylénolorange) jusqu'à coloration rouge pomme.
 - 3 à 4 gouttes de la solution de complexonate de cuivre.
- 3- Chauffer jusqu'à ébullition (coloration violette), maintenir en légère ébullition.
- 4- Titrer avec l'EDTA jusqu'au virage de la couleur paille.
- 5- Noter le volume de l'EDTA.

Le pourcentage de l'oxyde d'aluminium est calculé comme suit :

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{0.0075 \times 101.9 \times 500 \times V_{EDTA} \times T_{EDTA}}{2 \times 1000 \times 50 \times 0.5} \times 100$$

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = 0.7647 \times V_{EDTA} \times T_{EDTA}$$

Annexe

Détermination des sulfates (SO₃) :

1. Prendre 1gr de matière dans une capsule, lui ajouter 15 ml d'HCl (1+1), 30 ml d'eau distillée et dissoudre bien à l'aide d'une baguette en verre et couvrir la capsule avec un verre de montre.
2. Laisser reposer sur un bain de sable pendant 15 mn ;
3. Filtrer dans un bêcher à l'aide d'un entonnoir avec papier filtre rapide(vert), le filtrat obtenu, le laisser bouillir, lui ajouter 15 ml BaCl₂ puis le laisser sur un bain de sable pendant 03 heures ;
4. Filtrer avec le papier filtre lent,
5. Calciner le filtre dans un four pendant ½ heures à 800°C.

Le pourcentage du sulfate est déterminé selon la formule suivante :

$$\%SO_3 = \frac{0,343(M_2 - M_1)}{M} \times 100$$

Avec :

M₁ : la tare du creuset avant calcination ;

M₂ : la tare + le contenu après calcination ;

M : prise d'essai.

Essai de la perte au feu PAF :

Peser 2gr du gypse dans un creuset en platine ou en porcelaine préalablement taré, l'introduire dans le four à 1000°C pendant 01 heure, le retirer puis on le met dans un dessiccateur , ensuite le repeser avec le contenu.

On peut calculer la perte au feu d'après la formule :

$$PAF = \frac{M_1 - M_2}{M} \times 100$$

D'où :

Annexe

M_1 : la tare +2gr avant calcination.

M_2 : la tare +2gr après calcination.

M : prise d'essai (2gr).

Test de granulométrie :

1. Prendre 10 à 50 gr de la matière (gypse), passer la dans un tamis de 88μ pendant 30 minutes ;
2. Peser la partie restante et calculer le refus d'après la formule :

$$\text{Re fus} = \frac{Q}{M} \times 100$$

Avec :

Q : le poids qui reste après tamisage ;

M : prise d'essai.

Détermination de la dureté du gypse:

Elle est déterminée par un duromètre
MICRODUR MIC 10 .

C'est un duromètre portable basé sur le principe
de l'impédance de contact par ultrasons (UCI).

Cette méthode permet une mesure rapide et confortable : appliquez le duromètre sur
l'échantillon, lisez le résultat.

L'empreinte du diamant Vickers est mesurée électroniquement et affichée
immédiatement sur l'unité électronique.

Idéal pour les essais sur pièces larges telles que : containers, pipelines, ou tout autre
essai sur site.

Conversion des mesures dans les échelles : HV, HB, HRC, HRB selon DIN 50150 et
ASTM E140



MICRODUR MIC 10

Annexe

Détermination d'humidité :

Il s'agit de la teneur en eau libre obtenue par pesées d'un échantillon avant (M_0) et après (M_1) séchage en étuve ventilée, réglée à 40/45°C, température évitant la déshydratation.

L'humidité s'exprime par la relation :

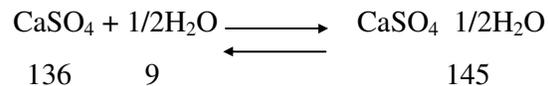
$$H\% = \frac{M_0 - M_1}{M_1} \times 100$$

Il est tout à fait possible de se trouver dans une situation telle que : $M_1 - M_0 > 0$

Dans ce cas, le produit contient de l'anhydrite soluble, et $H = 0$ car il ne peut pas y avoir d'anhydrite soluble et présence d'humidité.

