



Liste des abréviations

ACP : acide phosphorique

NF: Nanofiltration

OI: Osmose-Inverse



Liste des figures

Figure 1:L'ensemble industriel de Jorf Lasfar	12
Figure 2:schéma de transfert dans une membrane	20
Figure 3:schéma descriptif d'une membrane organique spirale	22
Figure 4:photos des 3 pièces de la cellule.....	30
Figure 5:cellule de filtration frontale	31
Figure 6:photos des membranes de nanofiltration(a) et d'osmose inverse(b) spirales	31
Figure 8:membrane utilisée dans la filtration frontale.....	34
Figure 9: graphe des effets des facteurs sur le flux.....	39
Figure 10:graphe de Pareto des effets des facteurs	39
Figure 12; a:membrane après et avant recyclage; b:membrane immergée dans l'oxydant.....	40
Figure 13 : Acide phosphorique clarifié par les membranes régénérées par NaOH....	42
Figure 14: membrane apres et avant recyclage par $KMnO_4$	42
Figure 15: acide clarifier par membranes recyclées par $KMnO_4$	44
Figure 16: membranes OI immergées dans les oxydants.....	44
Figure 17: changement de coloration du mélange de NaOH et $KMnO_4$	45
Figure 18:degradation de la membrane recycler par NaOH	45



Liste des tableaux

Tableau 1:composition d'ACP avant et apres extraction	24
Tableau 2: oxydants utilisés pour régénérer les membranes de NF et d’OI	29
Tableau 3:caractéristiques des membranes utilisées.....	31
Tableau 4: concentration des oxydant.....	32
Tableau 5:resultats du recyclage preliminaire	32
Tableau 6:niveaux des facteurs du plan de criblage	37
Tableau 7:Plan d'expériences.....	38
Tableau 8:resultats de mesure de flux et observations.....	41
Tableau 9:taux de solide et abattement.....	41
Tableau 10:resultats de flux et observations.....	43
Tableau 11 : taux de solide et abattement des membranes recyclées par KMnO_4	43
Tableau 12:Dégradation de la membrane d’OI par les oxydants.....	45
Tableau 13: l’abattement de taux de solides de l’acide phosphorique filtré par la membrane OI ESPA régénérées par différents oxydants.....	46



Table des matières

Introduction.....	8
Chapitre I : Présentation de l'organisme d'accueil	9
1. Présentations générales du groupe OCP.....	10
2. Présentations du pôle chimie JORF LASFAR	11
3. Présentation de la direction recherche et développement(R&D)	12
Chapitre II : Fabrication de l'Acide phosphorique	14
1. Généralités sur l'acide phosphorique :.....	15
2. Généralités sur le procédé de fabrication d'ACP.....	15
Chapitre III : Problématique, études bibliographiques	18
1. Généralités sur les procédés membranaires.....	19
1.1. Procédés membranaire	19
1.1.1. Avantages	19
1.1.2. Définition d'une membrane	20
1.1.3. Classification des membranes à pression.....	21
1.2. Membranes recyclées.....	22
3. Filtration frontale	24
4. Plans d'expériences	25
4.1. Types des plans d'expériences	26
4.2. Plan d'expériences numériques	26
4.3. Logiciels pour les plans d'expérience	27
Chapitre IV : Etude expérimentale	28
1. Oxydants choisis	29
2. Description de cellule de filtration frontale :	30
3. Membranes utilisées	31
4. Protocole de recyclage des membranes	32
4.1. Recyclage préliminaire	32
4.2. Recyclage des membranes	33
5. Protocole de filtration frontale	34
6. Flux hydraulique	34
7. Taux de solide.....	35
Chapitre V : Résultats	36
Membrane NF PES 10.....	40
Membrane OI ESPA	44
Conclusion	47



Bibliographie.....48



Introduction

L'acide phosphorique est un intermédiaire important dans la fabrication des engrais et dans l'élaboration des produits purs destinés à l'industrie alimentaire et aux traitements de surface. La voie humide correspond à l'attaque des phosphates naturels par l'acide sulfurique. Sa qualité dépend essentiellement de sa teneur en P_2O_5 et de la nature des impuretés qu'il contient.

Divers traitements ont été utilisés pour clarifier l'acide phosphorique : la précipitation, la flottation et autres. La précipitation est la méthode considérée comme la plus économique, cependant, cette technique produit une grande quantité de précipité qui exige davantage de traitement.

Dans le cadre de ce travail, notre principal objectif est l'utilisation des membranes usées pour la clarification d'acide phosphorique 29% P_2O_5 .

Ce rapport est composé de cinq parties :

D'abord la présentation de groupe OCP et la direction Recherche et Développement.

- Le deuxième chapitre s'est focalisé sur des généralités sur l'acide phosphorique et la description de l'unité de sa production au sein de l'office chérifien des phosphates.
- Le troisième chapitre rassemble l'étude bibliographique menée durant l'étude et l'identification de la problématique du sujet traité.
- Le quatrième et le cinquième chapitre concernera les travaux ICR/CA de la clarification d'acide phosphorique par des membranes usées et les résultats.



Chapitre I : Présentation de l'organisme d'accueil



1. Présentations générales du groupe OCP

L'office chérifien des phosphates fut créé en 7 août 1920 par dahir, Il a commencé l'extraction et la commercialisation de Phosphates depuis 1920, Par ailleurs, il a fallu attendre jusqu'à 1965 pour que la valorisation des phosphates débute avec la création de Maroc Chimie à Safi.

A partir de 1973, la stratégie de l'O.C.P. va s'orienter vers l'augmentation de la capacité de valorisation, il a procédé à la construction progressive des unités de valorisation et de transformation chimique à Maroc Phosphore I et II de Safi et à Maroc Phosphore III et VI de Jorf- lasfar.

L'OCP a commencé une très large industrialisation avec son activité et a créé des usines pour les dérivées du phosphates (acide phosphorique 29%, 54% ; acide phosphorique purifié, fertilisant (DAP, MAP, TSP, NPK) etc....), ce qui constituera le noyau du groupe OCP.

Le Maroc étant le premier exportateur d'acide phosphorique. Obtient une part de 30 % environ dans le marché mondial.

Les principaux gisements ouverts par l'OCP sont :

- ↳ Le Gisement d'Oulad Abdoun à Khouribga avec 44%.
- ↳ Le Gisement de Gantour à Youssoufia et Benguerir avec 36%.
- ↳ Le Gisement de Meskala à chichaoua avec 19% non exploité.
- ↳ Le gisement de Boucraâ avec 1%.

Actuellement l'O.C.P. participe à la richesse économique :

Couvre 20 % d'exportation marocaine (en valeur) ses parts du marché international sont de l'ordre de :

- ↳ Phosphate brute 40 % (1er Exportateur mondial)
- ↳ Acide phosphorique 43 % (1er Exportateur mondial)
- ↳ Engrais solides 12 % (3ème Exportateur mondial)

Le GROUPE O.C.P est le premier exportateur à l'échelle mondiale du phosphate sous toutes ses formes avec 27% de part du marché en 2003.



La majeure partie de la production (95%) est destinée à l'étranger, soit sous forme de minerai ou traité.

2. Présentations du pôle chimie JORF LASFAR

Situé sur le littoral atlantique, à **20 km** au sud-ouest d'El Jadida, le complexe industriel de JORF LASFAR a démarré sa production en 1986. Cette nouvelle unité a permis au Groupe **OCP** de doubler sa capacité de valorisation des phosphates. Le site a été choisi pour ses multiples avantages : proximité des zones minières, existence d'un port profond, disponibilité de grandes réserves d'eau et présence des terrains pour les extensions futures.

Cet ensemble, qui s'étend sur **1700 hectares**, permet de produire chaque année 2 millions de tonnes de **P₂O₅** sous forme d'acide phosphorique, nécessitant la transformation de :

- ↳ 7,7 millions de tonnes de phosphate extraits des gisements de Khouribga,
- ↳ 2 millions de tonnes de soufre
- ↳ 0,5 million de tonnes d'ammoniac.

Les besoins en énergie du complexe sont satisfaits par une centrale de 111 MW utilisant la chaleur de récupération.

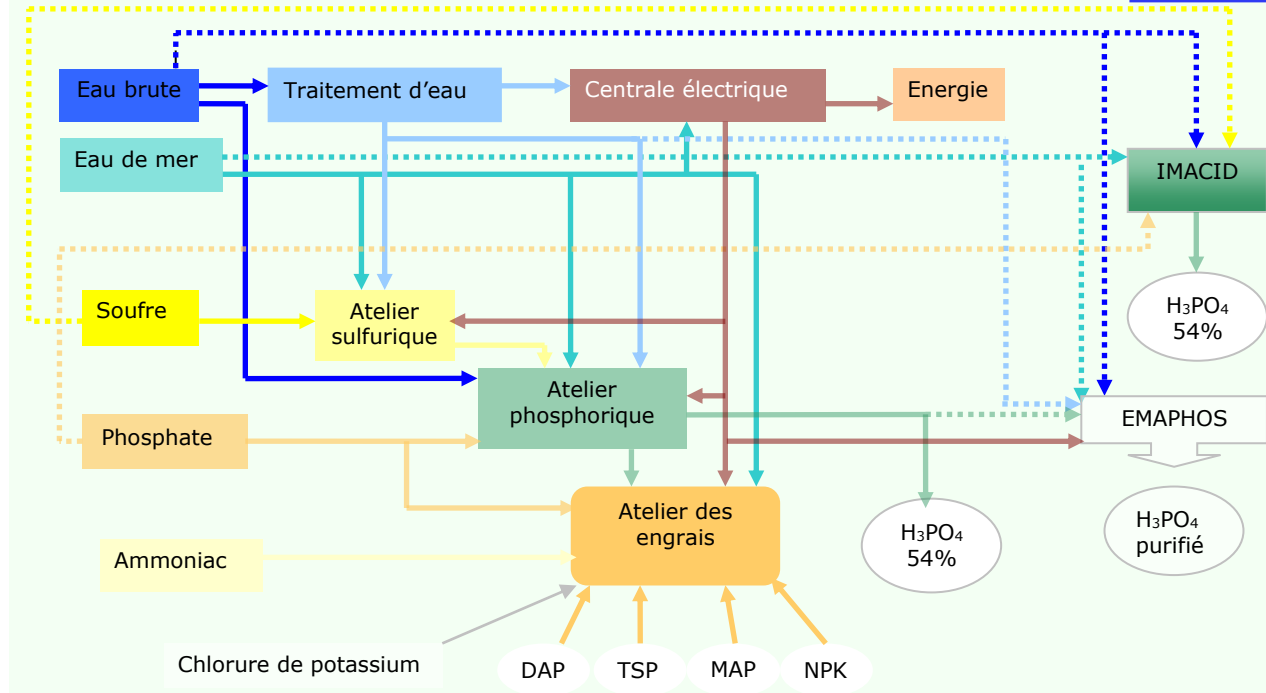
Une partie de la production est transformée localement en **engrais** :

- ↳ **DAP** (diammoniom de phosphate)
- ↳ **MAP** (monoammoniom de phosphate)
- ↳ **NPK** (nitrate phosphate potasse)
- ↳ **TSP** (triple super phosphate)

Ainsi qu'en acide phosphorique purifié. L'autre partie est exportée sous forme d'**acide phosphorique** marchand.

➤ Le complexe de JORF LASFAR comporte :

- ↳ Les unités de production d'acide phosphorique et d'engrais Maroc Phosphore III et IV qui ont démarré en 1986 et qui appartiennent totalement à l'OCP
- ↳ L'unité de production d'acide phosphorique purifié Euro Maroc Phosphore (EMAPHOS), en partenariat avec le groupe Belge Prayon (40%) et le groupe allemand CF Budenheim (20%), qui a démarré en 1998



↳ L'unité de production d'acide phosphorique Indo Maroc Phosphore (IMACID), en partenariat avec le groupe Indien Birla (50%), qui a démarré en 1999.

Figure 1: L'ensemble industriel de Jorf Lasfar

3. Présentation de la direction recherche et développement(R&D)

La direction R&D compte plusieurs unités de recherche, ainsi que des entités supports et logistiques. Elle réalise des travaux de recherche sur des thématiques liées à toute la chaîne de valeur du phosphate ainsi que sur des thèmes transverses (eau, environnement, corrosion,...).

Les unités de R&D de cette direction sont :

a) Unité R&D 'Minéralurgie et Traitement des Phosphates'

Son activité principale consiste à :

- Réaliser des essais concernant l'étude et la mise au point des différentes étapes du traitement de minerai (lavage, séchage, broyage, flottation et calcination).
- Améliorer les performances des unités de traitement.

b) Unité R&D 'Acide, Procédés et technologies de Séparation'

Elle mène des études et des recherches dans le domaine de la valorisation chimique des phosphates et de la fabrication des acides phosphorique et sulfurique. Elle traite également des procédés et technologie de séparation (Filtration, Membranes,...).



c) Unité R&D 'Fertilisants'

Elle s'occupe du développement de procédés de fabrication de différentes qualités d'engrais et de l'amélioration de leurs caractéristiques physico-chimiques.

d) Unité R&D 'Eau, Environnement, Energie'

Ses principales activités consistent à l'accompagnement des partenaires exploitants, au niveau des sites miniers et chimiques, dans l'évaluation environnementale, l'optimisation des consommations d'eau et d'engrais,...

e) Unité R&D 'Modélisation & Simulation'

Son activité principale concerne les travaux de recherche liés à la simulation et la modélisation relatives aux processus de valorisation des phosphates.

f) Unité de Recherche Documentaire, et cellule Veille Scientifique & technologique

Elle permet de suivre des actualités concernant le phosphate et les nouvelles technologies afin d'enrichir la base et de répondre aux besoins des chercheurs en matière d'information et de documentation.

g) Unité R&D 'Matériaux et Corrosion'

Elle procède à toute étude et recherche relatives aux comportements d'équipements et d'installation dans tous les milieux à caractères corrosifs et/ou abrasifs. Elle apporte conseil, soutien et assistance technique aux industries concernées par les problèmes de corrosion et la tenue des matériaux.



Chapitre II : Fabrication de l'Acide phosphorique



1. Généralités sur l'acide phosphorique :

L'acide phosphorique est un composé chimique de formule H_3PO_4 . C'est un oxo-acide trifonctionnel (triacide) important en chimie inorganique et fondamental en biochimie. Il s'agit d'un acide minéral obtenu par traitement de roches phosphatées ou par combustion du phosphore.

↳ Quelques utilisations d'ACP :

L'acide phosphorique est très utilisé en laboratoire, car il résiste à l'oxydation, à la réduction et à l'évaporation.

L'acide phosphorique est employé dans les boissons non alcoolisées comme régulateur de pH (E338) : principalement dans les sodas ou cola.

L'acide phosphorique est employé comme composant des engrais, des détergents, ciments dentaires comme catalyseur ou dans les métaux inoxydables, et dans la production des phosphates, utilisés dans les adoucisseurs d'eau.

L'acide phosphorique est souvent utilisé en solution dans des produits utilisés en mécanique pour dérouiller les pièces métalliques. Il sert aussi à la phosphatation de pièces métalliques pour les protéger de l'oxydation à l'air libre.

2. Généralités sur le procédé de fabrication d'ACP

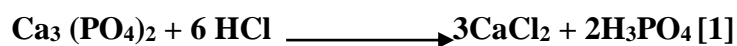
➤ Procède de fabrication d'acide phosphorique

↳ *Procédé par voie humide :*

Il consiste à attaquer les phosphates naturels par un acide fort. Ces procédés utilisent l'attaque du minerai de phosphate par un acide minéral en solution aqueuse. Les trois grands types d'acides utilisés sont :

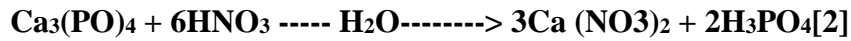
Les acides chlorhydrique, nitrique ou sulfurique, généralement l'acide utilisé pour cette mission est l'acide sulfurique parce qu'il présente beaucoup d'avantages tels que la facilité de séparation par filtration du sulfate de calcium de l'acide phosphorique.

- **L'attaque par l'acide chlorhydrique est représentée par l'équation :**



Il y a donc production simultanée de chlorure de calcium, produit presque sans valeur, qui est soluble dans la solution d'acide phosphorique produite. Comme il est difficile de l'en extraire, ce procédé est très peu utilisé.