Détermination de l'anhydrite soluble :

La réaction d'hydratation de CaSO_4III s'écrit :



(Vapeur d'eau)

Cet élément s'hydratant extrêmement vite même en présence de l'humidité de l'air, il importe de préserver l'échantillon, dès le départ, dans une boîte étanche.

D'un autre côté, il faudra prendre la précaution de peser exactement une masse M_0 (voisine de 5g) de l'échantillon : ceci est réalisé en introduisant rapidement une quantité estimée de plâtre dans un pèse-filtre préalablement séché et taré. Le pèse-filtre est alors pesé (fermé) avec précision. Il est ensuite abandonné (ouvert) dans l'étuve ayant servi à déterminer l'humidité, où l'anhydrite soluble trouvera suffisamment d'eau vapeur pour se transformer en demihydrate.

Un temps de 5 à 6 heures est convenable, pour épaisseur de couche de 2mm environ.

Le pesé-filtre est ensuite refermé, refroidi et repesé avec la même précision (M_1)

La teneur en anhydrite soluble s'exprime par la relation :

$$(M_1 - M_0) \times \frac{136}{9} \times \frac{100}{M_0}$$

Une fois connue, la teneur en anhydrite soluble, le restant des essais se fera sur l'échantillon préalablement reversé et séché, c'est-à-dire, soumis en couche mince à l'ambiance, de l'étuve ventilée à 40/45°C, puis ensuite mis en flacon étanche

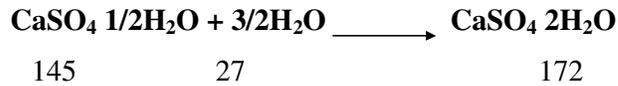
Détermination de la teneur en eau de cristallisation :

Il s'agit ici de déterminer la perte au feu à 350°C. A cette température, toutes les formes hydratées du CaSO_4 sont transformées en anhydrite II.

Annexe

Cette perte au feu se fera en creuset couvert afin d'éviter les projections dans l'étuve et la reprise d'humidité à la sortie.

Détermination de la teneur en demihydrate :



(Eau liquide)

Cette réaction se produit à la température ordinaire. On pèsera avec précision une masse M_0 dans une capsule inoxydable, préalablement séchée et tarée. La poudre sera recouverte d'eau distillée, laissé à l'air libre pour un temps de 2 heures, puis séchée en étuve ventilée à 40/45°C, et enfin repesée après refroidissement (M_1).

Teneur en demihydrate.

$$(M_1 - M_0) \times \frac{145}{27} \times \frac{100}{M_0}$$

Détermination de l'anhydrite II (CaSO₄ surcuit) :

L'essai est identique à celui réalisé, précédemment, à part le fait que l'hydratation se poursuit pendant 7 jours, durée conventionnelle, choisie pour caractériser la partie active du surcuit.



Dans le cas où l'essai est réalisé par une deuxième hydratation (pesée M_2) de la capsule précédente, la teneur en anhydrite est :

$$(M_2 - M_1) \times \frac{136}{36} \times \frac{100}{M_0} \quad \text{En effet, dans ce cas le demihydrate est déjà réhydraté.}$$

Dans le cas d'une capsule contenant une masse de l'échantillon primitif, il faudra retirer de l'eau fixée à 7 jours, celle qui aura été retenue par le demihydrate à 2 heures.

Détermination de double hydrate :

Il s'agit ici du gypse resté incuit après la cuisson du plâtre, ou de plâtre réhydraté ultérieurement par pollution.

De la perte au feu, il est possible, sous réserves des considérations de retirer l'eau de cristallisation du demihydrate dosé. On obtient l'eau de cristallisation de l'incuit.