- **L'attaque par l'acide nitrique se représente par l'équation:**

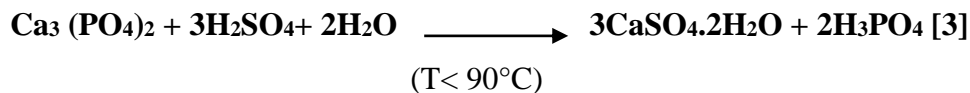


Il y a production de nitrate de calcium qui est très soluble dans la solution d'acide phosphorique. Pour l'en extraire sous forme de cristaux, il faut refroidir vigoureusement la solution, ce qui rend le procédé onéreux et explique finalement que l'utilisation de cet acide est très limitée.

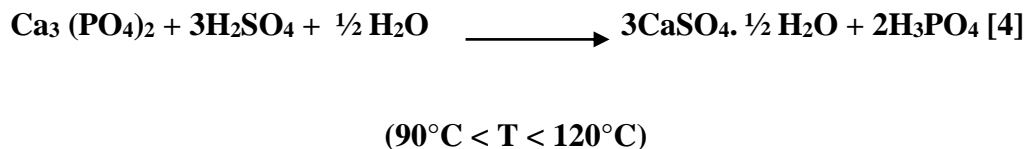
- **L'attaque par l'acide sulfurique :**

L'attaque à l'acide sulfurique se caractérise par l'apparition de sulfate de calcium dans l'acide phosphorique fabriqué. Suivant la température à laquelle elle se produit, le sulfate de calcium est plus ou moins hydraté et prend naissance soit sous forme de di hydraté (ou **gypse** : $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), soit sous forme de semi-hydrate (ou **plâtre** : $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), soit sous forme d'anhydre (ou **sulfate de calcium anhydre** CaSO_4).

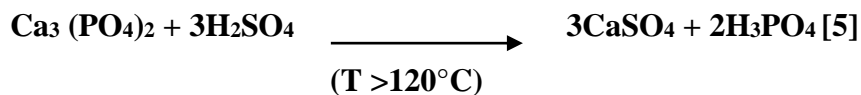
□ **Procédé di hydrate :**



□ **Procédé semi-hydrate :**



□ **procédé anhydre :**



La différence entre les procédés ci-dessus est lié au degré d'hydratation et par conséquent la forme de cristallisation du sulfate de calcium CaSO_4 qui constitue un produit secondaire qui doit être éliminé après filtration. Le procédé largement utilisé est le procédé di-hydraté.

➤ **Description générale d'atelier phosphorique**



Le but général de l'atelier phosphorique c'est la production de l'acide phosphorique concentré à 54% en P_2O_5 . Elle est caractérisée par une installation simple répartie en Cinq unités : **le broyage, l'attaque-filtration, le stockage 29%** et **le stockage 54%** et **la concentration**.

A Maroc Phosphore III et IV ses étapes sont réparties sous forme d'unités :

- **L'unité de Broyage** : son rôle est de broyer les phosphates provenant des stocks à une granulométrie demandée à l'attaque afin d'augmenter la surface spécifique et d'assurer ainsi une bonne attaque.
- **L'unité d'Attaque-Filtration** : l'unité où s'effectue l'attaque des phosphates par l'acide sulfurique pour donner la bouillie, et la filtration de cette dernière pour donner l'acide phosphorique à 29%.
- **L'unité de stockage** : l'acide produit à 29% est stocké dans les bacs après avoir subi une dé-sursaturation (pour bien agiter la bouillie), et une décantation afin de diminuer le taux de solide contenu dans l'acide.
- **L'unité de concentration** : lieu où s'effectue la concentration de

L'acide phosphorique dilué provenant d'unité Attaque-filtration par évaporation sous vide, L'atelier phosphorique à jorf lasfar utilise deux procédés de fabrication d'ACP.



Chapitre III : Problématique, études bibliographiques



Objectif

Le présent projet est focalisé sur la possibilité de recycler des membranes usées provenant des usines de dessalement d'eau de mer afin de clarifier l'acide phosphorique des solides en suspension.

Alors, on va essayer d'augmenter le flux hydraulique des membranes et à chaque fois tester l'efficacité du recyclage par mesure des taux de solides dans l'opération de filtration d'ACP.

1. Généralités sur les procédés membranaires

1.1. Procédés membranaire

Les procédés membranaires deviennent de plus en plus importants dans de nombreux secteurs comme l'industrie pharmaceutique, l'industrie agro-alimentaire, la production d'eau potable, l'environnement et la production d'énergie. Pendant longtemps, l'essentiel des opérations basées sur des membranes ont été des séparations. Cependant plus récemment, les nouveaux matériaux développés ont été exploités comme contacteurs. Dans ce cas là, ce n'est plus la sélectivité de la membrane qui est recherchée, mais sa capacité à matérialiser une interface entre des phases qui doivent échanger de la matière ou de l'énergie.

1.1.1. Avantages

Comparés aux techniques dites conventionnelles, les avantages des procédés membranaires sont nombreux. Dans la plupart des cas :

- Le procédé est réalisé à température ambiante, ceci est particulièrement important dans l'industrie agro-alimentaire et la biotechnologie.
- Le fractionnement est fait sans changement d'état.
- L'intégration industrielle est facile : les équipements membranaires sont modulaires c'est à dire avec toujours un dimensionnement ajusté et les opérations peuvent être facilement conduites en continu et automatisées avec fiabilité.
- L'environnement est respecté : les procédés intégrant les membranes sont à considérer comme des opérations propres.



1.1.2. Définition d'une membrane

Une membrane est une barrière matérielle (film polymère, céramique ou, rarement, métallique) qui permet le passage sélectif de certains composés sous l'action d'une force agissante. Les forces de transfert peuvent être :

- un gradient de pression : microfiltration (MF), ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF), osmose inverse (OI) et perméation gazeuse (PG),
- un gradient de concentration : dialyse, hémodialyse et membranes liquides,
- un gradient d'activité combinant pression et concentration : pervaporation (PV),
- un gradient de potentiel électrique : électrodialyse conventionnelle (ED), électrodialyse à membranes bipolaires (EDMB) et électrodialyse à membranes ou électro-électrodialyse (EED).

Comme dans le schéma qui suit, on peut voir clairement le transfert des petites particules d'un côté à l'autre de la membrane :

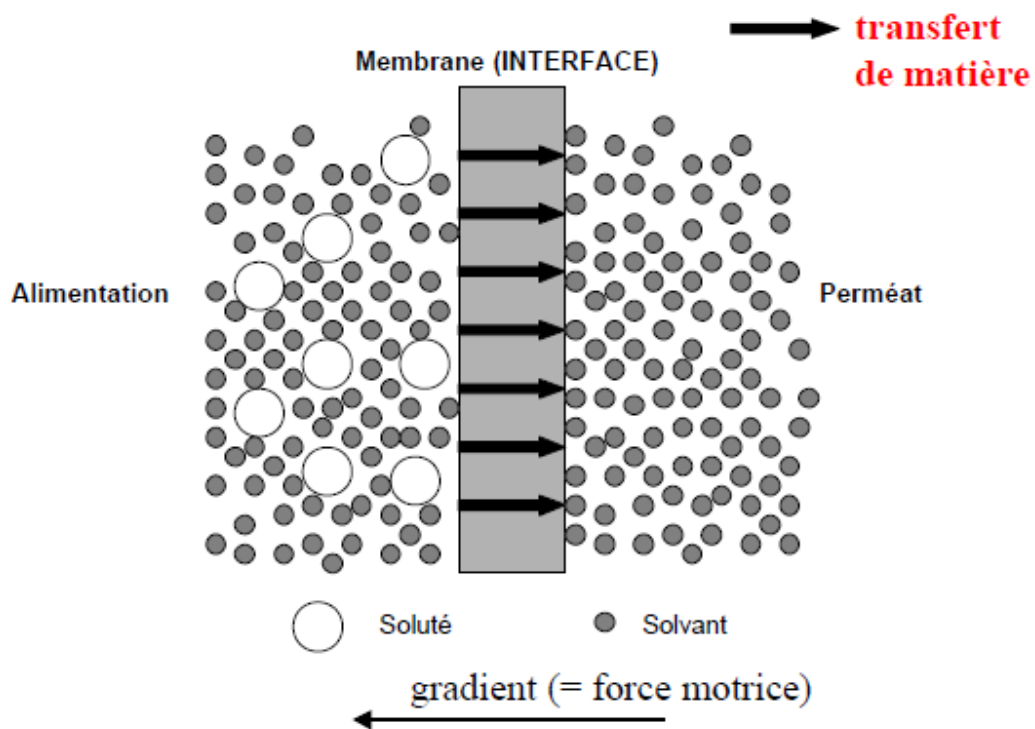


Figure 2:schéma de transfert dans une membrane



1.1.3. Classification des membranes à pression

Elles sont fabriquées, pour la plupart d'entre elles, à partir de polymères organiques (acétate de cellulose, polysulfones, polyamides, etc). Les qualités de ces matériaux leur confèrent une grande adaptabilité aux différentes applications. Environ 90 % des membranes d'ultrafiltration et de microfiltration sont constituées de membranes organiques.

a) **Microfiltration (MF) et Ultrafiltration (UF)**

Ce sont deux techniques voisines. La séparation dans les deux cas se fait par une différence de pression de part et d'autre de la membrane. La filtration s'opère le plus souvent en mode tangential, c'est à dire que le fluide circule parallèlement à la membrane afin de limiter l'accumulation des espèces arrêtées à la surface de celle-ci, contrairement à la filtration frontale. Leurs principales différences sont : la taille des constituants retenus, la pression de travail appliquée et les flux de filtration.

Dans la Microfiltration on utilise des membranes avec des pores de taille comprise entre 0.1 et 10 μm . Les membranes de microfiltration éliminent toutes les bactéries.

L'Ultrafiltration permet de séparer les molécules de poids moléculaire compris entre 1 000 et 500 000 daltons.

b) **Nanofiltration (NF)**

Elle couvre un domaine de séparation intermédiaire entre l'ultrafiltration et l'osmose inverse dans la famille des procédés membranaires sous pression. Elle propose une séparation en fonction de la taille et de la charge des particules. La nanofiltration présente l'intérêt de retenir la matière organique (de faible poids moléculaire) et laisser passer préférentiellement les sels monovalents. Cette séparation sélective permet d'éliminer les composés organiques (de poids moléculaire supérieur à 200 daltons), sans déminéraliser les solutions.

c) **Osmose Inverse (OI)**

L'Osmose Inverse est un procédé haute pression, énergétiquement performant, utilisé pour l'élimination de l'eau par concentration de composés à faible poids moléculaire.

L'Osmose Inverse peut aussi être utilisé pour le traitement des eaux usées. Ce procédé



est couramment utilisé pour le pré-concentration des produits laitiers ou alimentaires avant l'évaporation, le traitement des condensats des évaporateurs et la purification des eaux de process. L'osmose inverse utilise des membranes denses sans porosité qui laissent passer le solvant et arrêtent les ions.

La photo suivante nous montre une coupe d'une membrane spirale :

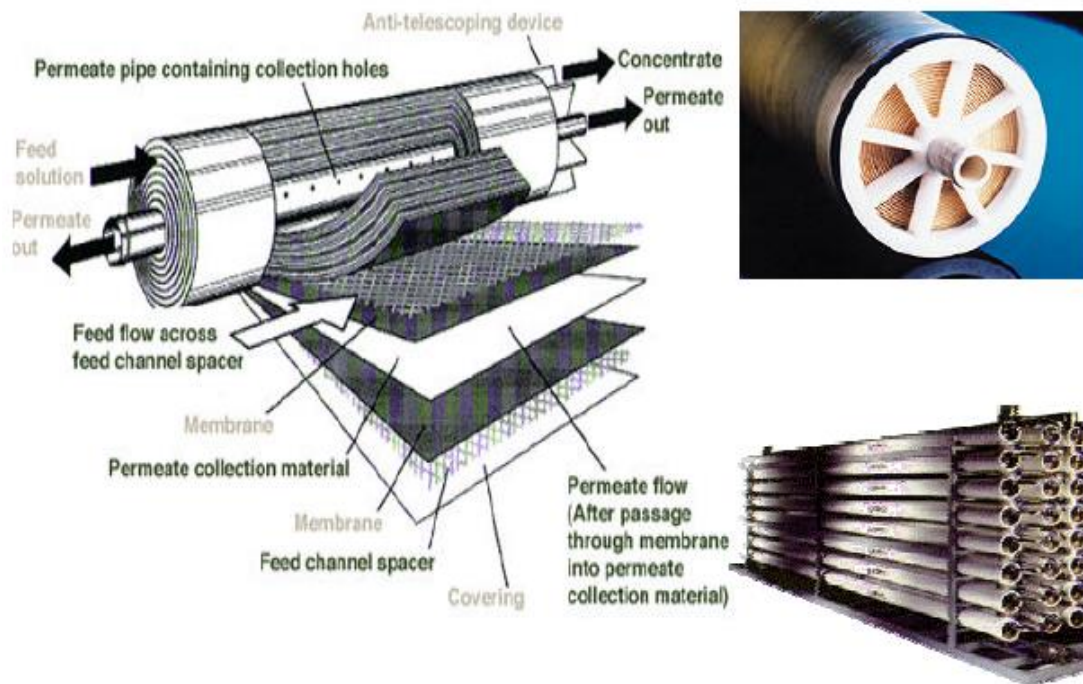


Figure 3:schéma descriptif d'une membrane organique spirale

D'après la nature des matériaux constitutifs des membranes on peut trouver des membranes organiques ou inorganiques (minérales).

1.2. Membranes recyclées

Le Vieillessement des membranes d'osmose inverse ou nanofiltration, tel qu'elles sont utilisés pour le dessalement de l'eau ou autre application industrielle se manifeste de deux manières, par une perte semi-perméabilité et la perte de production. En d'autres termes, à l'utilisation, les membranes laissent passer une proportion croissante de soluté ou de sels dissous et, en outre, ils offrent une plus grande résistance au solvant ou à l'eau. Cela oblige le remplacement des membranes qui ont atteint un certain degré de vieillissement par de nouvelles membranes.

Il y a peu de gens qui ont essayé de recycler les membranes organiques afin de les réutilisés dans d'autres applications.



Eric Bertrand et Nino Macaluso [1], ont inventés le Procédé de recyclage d'une membrane bitumineuse, la membrane est réduite en morceaux qui sont introduits dans une unité de recyclage, où ils sont chauffés et broyés,

Alday Ansola Francisco Javier, Rodriguez Gonzalez Juan Jose[2], procédé permettant de recycler des membranes d'osmose inverse usées provenant d'usines de dessalement d'eau de mer ou d'usines similaires et de les réutiliser comme membranes de microfiltration dans d'autres types d'usines de traitement comme, par exemple, des usines de traitement des eaux usées. Ce procédé consiste à éliminer la couche active de la membrane à l'aide d'un produit décapant adapté pour ne pas endommager la couche microporeuse de la membrane, selon l'étude ils ont utilisé le **permanganate de potassium** comme produit décapant, et ils ont conclu que les membranes convertie sont en mesure de filtrer de manière satisfaisante dans la plage de microfiltration.

2. Etudes réalisées pour la clarification d'ACP :

L'acide phosphorique produit par voie humide contient de la matière solide et de la matière organique provenant des composés de phosphates. Cependant, ils peuvent également apparaître soit suite à l'addition d'acide sulfurique, soit suite à une corrosion des équipements.

La clarification d'acide phosphorique est une étape importante dans la production de l'acide phosphorique. La diminution de taux de solide et du carbone organique, évite les problèmes au niveau des installations industrielles et augmenter sa pureté également.

L'étude d'**Ansola et Col [2]** montre la possibilité de filtrer et retenir les matières solides et les sels à différents pH par enlèvement de la couche active de la membrane en utilisant seulement la couche microporeuse résistante au milieu acide.

Une étude **[4]**, montre la possibilité d'extraire les impuretés minérales et organiques par le chloroforme (CHCl_3). Les résultats regroupés dans le tableau suivant :

composition chimique	ACP 30% avant extraction	ACP 30% après extraction
Ni (ppm)	11	10
Cr (ppm)	76	70
V (ppm)	87	80
Cd (ppm)	4	4
As (ppm)	9	9



Zn (ppm)	127	119
Cu (ppm)	16	16
U (ppm)	116	111
C org (ppm)	1363	115

Tableau 1: composition d'ACP avant et apres extraction

3. Filtration frontale

Au cours de notre étude, nous allons utiliser un procédé de séparation tel que la filtration.