La teneur en double hydrate sera égale à $\frac{172}{36}$ fois la teneur en eau de cristallisation.

Annexe

Exemple de calcul des différents éléments pendant la transformation du gypse

A) Le gypse :

- 1) Recherche de la pureté du gypse : Nous pouvons la calculer à partir de l'eau de cristallisation :

$$\text{Teneur en gypse} = \frac{172}{36} \times 19,15 = 91,49\%$$

- 2) Recherche u CaSO_4

SO_3 de l'anhydrite est obtenu par différence entre SO_3 total dosé, et SO_3 du gypse :

$$\text{SO}_3 \text{ du gypse} = \frac{80}{36} \times 19,15 = 42,55\%$$

$$\text{SO}_3 \text{ de l'anhydrite} = \text{SO}_3 \text{ total dosé} - \text{SO}_3 \text{ du gypse} = 0$$

Ce gypse ne contient donc pas d'anhydrite.

(Dans le cas contraire : teneur en anhydrite = $\frac{136}{80} \times \text{SO}_3$ de l'anhydrite)

- 3) Recherche de CaCO_3

Le CaO correspond à CaCO_3 s'obtient par la différence entre le CaO total dosé et le CaO correspondant aux sulfates de Calcium.

Dans le cas de cette analyse le CaO des sulfates est égal au CaO du gypse

$$\text{CaO des sulfates} = \frac{56}{172} \times 91,49 = 29,79\%$$

Dans le cas d'une présence de x% d'anhydrite, le CaO des sulfates serait : 29,79 +

$$\frac{56}{136} \times x :$$

$$\text{CaO de CaCO}_3 = 33,12 - 29,79 = 3,33\%$$

La teneur en CaCO_3 est donc de $\frac{100}{56} \times 3,33 = 5,95\%$

- 4) Recherche de MgCO_3

La teneur en MgCO_3 se calcule à partir de la teneur en CO_2 correspondante que l'on obtient par différence entre le CO_2 total dosé et le CO_2 de CaCO_3 déterminé précédemment

$$\text{CO}_2 \text{ de CaCO}_3 = \frac{44}{100} \times 5,95 = 2,62\%$$

$$\text{CO}_2 \text{ de MgCO}_3 = \text{CO}_2 \text{ total} - \text{CO}_2 \text{ de CaCO}_3 = 3,15 - 2,62 = 0,53\%$$

Annexe

Donc la teneur en MgCO_3 serait de : $\frac{84}{44} \times 0,53 = 1,01\%$

5) MgO des silicates (argiles ou marnes)

La différence entre MgO total dosé et MgO de MgCO_3 est attribuable aux silicates pouvant exister dans le gisement :

$$\text{MgO de } \text{MgCO}_3 = \frac{40}{84} \times 1,01 = 0,48\%$$

$$\text{MgO total dosé} - \text{MgO de } \text{MgCO}_3 = 0,48 - 0,48 = 0$$

Ce gypse ne contient donc pas de silicate de MgO

6) Teneur en silice, silicates et oxydes insolubles :

Dans cette rubrique sont regroupés : SiO_2 totale	= 1,31
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	= 0,19
MgO des silicates	= 0
Total	= 1,50

7) Composition de ce gypse :

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	= 91,49
CaSO_4	= 0
CaCO_3	= 5,95
MgCO_3	= 1,01
Argile et silice	= 1,5
Total	= 99,95

B) Le demihydrate :

1) Recherche de la teneur en demihydrate :

$$\text{Teneur en demihydrate} = \frac{145}{9} \times 5,59 = 90,06\%$$

2) Recherche de l'anhydrite (naturelle ou surcuit)

En supposant que ce plâtre ne contient pas l'incuit, SO_3 de l'anhydrite est obtenu par différence entre SO_3 total dosé et SO_3 du demihydrate.