Définition :

La filtration est un procédé de séparation permettant de séparer les constituants d'un mélange qui possède une phase liquide et une phase solide au travers d'un milieu poreux.

L'utilisation d'un filtre permet de retenir les particules du mélange hétérogène qui sont plus grosses que les trous du filtre (porosité). Le liquide ayant subi la filtration est nommée filtrat ou perméat, tandis que la fraction retenue par le filtre est nommé résidu, rétentat ou gâteau.

Types de filtration

Il existe deux principales techniques de filtration :

- La filtration frontale, la plus connue, consiste à faire passer le fluide à filtrer perpendiculairement à la surface du filtre. C'est la technique employée par exemple pour les filtres à café. Les particules étant retenues par le filtre, cette technique est limitée par l'accumulation des particules à sa surface, qui finissent peu à peu par le boucher (colmatage).
- La filtration tangentielle permet de faire passer le fluide tangentiellemer  le fluide qui permet à celui-ci de traverser le filtre. Les particules, dans ce cas, restent dans le flux de circulation tangentielle, et le bouchage s'effectue ainsi beaucoup moins vite. Cependant, cette technique est réservée à la filtration des très petites particules, d'une taille allant du nanomètre jusqu'au micromètre.



4. Plans d'expériences

Les plans d'expériences sont utilisés dans les études industrielles en recherche-développement. Ils interviennent dans de nombreux domaines industriels.

On peut notamment citer :

- Industries chimiques, pétrochimiques et pharmaceutiques ;
- Industries mécaniques et automobiles ;
- Industries métallurgiques ;
- Leur utilisation vise aux buts suivants :
 - Détermination des facteurs clés dans la conception d'un nouveau produit ou d'un nouveau procédé ;
 - Optimisation des réglages d'un procédé de fabrication ou d'un d'appareil de mesure ;
 - Prédiction par modélisation du comportement d'un procédé.
- Les plans d'expériences s'inscrivent dans une démarche générale d'amélioration de la qualité.
- Le succès de la démarche originale des plans d'expériences réside dans la possibilité d'interprétation de résultats expérimentaux avec un effort minimal sur le plan expérimental : la minimisation du nombre nécessaire d'expériences permet un gain en temps et en coût financier.
- Il faut néanmoins comprendre que les plans d'expériences ne sont pas un outil destiné a priori à la recherche fondamentale car ils ne permettront jamais une explication du phénomène physico-chimique étudié.

La méthode des plans d'expériences permet d'avoir une approche sûre, fine et rentable du phénomène étudié, elle vise :

- Une diminution notable du nombre, du temps et du coût des essais.
- L'augmentation du nombre des facteurs étudiés ou de leurs niveaux.
- Le réglage facile des paramètres d'un procédé.
- Une prise en compte d'éventuelles interactions entre facteurs.
- Une recherche de la réponse optimale.
- Une modélisation simple des résultats.
- Une bonne précision dans la détermination des résultats.



4.1. Types des plans d'expériences

Il existe trois grandes familles de plans d'expériences qui permettent de s'adapter à la plupart des situations :

- **Les plans de criblages:** dont l'objectif est de découvrir les facteurs les plus influents sur une réponse donnée en un minimum d'expériences. C'est la plus simple des familles car il est proche de l'intuition expérimentale (elle est parfois considérée comme une sous-famille de la deuxième famille).
Et trouver la relation mathématique qui lie les réponses mesurées aux variables associés aux facteurs soit via une démarche mathématique analytique ou purement matricielle
- **Les plans de modélisation:** dont l'objectif est de trouver la relation mathématique qui lie les réponses mesurées aux variables associés aux facteurs soit via une démarche mathématique analytique ou purement matricielle. Les plans factoriels complets et fractionnaires (2 niveaux par facteurs avec modèles linéaires) ainsi que les plans pour surfaces de réponse (au moins 3 niveaux par facteurs avec modèles du second degré) font partie de cette famille.
- **Les plans de mélange:** dont l'objectif est le même que la deuxième famille mais leurs facteurs ne sont pas indépendants et sont contraints (par exemple leur somme/ ou leur rapport doit être égale à une certaine constante).
Et trouver la relation mathématique qui lie les réponses mesurées aux variables associés aux facteurs soit via une démarche mathématique analytique ou purement matricielle

4.2. Plan d'expériences numériques

Le développement de l'informatique et des moyens de calcul a entraîné l'élaboration de simulateurs de phénomènes physiques de plus en plus complexes (basés sur des lois de la physique, de la chimie, des systèmes d'équations différentielles, etc.). Il en résulte que la réalisation de simulations peut devenir longue en terme de temps de calcul (et donc coûteuse). Une des solutions permettant de résoudre un tel problème consiste à réaliser un ensemble de simulations bien choisies afin d'obtenir à moindre coût des informations sur le phénomène simulé. Ce choix d'un petit nombre de simulations donnant un maximum d'information entre une nouvelle fois dans la problématique des plans d'expériences.



4.3. Logiciels pour les plans d'expérience

L'outil informatique est nécessaire à la réalisation rapide et précise d'une étude menée à l'aide d'un plan d'expériences. Ceci peut être utile tout d'abord pour bénéficier d'une assistance à la création du plan d'expérience (plan classique, plans optimaux, etc.), puis pour réaliser tous les calculs fastidieux (recherche des estimateurs, tests d'hypothèses, etc.) et enfin pour obtenir tous les types de sorties conviviales existants (diagrammes de Pareto, représentations graphiques des surfaces de réponses, etc.).

Il est enfin possible d'utiliser des logiciels directement spécialisés dans la problématique des plans d'expériences. Il s'agit le plus souvent de modules particuliers des logiciels de statistique telle que JMP, S-Plus, SPSS, Startgraphics, Genstat, etc...



Chapitre IV : Etude expérimentale



Introduction

Dans cette étude expérimentale nous nous intéressons au recyclage des membranes utilisées dans des procédés de purification.

Nous allons vérifier l'efficacité des membranes recyclées par la mesure des paramètres suivants :

- flux d'eau
- taux de solide dans le permeat

Le but, est d'enlever la couche active de la membrane de nanofiltration et osmose-inverse afin de la transformer en une de microfiltration et/ou ultrafiltration.

Afin de recycler les membranes nous allons tester trois oxydant et un solvant organique :

- KMnO_4
- NaOH
- H_2O_2
- Solvant(TBP) Tributyl phosphate

1. Oxydants choisis

Nous regroupons dans le tableau 2 suivant, les oxydants, leurs concentration ainsi que leurs fabricant :

Tableau 2: oxydants utilisés pour régénérer les membranes de NF et d'OI

Oxydant	Concentration à préparé	Fabricant
H_2O_2 (30%)	commercial non dilué	laboratoires SOLVACHIM
KMnO_4 (poudre)	0,01M (2g/l)	laboratoires SOLVACHIM
NaOH (soude caustique écaille)	5M (200g/l)	SNEP
Solvant organique(TBP) Tributyl phosphate $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{P}$	commercial	PRAYON



Pour nos essais, nous avons utilisé les oxydants précédents, soit séparément soit des mélanges binaires (50%/50%).

2. Description de cellule de filtration frontale :

Pour réaliser les essais expérimentaux, nous avons utilisés la cellule de filtration frontale de Nanofiltration qui est caractérisée par:

- Supporte des pressions jusqu'à 12bar ;
- Fabriquer en acier ;
- Posée sur 4 pieds ;
- Une entrée d'air comprimé par le haut ;
- Une sortie de 11mm de diamètre du bas de la cellule pour récupérer le produit filtré ou le perméat ;
- Composée de 3 pièces en acier :
 - Un couvercle en haut
 - Un cylindre au milieu
 - Un support sur lequel on pose la membrane de surface : 551 cm²



Figure 4:photos des 3 pièces de la cellule

- Ces trois pièces sont rassemblées par 32 boulons et 32 écrous



Figure 5: cellule de filtration frontale

- Un compresseur d'air pour travailler sous pression : pression maximale 12 bar

3. Membranes utilisées

Au cours de notre étude, nous avons utilisé deux types de membranes : la Nanofiltration et l'Osmose-Inverse :



Figure 6: photos des membranes de nanofiltration(a) et d'osmose inverse(b) spirales

Le tableau suivant décrit les membranes utilisées et leurs caractéristiques :

Tableau 3: caractéristiques des membranes utilisées

membrane	Type	Composition	Utilisation	Durée d'utilisation
NF	PES 10	couche active en polyether-sulfone	ACP	2



OI	ESPA	Composite Polyamide	Dessalement d'eau de mer	9
----	------	------------------------	-----------------------------	---

4. Protocole de recyclage des membranes

4.1. Recyclage préliminaire

A partir d'une membrane Nanofiltration (PES_10) usée, on a préparé des petit morceaux sous forme de disque (diamètre= 4,5 cm) pour les tester après, ensuite on calcule le flux d'eau qui passe dans chaque échantillon par filtration sous vide. Les concentrations des oxydants sont citer dans le tableau suivant :

Tableau 4: concentration des oxydant

oxydant	NaOH	H ₂ O ₂	KMnO ₄	solvant	NaOH+H ₂ O ₂	KMnO ₄ +NaOH
concentration	200g/l	commercial non dilué	2g/l	****	50%NaOH+50%H ₂ O ₂	50% KMnO ₄ +50%NaOH

➤ Dans des béchers de 250 ml :

- On prépare 50ml de chaque solution oxydant
- on met chaque solution dans un bécher séparé
- on immerge dans chaque bécher deux morceaux de membrane pour évaluer l'effet du temps
- on enleve la première série après 24h et le reste après 7 jours

Résultats de recyclage préliminaire

Le tableau 5 regroupe les résultats du recyclage préliminaire des membranes par les oxydants choisis :

Tableau 5: resultats du recyclage preliminaire



Oxydant	observation
NaOH	Apparition de petites particules blanches de la solution provenant de la dégradation de la couche active
KMnO ₄	Apparition d'une coloration jaune dans la solution violette de KMnO ₄
H ₂ O ₂	Pas de réaction avec la couche active de la membrane rien n'apparaît même après 7 jours
Solvant	Pas de réaction avec la couche active même après 7 jours
NaOH (50%) +H ₂ O ₂ (50%)	Pas de réaction avec la couche active même après 7 jours la seule réaction est celle entre NaOH et H ₂ O ₂ ; et avec le temps la disparition totale des deux réactifs
NaOH (50%) +KMnO ₄ (50%)	Changement de la couleur de la solution d'une solution violette à une solution bleu puis verte et enfin jaune avec un dépôt brun

le tableau ci-dessus, indique que les oxydants :NaOH ; KMnO₄ ; NaOH (50%) +KMnO₄ (50%) , sont les plus adaptés pour recycler les membranes de NF et d'OI.

4.2. Recyclage des membranes

A partir de la membrane PES_10, nous avons préparé des échantillons d'un diamètre de 265 mm.



Figure 7:membrane utilisée dans la filtration frontale

En essayant de traiter ces membranes par les oxydants déjà choisi dans l'étude préliminaire.

➤ **Méthode de travail :**

- Dans des éprouvettes en plastique de 250 ml, on immerge les échantillons de membranes dans les solutions choisies ;
- Chaque éprouvette contient deux disques de membrane ;
- Après 24h on enlève la première série des membranes de chaque éprouvette ;
- Après 7 jours on enlève le reste.
- En attendant de les utiliser soit en essais d'eau, ou clarification d'acide on doit les garder dans l'eau.

5. Protocole de filtration frontale

La filtration a été réalisée sous pression perpendiculaire en utilisant un compresseur :

- 5 bar pour l'eau (mesure du flux) ;
- 9 bar pour l'acide phosphorique (clarification) ;

6. Flux hydraulique

En utilisant la cellule de filtration frontale déjà décrite pour mesurer le flux hydraulique.



$$\text{Flux hydraulique} = \frac{\text{masse ou volume d'eau filtré}}{\text{temps de passage du volume filtré} \times \text{surface de filtration}}$$

- Masse en Kg d'eau filtré par unité de temps et par surface de passage
- Temps de filtration en heure
- Surface de filtration = 0,950334 cm² (diamètre=11 mm) ou section de passage
- Unité L/h*cm² ou Kg/h*cm²

7. Taux de solide

En plus de l'observation à l'œil nue, nous avons mesuré le taux de solide contenu dans les solutions : solution mères, perméats et retentats (concentrât)

méthode de mesure des taux de solides :

Dans des béchers de 50 ml, on pèse une masse de la solution d'acide selon les étapes suivantes :

- ✓ On prend une masse d'environne 30 g de la solution d'acide à filtrer
- ✓ On verse l'acide pesé dans les creusets et le laisser filtrer ;
- ✓ Puis on met les creusets dans l'étuve pour évaporer l'acide ;
- ✓ Et on vérifie à chaque fois la masse du creuset jusqu'à sa stabilisation ;
- ✓ Retrancher la masse trouvée de celle de la masse du creuset vide.



Chapitre V : Résultats



Introduction

A l'instar des essais préliminaires nous avons montré que la régénération des membranes de Nanofiltration et d'osmose inverse est possible par NaOH, KMnO_4 ou leur mélange.

✚ plan d'expériences :

Nous avons appliqué le plan d'expérience pour les essais concernant le recyclage des membranes par un mélange de KMnO_4 et NaOH. Il va nous permettre d'évaluer l'effet des deux oxydants, du temps et de la température afin de connaître l'oxydant adapté pour recycler notre membrane.

- Facteurs :

Nous regroupons dans le tableau 6 les paramètres ainsi que leurs niveaux de variations :

Tableau 6:niveaux des facteurs du plan de criblage

Facteurs	Temps	Température	NaOH	KMnO_4
Unité	jour	°C	g/l	g/l
niveau -1	1jour	25	50	1
niveau +1	7jours	50	200	2

En utilisant un plan de criblage de 4 facteurs (plan de Blackett bruman), nous avons effectué 8 essais comme montrent le tableau 7 :



Le tableau 7 représente le plan d'expériences, et la réponse étudiée est le flux hydraulique :

Tableau 7: Plan d'expériences

N°Exp	temps de traitement (jour)	Température (°C)	oxydant NaOH(g/l)	oxydant KMnO4 (g/l)	flux hydraulique (L/h*cm ²)
1	7jours	50	200	1	2,87
2	1jour	50	200	2	2,55
3	1jour	25	200	2	2,46
4	7jours	25	50	2	2,14
5	1jour	50	50	1	2,02
6	7jours	25	200	1	2,79
7	7jours	50	50	2	2,22
8	1jour	25	50	1	2,09

Après exécution des essais et traitement des données du plan de criblage. On a obtenu les résultats de la réponse, donc on doit les analyser :

- Analyse des résultats du plan de criblage :

La figure ci-dessous représente le graphe des effets des facteurs :

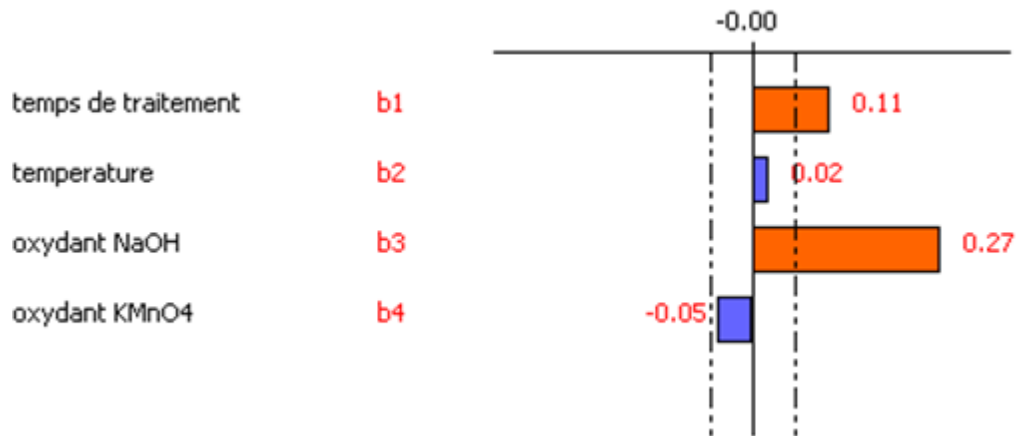


Figure 8: graphe des effets des facteurs sur le flux

L'analyse du graphe des effets ci-dessus montre clairement que seuls les quantités de l'oxydant NaOH et le temps ont une influence positive sur le flux hydraulique. Les autres paramètres sont jugés sans influence. (KMnO₄, température)