$$\text{SO}_3 \text{ de demihydrate} = \frac{80}{9} \times 5,59 = 49,69\%$$

$$\text{SO}_3 \text{ total dosé} - \text{SO}_3 \text{ du demihydrate} = 0$$

Ce demihydrate ne contient donc pas l'anhydrite :

(Dans le cas contraire) :

$$\text{Teneur en anhydrite} = \frac{136}{80} \times \text{SO}_3 \text{ de l'anhydrite}$$

Annexe

Nous avons fait l'hypothèse qu'il ne se trouve pas d'incuit ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Mais il convient de le vérifier par la composition élémentaire, ou mieux, par l'analyse thermique différentielle. L'analyse chimique ne peut pas donner plus de renseignements, car il est possible, à partir de H_2O de cristallisation et de SO_3 , de détailler :



3) Recherche de CaCO_3

Un raisonnement analogue à celui tenu pour le gypse attribue l'excès de CaO à

$\text{CaCO}_3 = \text{CaO}$ dosé – CaO du demihydrate = 3,90% de CaO en excès

$$\text{Teneur en } \text{CaCO}_3 = \frac{100}{56} \times 3,90 = 6,96\%$$

4) Recherche de MgCO_3 :

De même que pour le gypse :

$$\text{CO}_2 \text{ total dosé} - \text{CO}_2 \text{ de } \text{CaCO}_3 = 3,67 - 3,06 = 0,61\%$$

$$\text{Teneur en } \text{MgCO}_3 = \frac{84}{44} \times 0,61 = 1,16\%$$

5) MgO des silicates (argiles ou marnes)

Nous utilisons le même calcul que pour le gypse :

$$\text{MgO de } \text{MgCO}_3 = \frac{40}{84} \times 1,16 = 0,55\%$$

$$\text{MgO total dosé} - \text{MgO de } \text{MgCO}_3 = 0,56 - 0,55 = 0,01\%$$

Ce demihydrate ne contient pas de silicate de Mg

6) Teneur en silicate et oxydes insolubles :

De même que pour le gypse nous ajoutons :

$$\text{SiO}_2 \text{ totale} = 1,54$$

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 0,22$$

$$\text{MgO des silicates} = 0$$

$$\text{Total} = 1,76$$

7) Composition de ce demihydrate :

$$\text{CaSO}_4 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} = 90,06$$

$$\text{CaCO}_3 = 6,96$$

$$\text{MgCO}_3 = 1,16$$

$$\text{Argiles et silice} = 1,76$$

Annexe

Total = 99,94

C) Le plâtre fin :

1) Recherche de la teneur en demihydrate :

$$\text{Teneur en demihydrate} = \frac{145}{9} \times 4,47 = 72,02\%$$

2) Recherche du plâtre surcuit (CaSO_4) :

En supposant que ce plâtre ne contient pas d'incuit, SO_3 du surcuit est obtenu par différence entre SO_3 total dosé et SO_3 du demihydrate.

$$\text{SO}_3 \text{ du semihydrate} = \frac{80}{145} \times 72,02 = 39,73\%$$

$$\text{SO}_3 \text{ total dosé} - \text{du semihydrate} = 50,28\% - 39,73 = 10,55 \%$$

$$\text{Teneur en plâtre surcuit} : \frac{136}{80} \times 10,55 = 17,93\%$$

3) Recherche de CaCO_3 :

CaO de CaCO_3 est obtenu par la différence :

CaO total dosé – CaO des sulfates, soit :

$$39,13 - \left(\frac{56}{145} \times 72,02 + \frac{56}{136} \times 17,93 \right) = 3,94\%$$

$$\text{Teneur en CaCO}_3 = \frac{100}{56} \times 3,94 = 7,04\%$$

4) Recherche de MgCO_3 :

$$\text{CO}_2 \text{ total dosé} - \text{CO}_2 \text{ de CaCO}_3 = 3,72 - 3,10 = 0,62\%$$

$$\text{CO}_2 \text{ de CaCO}_3 = \frac{44}{100} \times 7,04 = 3,10\%$$

$$\text{D'où la teneur en MgCO}_3 = \frac{84}{44} \times 0,62 = 1,18\%$$

5) MgO des silicates (argiles ou marnes)