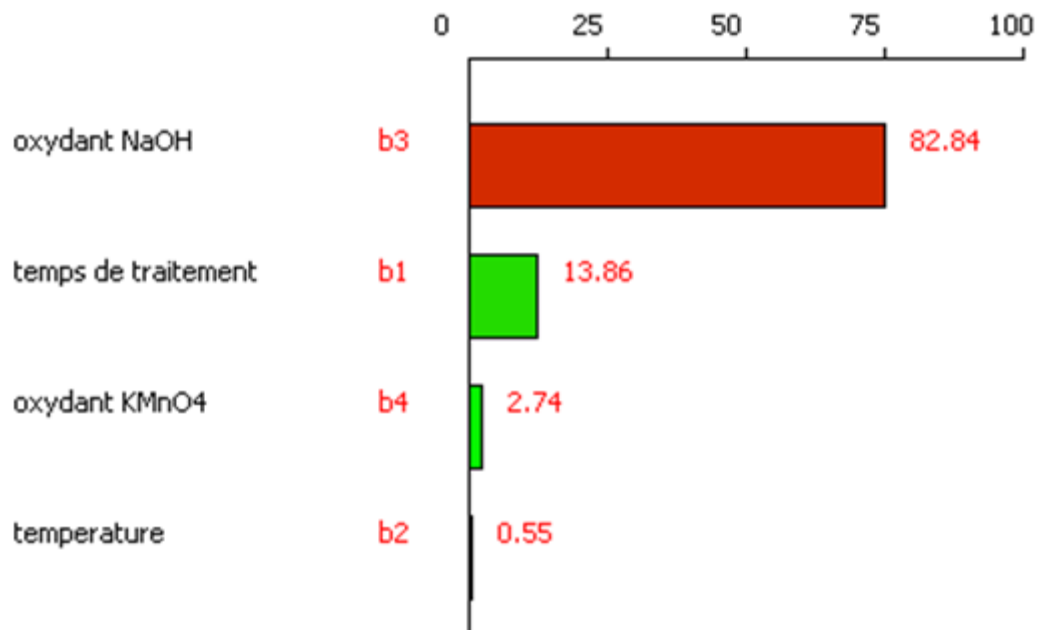


Figure 9: graphe de Pareto des effets des facteurs

L'analyse de Pareto représentée dans la figure 9 montre que seule la quantité de l'oxydant NaOH a une influence. En effet, lui seul a une influence à hauteur de 83% sur le procédé de recyclage.

Afin de confirmer ou vérifier le résultat du plan de criblage, on va essayer de recycler les membranes par les oxydants NaOH et KMnO₄ séparément.



Alors on a essayé de la traiter dans ces différents oxydants et on a eu les résultats suivants :

Membrane NF PES 10

Recyclage par NaOH (5 M) :

- On a pu observer l'effet de l'oxydant NaOH sur la membrane comme le montre la photo suivante :

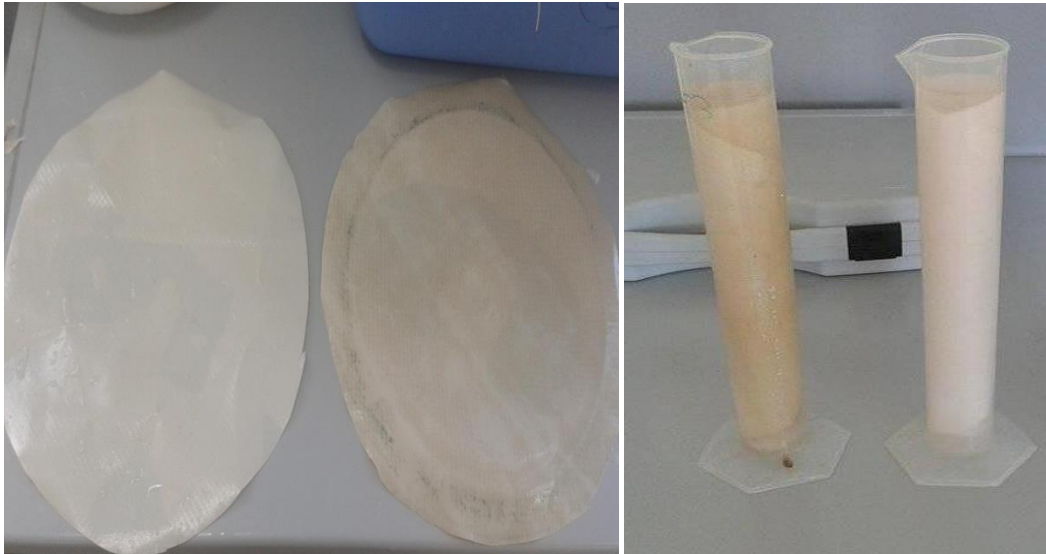


Figure 10; a:membrane après et avant recyclage; b:membrane immergée dans l'oxydant

La photo montre que la soude a joué le rôle d'un agent de nettoyage. La soude à éliminé le colmatage(les solides retenus pendant l'utilisation de la membrane) irréversible, ces résidus ne seront pas éliminés par simple nettoyage a l'eau, donc on aura besoin d'un agent oxydant comme NaOH.



- résultats de mesure des flux et observations :

Tableau 8: résultats de mesure de flux et observations

NF immergée dans NaOH	flux hydraulique initial (L/h*cm ²)	flux hydraulique après traitement (L/h*cm ²)	observations
1 jour	1,8	2,47	Apparition de petites particules blanches de la solution provenant de la dégradation de la couche active
7 jours	1,8	2,74	

On constate qu'il n'y a pas une grande différence entre une membrane traitée pendant 24h et 7 jours au niveau du flux hydraulique.

Filtration d'acide phosphorique par membrane recyclé par NaOH :

Même si on n'a pas pu dégrader la couche active de la membrane de Nanofiltration par NaOH, mais on procédera à la Filtration d'ACP par les membranes traitées par NaOH, nous avons calculé les taux de solide de chaque solution et le rendement des abattements de chaque cas.

Ce tableau rassemble les résultats de la filtration d'acide phosphorique et les valeurs des taux de solides contenus dans chaque solution perméat, solution mère ou concentrât, et le taux d'abattement de chaque membrane :

Tableau 9: taux de solide et abattement

ACP filtré par membrane traitée	%taux de solide			Abattement
	Perméat	Solution mère	Concentrât	
1 jour	0,13	0,9	0,98	86%
7 jours	0,188	0,9	0,9	79%



D'après le tableau, nous avons constaté que la membrane immergée dans NaOH pendant 24 h nous a donnée un bon rendement d'abattement par rapport à celle de 7 jours.

Ce qui montre qu'une journée est suffisante pour la régénération de la membrane par immersion dans NaOH.

Les photos ci-dessous montrent que le perméat est claire par contre le concentrât est foncé par rapport à la solution brute ce qui montre élimination de matières organiques ainsi les matières solides.

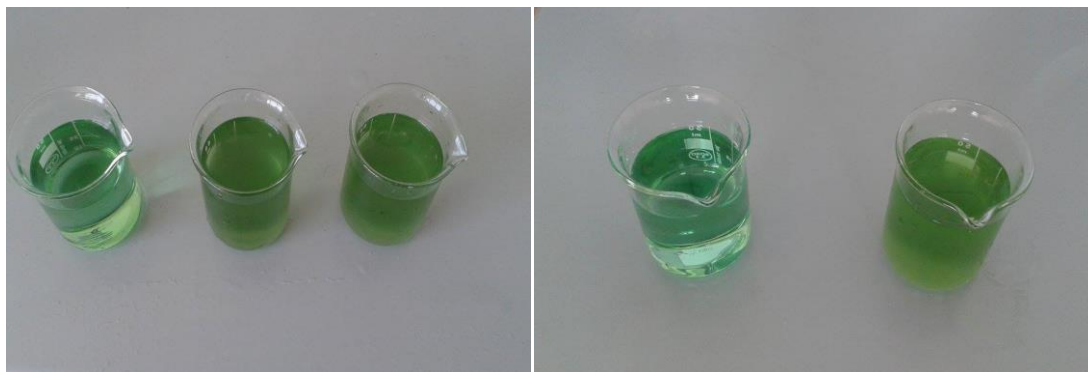


Figure 11 : Acide phosphorique clarifié par les membranes régénérées par NaOH

Après la filtration de l'acide phosphorique par ces membranes traitées par NaOH pendant 24h et 7 jours, on a mesuré a nouveau le flux hydraulique de l'eau :

-le flux hydraulique= $3.00 \text{ L/h}\cdot\text{cm}^2$

✚ Recyclage par KMnO_4 0,01M (2g/l) :



Figure 12: membrane apres et avant recyclage par KMnO_4



Le KMnO_4 a changé la couleur initiale de la membrane, elle est devenue marron foncé, par contre nous n'avons pas observé une dégradation au niveau de la peau active de la membrane. Le flux hydraulique est quasi constant avant et après l'immersion de la membrane dans l'oxydant KMnO_4 .