En utilisant les mêmes calculs que pour le gypse et le demihydrate :

$$\text{MgO de MgCO}_3 = \frac{40}{84} \times 1,18 = 0,56\%$$

$$\text{MgO total dosé} - \text{MgO de MgCO}_3 = 0,57 - 0,56 = 0,01$$

Ce demihydrate ne contient donc pas de silicate de Mg

6) Teneur en silice, silicates et oxydes insolubles :

De même que pour le gypse et le demihydrate :

$$\text{SiO}_2 \text{ totale} = 1,60$$

Annexe

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 0,23$$

$$\text{MgO des silicates} = 0$$

$$\text{Total} = 1,83$$

7) Composition de ce plâtre fin :

$$\text{CaSO}_4 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} = 72,02$$

$$\text{CaCO}_4 = 17,93$$

$$\text{CaSO}_3 = 7,04$$

$$\text{MgCO}_3 = 1,18$$

$$\text{Argile et silice} = 1,83$$

$$\text{Total} = 100,00$$

Détermination de la porosité du gypse:

Les propriétés physico-mécaniques de la pierre gypseuse sont déterminées d'après les méthodes suivantes :

- Le poids spécifique γ_s est déterminé d'après la méthode pycno-métrique
- La détermination du poids volumétrique γ_v est effectuée sur des corps d'essai paraffinés dont le volume est évalué par pesage sous l'eau.
- Le volume des pores est déterminé d'après la formule :

$$P = \left(1 - \frac{\gamma_v}{\gamma_s} \right) \times 100$$

Où :

P : porosité en %

γ_v : Poids volumétrique, g/cm^3

γ_s : Poids spécifique, g/cm^3

- Pour déterminer la résistance à la pression on a taillé dans les fragments de gypse des cylindres à dimensions du diamètre et hauteur moins de 50 mm

Détermination de la résistance à la pression:

Pour déterminer la résistance à la pression on a taillé dans des fragments de gypse des cylindres à dimensions du diamètre et hauteur moins de 50mm.

Détermination du pH de l'eau:

La mesure du pH traduit l'acidité ou la basicité (alcalinité) d'un milieu.

Annexe

Le pH est mesuré par un pH mètre portable multi paramètre mètre modèle SENS ION 156 (HACH), modèle HACH, en rinçant le pH mètre par l'échantillon pour lire le pH en tenant compte de la température.

Détermination de la conductivité électrique:

Il existe une relation entre la teneur en sels dissous d'une eau et la conductivité électrique. L'unité utilisée pour exprimer la conductivité est le micro siemens par centimètres ($\mu\text{s/cm}$).

- 1 Après avoir étalonné rigoureusement l'électrode de la conductivité, placer cette électrode dans l'eau à analysée.
- 2 La mesure peut s'effectuer en sélectionnant dans le menu "affichage numérique" en attendant que la valeur affichée se stabilise; le résultat est donné en ($\mu\text{s/cm}$).

Détermination de la porosité de la membrane:

1. mesurer le volume total de la membrane avant son contact avec le liquide soit V_t .
2. Jeter la membrane doucement dans une solution colorée en bleu (CuCl_2) pendant une heure sans la toucher.
3. Faire sortir la membrane doucement et la faire projeter dans un microscope lumineux portant la marque HACH.
4. Les pores vont absorber la solution bleue d'où on peut observer des points lumineux de couleur bleue.
5. Le digital va marquer volume de liquide absorbé d'où c'est le volume de vide (pores) soit V_p
6. Impliquer les deux volume V_t et V_p dans la formule ci-dessous pour calculer la porosité de la membrane.

$$P\% = \left(1 - \frac{V_p}{V_t}\right) \times 100$$

Annexe