Tableau 10: résultats de flux et observations

NF(KMnO_4)	Flux hydraulique initial ($\text{L/h}\cdot\text{cm}^2$)	Flux hydraulique après traitement ($\text{L/h}\cdot\text{cm}^2$)	Observations
1 jour	1,8	1,81	Apparition d'une coloration jaune dans la solution violette
7 jours	1,8	1,91	

L'oxydant KMnO_4 n'a pas un effet significatif sur la membrane, car le flux hydraulique est quasi-constant en fonction du temps.

Le tableau 12 indique les taux de solides des solutions filtrées par des membranes traitées par KMnO_4 . Les taux de solides pour les deux essais ont montré que l'abattement obtenu est de 57% à 61%.

Tableau 11 : taux de solide et abattement des membranes recyclées par KMnO_4

ACP filtré par membrane traitée	%taux de solide			Abattement
	Perméat	Solution mère	Concentrât	
1 jour	0,35	0,9	0,92	61%
7 jours	0,39	0,9	0,901	57%



Figure 13: acide clarifier par membranes recyclées par KMnO_4

Membrane OI ESPA

Cette membrane a été utilisée pendant 9 ans pour le dessalement d'eau de mer, lors de cette étude nous n'avons pas utilisé le plan d'expériences. Les essais ont été réalisés comme suit :

- Immerger des morceaux dans une éprouvette remplie d'une solution de NaOH (200g/l)
- Immerger des morceaux dans une éprouvette remplie d'une solution de KMnO_4 (2g/l)

Immerger des morceaux dans une éprouvette remplie d'une solution de mélange de NaOH et KMnO_4 . En se basant sur des essais effectués sur les membranes NF PES-10, nous avons travaillé à deux niveaux de temps 24 h et 7 jours.



Figure 14: membranes OI immergées dans les oxydants

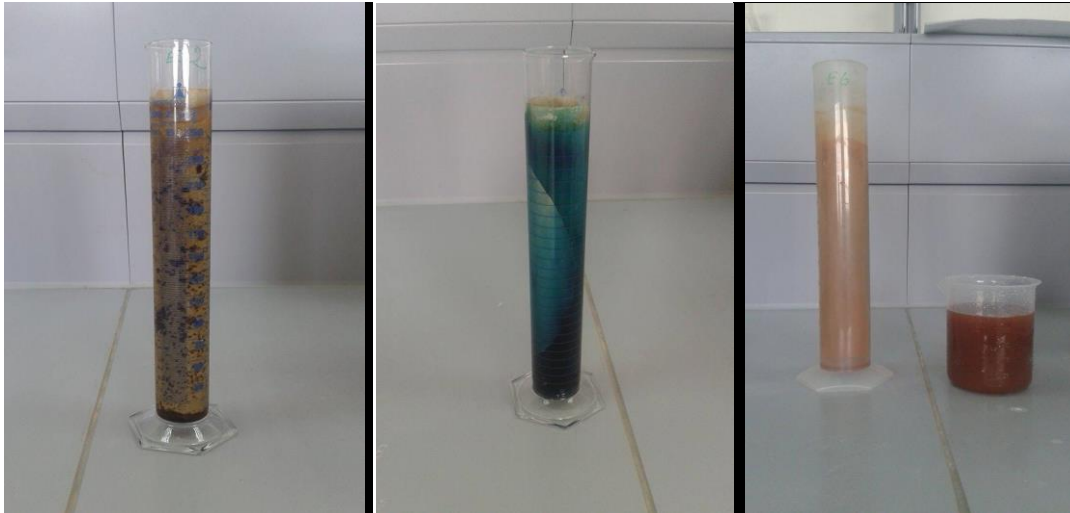


Figure 15: changement de coloration du mélange de NaOH et $KMnO_4$

Tableau 12: Dégradation de la membrane d'OI par les oxydants

OI(NaOH)	observations	OI($KMnO_4$)	observations	OI (mélange)	observations
1 jour	Dégradation de la couche de support en polyester	1 jour	pas de changement sur la surface de la membrane	1 jour	Dégradation de la couche de support en polyester
7 jours		7 jours		7 jours	

Comme montre les photos de la figure 17, la membrane d'OI est dégradée dans NaOH. Cet oxydant est agressif pour l'OI.

La NaOH dégrade la peau active de la membrane OI après une journée d'immersion. L'essai de filtration a donné une bonne performance, l'abattement de taux de solide est de 70%, ce qui montre que cet oxydant est adapté pour la régénération d'OI.



Figure 16: dégradation de la membrane recyclée par NaOH



Tableau 13: l'abattement de taux de solides de l'acide phosphorique filtré par la membrane OI ESPA régénérées par différents oxydants

OI ESPA		% taux de solide			Abattement
		Perméat	Solution mère	Concertât	
NaOH	24h	0,27	0,9	1,2	70%
	7 jours	0,283	0,9	1	69%
KMnO4	24h	0,41	0,9	1,1	54%
	7 jours	0,4	0,9	0,98	56%
Mélange	24h	0,28	0,9	1	69%
	7 jours	0,29	0,9	0,97	68%

Le tableau indique que la clarification de l'ACP 29% P2O5 par des membranes usées est possible. L'abattement atteint 70%.



Conclusion

Le stage que j'ai effectué au sein du centre de recherche et développement du groupe OCP m'a été d'un grand profil, il m'a permis d'appliquer les bases acquises lors de ma formation théorique et de développer mes connaissances dans le domaine de la chimie analytique.

Dans cette étude nous avons pu régénérer les membranes usées, et les utilisées pour la clarification d'acide phosphorique.

Pour cette étude nous avons appliqué le plan d'expérience pour sélectionner les facteurs (temps, températures et autres) qui influent sur le comportement des membranes étudiées ainsi sur leurs régénérations.

L'étude bibliographique a permis de sélectionner plusieurs oxydants pour la régénération des membranes tels que NaOH, KMnO_4 ,.....par contre notre étude expérimentale a montré que la soude est l'oxydant le plus adapté pour régénérer les membranes d'osmose inverse et de nanofiltration usées.

Ces membranes régénérées ont permis d'atteindre un abattement de 70% pour les matières solides. Ces résultats encourageants permettront d'ouvrir la voie d'application de ces membranes dans le traitement d'acide phosphorique. En plus de gain économique, l'utilisation de la membrane usée permet de respecter l'environnement (pas de déchet, pas de solvant organique et des effluents à régénérer).

Afin de compléter cette étude, une étude d'optimisation doit être mise en jeu. Elle consistera à chercher les conditions opératoires optimales susceptibles de garantir un meilleur rendement, par l'utilisation d'un autre type de plans d'expériences conçu pour ce type d'études.



Bibliographie

- [1] : Eric Bertrand, Nino Macaluso(2004), Procédé et unité de recyclage d'une membrane bitumineuse.
- [2] : Alday Ansola Francisco Javier, Mixta De Aguas De Las Palmas S, Rodriguez Gonzalez Juan Jose(2003), Procédé de recyclage de membranes d'osmose inverse.
- [3] : CERPHOS(2006), caractérisation, identification et élimination des M.O contenues dans l'ACP industriel
- [4]: AGAL MOHAMED;ALI NAJOUA BEN,(1982),PROCEDE DE CLARIFICATION ET DE DEFLUORATION SIMULTANEEES DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE ET ACIDE OBTENU PAR CE PROCEDE

Rapport-gratuit.com 
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES