

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIETE (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية و التجارية

(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 28227 A1** (51) Cl. internationale : **C02F 1/52; C02F 1/44**
(43) Date de publication : **02.10.2006**

(21) N° Dépôt :
29101

(22) Date de Dépôt :
13.06.2006

(30) Données de Priorité :
18.12.2003 FR 0314917

(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT :
PCT/FR2004/003012 24.11.2004

(71) Demandeur(s) :
DEGREMONT, 183, Avenue du 18 Juin 1940 92508 RUEIL MALMAISON (FR)

(72) Inventeur(s) :
LANGLAIS, Chrystelle

(74) Mandataire :
M. MEHDI SALMOUNI-ZERHOUNI

(54) Titre : **PROCEDE DE TRAITEMENT DE FLUIDES PAR COAGULATION SUR MEMBRANES**

(57) Abrégé : Procédé de traitement de fluides, notamment d'eaux usées associant des étapes de coagulation/ floculation, clarification par décantation ou flottation et une étape de filtration sur membranes de micro-, ultra-, nano ou hyper-filtration, caractérisé en ce qu'il comporte une double injection d'un ou de plusieurs réactifs de coagulation, respectivement 75,0 à 125 % de la dose optimale de coagulation ou dose annulant le potentiel Zêta (pZ), dans une zone (zone n°1) située en amont de l'étape de clarification (2) et 0,1 à 25,0 % de la dose optimale annulant le pZ, dans une seconde zone (zone n°2) située en amont de l'étape de filtration sur membranes (4) . (Figure 1)

ABREGE

Procédé de traitement de fluides, notamment d'eaux usées associant des étapes de coagulation/ floculation, clarification par décantation ou flottation et une étape de filtration sur membranes de micro-, ultra-, nano ou hyper-filtration, caractérisé en ce qu'il comporte une double injection d'un ou de plusieurs réactifs de coagulation, respectivement 75,0 à 125 % de la dose optimale de coagulation ou dose annulant le potentiel Zeta (pZ), dans une zone (zone n°1) située en amont de l'étape de clarification (2) et 0,1 à 25,0 % de la dose optimale annulant le pZ, dans une seconde zone (zone n°2) située en amont de l'étape de filtration sur membranes (4).

(Figure 1)

FIGURE DE L'ABREGE DESCRIPTIF

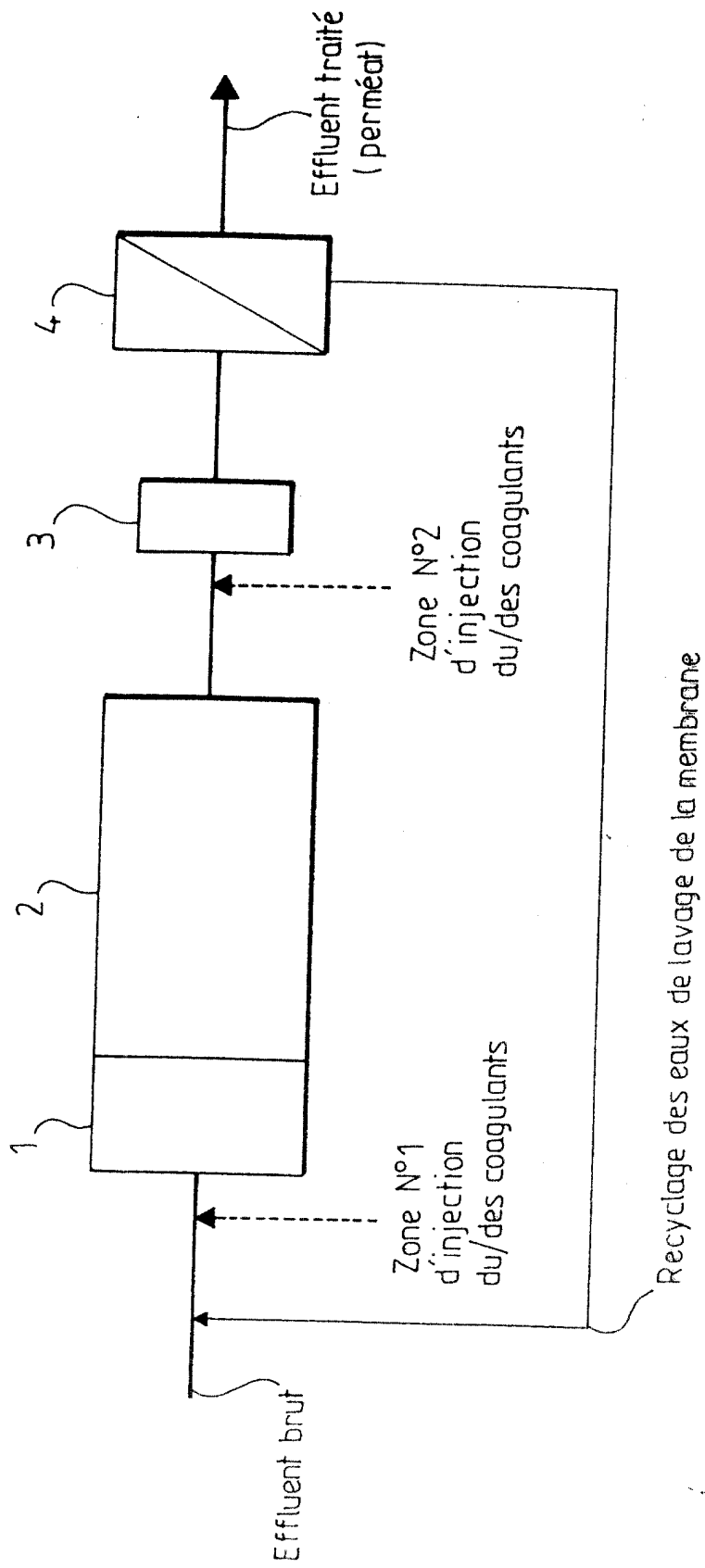


FIG.1

Procédé de traitement de fluides par coagulation sur membranes

La présente invention concerne un procédé destiné à
5 l'amélioration des performances épuratoires de la filière
de traitement de liquide, tels que notamment des
effluents, de type coagulation-clarification-filtration
sur membrane(s) ainsi qu'à l'amélioration des
performances hydrauliques de la ou des membranes au sein
10 d'une telle filière de traitement (maîtrise du
colmatage).

Les membranes de micro-, ultra-, nano et hyperfiltration
sont sensibles au colmatage induit par les différentes
15 substances particulières, colloïdales ou dissoutes
contenues dans les effluents à filtrer, en particulier
les eaux : matières en suspension, matières organiques,
organismes biologiques (notamment bactéries, levures,
algues)etc.

20

Dans les faits, ce colmatage se traduit par une
diminution des performances hydrauliques de la membrane
qui a un fort impact sur la fiabilité et la compétitivité
des technologies membranaires.

25

Par ailleurs, certaines de ces substances colmatantes
peuvent "traverser" la membrane et réduire la qualité de
l'effluent filtré. Ces substances dissoutes qui
traversent la membrane peuvent être responsables de
30 goûts, odeurs et constituer des précurseurs de sous-
produits d'oxydation, la production de ces sous-produits
d'oxydation pouvant intervenir lors de la désinfection
ultérieure de ces effluents par exemple par chloration.

L'homme de l'art est donc face à une double problématique :

- celle du colmatage de la membrane;
- et celle de la qualité de l'effluent filtré.

5

Face à ce constat, deux stratégies sont développées conjointement :

- Mise en œuvre de procédures de lavage des membranes visant à gérer le colmatage et à restaurer les performances hydrauliques. Ces procédures sont
10 largement décrites dans la littérature.

15

- Implantation d'une ou de plusieurs étapes de prétraitement visant à réduire le potentiel colmatant des fluides avant leur mise en contact avec la membrane. Outre la réduction du colmatage de la membrane, les prétraitements apportent
15 généralement une amélioration de la qualité finale de l'effluent filtré.

20

Parmi ces prétraitements, on peut citer notamment la coagulation qui est connue pour permettre l'élimination des matières organiques et des matières colloïdales en suspension (voir notamment le Memento de l'eau, Tome 1,
25 Chapitres 3.1 & 4.1 édité par Degrémont en 1989). En particulier, l'homme de l'art sait que la coagulation par des sels métalliques permet de déstabiliser les colloïdes, d'éliminer certaines matières organiques dissoutes après adsorption sur les floccs formés. L'homme
30 de l'art connaît également l'utilisation de coagulants organiques (polymère cationique à bas poids moléculaires) seuls ou en synergie avec un sel métallique pour réaliser cette étape de coagulation.

Pour caractériser cette étape de traitement, il existe plusieurs approches :

- 5 - par essais de « jar test » en laboratoire (simulation d'une clarification par décantation) ou de « flottatest » (simulation d'une clarification par flottation),
- 10 - par mesure du potentiel Zéta (pZ) (également qualifiée de mesure de la mobilité électrophorétique) et surtout l'évolution du dit pZ en fonction des doses de coagulant, jusqu'à déterminer la dose qui annule le pZ et qui correspond donc au taux de traitement requis pour
15 obtenir une coagulation optimale.

Ces deux approches conduisent à définir une dose de coagulant, dite "dose optimale de coagulation" qui selon l'expérience acquise par l'homme de l'art est la dose qui
20 permet une clarification optimisée, une bonne qualité de l'eau clarifiée et qui, par conséquent va assurer les meilleures conditions de fonctionnement pour la membrane (c'est à dire les conditions les moins encrassantes ou colmatantes pour la membrane).

25

Cette dose dite "dose optimale" est exprimée en concentration de "matières actives". L'homme de l'art connaît alors :

- 30 - une concentration massique ou molaire de métal pour le ou les coagulants de nature minérale ; comme par exemple les sels de fer ou d'aluminium,
- une concentration massique ou volumique de produit commercial ou de produit actif, en fonction des

indications du fournisseur, dans le cas des coagulants organiques.

Enfin, l'homme de l'art caractérise l'emploi en synergie
5 de coagulant(s) minéral(aux) et organique(s) par deux concentrations respectives de matières actives telles que définies précédemment. Ces deux concentrations sont généralement associées à une concentration globale équivalente en métal.

10

Dans le cas des technologies membranaires peu sensibles à la teneur en matières en suspension du fluide à filtrer, la clarification est réalisée directement sur la membrane en s'affranchissant de l'étape intermédiaire de
15 décantation ou de flottation. C'est ainsi que, dans la littérature, de nombreuses publications évoquent l'utilisation ou l'injection de sel(s) métallique(s) en amont des traitements sur membranes. Il est à souligner que ces publications mentionnent des doses proches de
20 celle annulant le pZ ou, tout au moins, des doses élevées, avoisinant 30 % et plus de la dose dite optimale pour annuler le pZ.

Pour les fluides fortement pollués et/ou les technologies
25 membranaires sensibles à la teneur en matières en suspension du fluide à filtrer, il est usuel de mettre en œuvre une étape de clarification (décantation ou flottation) en amont de la membrane. Dans cette configuration, la qualité de l'effluent filtré est
30 d'autant plus élevée et le colmatage de la membrane d'autant plus réduit que les étapes préliminaires de coagulation-clarification sont optimisées, en particulier par la mise en œuvre de la dose optimale de coagulant en

amont du décanteur ou flottateur. En effet, le colmatage de la membrane est alors d'autant plus réduit que la coagulation produit des particules avec un pZ proche de zéro (Lahoussine-Turcaud V., Weisner M.R., Bottero J.Y. 5 et Mallevialle J., 1990, Coagulation pretreatment for ultrafiltration of a surface water, *J. Am. Water work Assoc.*, 81, 76-81). et que le fluide à filtrer sur la membrane est exempt de floc (Soffer Y., Ben Aim R., Adin 1. (2000) Membrane for water reuse : effect of pre- 10 coagulation on fouling and selectivity, *Water science and technology*, 42 (1-2), 367 - 372).

La présente invention s'est fixé notamment pour objectifs :

- 15 - d'améliorer la qualité du fluide traité par une filière de type coagulation-clarification-filtration sur membrane(s),
- de réduire le colmatage de la ou des membranes et d'améliorer leurs performances hydrauliques,

20

et de parvenir à ce résultat technique tout en améliorant l'économie du procédé, c'est à dire :

- sans augmenter la dose de réactifs et si possible en la réduisant,
- 25 - augmenter significativement le flux de production ($l/h.m^2$),
- réduire la surface de membrane à installer.

Le titulaire a constaté de manière surprenante pour 30 l'homme de l'art qu'une conduite dégradée de l'étape de coagulation-clarification (dose de réactif inférieure à la dose optimale de coagulation) associée à une seconde

étape de coagulation en amont de l'étape de filtration sur membrane(s) permettait d'améliorer significativement la qualité de l'effluent filtré et de réduire le colmatage des membranes et ce, tout en conservant une
5 dose globale de coagulant inférieure ou égale à la dose optimale de coagulation. Ce constat est d'autant plus surprenant qu'il implique en amont de la ou des membranes une qualité d'eau dégradée et la présence de floccs censés, selon l'homme de l'art, augmenter le pouvoir
10 colmatant du fluide à filtrer.

Ainsi selon la présente invention, on effectue une double injection d'un ou de plusieurs réactifs de coagulation respectivement en une première zone située en amont de
15 l'étape de clarification et en une seconde zone en amont de l'étape de filtration sur membranes. Selon l'invention, chaque zone de coagulation peut être alimentée par deux ou plusieurs points d'injection de façon à permettre une addition plus progressive de la
20 même dose de réactifs ou d'éviter des interférences chimiques lorsque l'on est amené à utiliser des réactifs susceptibles de réagir les uns sur les autres.

Pour un effluent brut donné, caractérisé par sa dose
25 optimale de coagulation, la double coagulation sur membranes, objet de la présente invention, se caractérise par une répartition de l'injection de/des coagulant(s) entre la clarification et la filtration sur membranes dans les proportions suivantes : 75,0 à 125 % de la dose
30 optimale de coagulant est injectée en amont de l'étape de clarification et 0,1 à 25,0 % de la dose optimale est injectée, en amont de l'étape de filtration sur membranes.

Selon un mode de mise en œuvre de ce procédé, l'injection d'un ou plusieurs réactifs de coagulation est respectivement de 75,0 à 99,9%, de préférence de 80,0 à 99,9%, en amont de l'étape de clarification et de 0,1 à 5 20,0%, en amont de l'étape de filtration sur membranes.

Selon un autre mode de mise en œuvre de l'invention, l'injection d'un ou de plusieurs réactifs de coagulation est respectivement de 90,0 à 99,9% en amont de l'étape de clarification et de 0,1 à 10% en amont de l'étape de 10 filtration sur membranes.

La présente invention se caractérise également par la possibilité d'injecter des réactifs de natures chimiques 15 différentes respectivement en amont de l'étape de clarification et de l'étape de filtration sur membranes.

Cette conduite « étagée » du prétraitement par coagulation-clarification en amont de la ou des membranes 20 présente en effet de nombreux avantages :

- en premier lieu, il est observé une réduction du colmatage de la membrane, ce qui dans les faits permet d'améliorer les performances hydrauliques de 25 la membrane et de réduire la surface de membrane à installer (diminution des coûts d'installation et d'exploitation),
- le colmatage de la membrane étant mieux maîtrisé, on observe une exploitation et des procédures de lavage plus faciles à mettre en œuvre (réduction du coût 30 d'exploitation : lavages moins fréquents, concentration plus faible en réactif(s) de lavage),

- les deux points précédents se traduisent dans les faits par une réduction des rejets (pertes en eau) et plus globalement une pratique plus respectueuse de l'environnement.

5

Pour un dosage global de réactif de coagulation inférieur ou égal à la dose optimale de coagulation, la mise en œuvre du procédé objet de la présente invention se traduit également par :

- 10 - une meilleure qualité finale de l'effluent filtré comme l'illustrent les exemples cités ci-après,
- la possibilité de mettre en œuvre respectivement deux réactifs (ou mélange de réactifs) de coagulation de nature différente et/ou deux
15 conditions de coagulation différentes (condition de pH par exemple) en amont du clarificateur et en amont de la membrane, ceci afin d'optimiser au mieux successivement la clarification par décantation ou flottation, puis la clarification par membrane,
- 20 - une possible réduction des coûts de réactif (cas d'une dose de réactif inférieure à la dose optimale de coagulation),
- dans le cas d'un recyclage des eaux de lavage de la membrane contenant du réactif de coagulation en
25 amont du clarificateur (décanteur ou flotateur), il est également observé une amélioration de la première étape de clarification et en particulier une réduction du temps de floculation par effet "masse de contact" bien connu sur les décanteurs à
30 lit de boue ou à recirculation de boue.

D'autres caractéristiques et avantages de la présente invention ressortiront de la description faite ci-après, en référence aux dessins annexés sur lesquels :

- 5 - La figure 1 est une vue schématique illustrant une installation mettant en œuvre le procédé objet de cette invention et,
- la figure 2 représente les courbes illustrant les avantages et effets techniques apportés par
- 10 l'invention.

En se référant à la figure 1, on voit que le dispositif pour la mise en œuvre de l'invention comporte un coagulateur-floculateur 1 ainsi qu'un clarificateur 2

15 (flottateur ou décanteur) dans lesquels est admis le fluide brut à traiter. Ce dispositif peut également comprendre un second coagulateur-floculateur 3. Après clarification, le fluide est filtré sur une ou plusieurs membranes 4 de micro-, ultra-, nano- ou hyper-filtration.

20 Selon l'invention, une double injection d'un ou de plusieurs réactifs de coagulation et, à cet effet, on prévoit deux zones d'injection, comme indiqué sur la figure 1 :

- une zone numéro 1 en amont de l'étape de clarification, cette injection correspondant à 75,0
- 25 à 125 % de la dose optimale de coagulation c'est-à-dire à la dose annulant le potentiel Zéta (pZ), ou de 75,0 à 99,9 % de cette dose ou bien de 90,0 à 99,9% de cette dose ;
- 30 - une zone numéro 2 en amont de l'étape de filtration sur membrane(s), cette injection correspondant à 0,1 à 25,0 % de la dose optimale de coagulation c'est-à-dire à la dose annulant le potentiel Zéta (pZ), ou

de 0,1 à 20,0 % de cette dose ou bien de 0,1 à 10%
de cette dose.

Selon un mode de réalisation de l'invention, chaque zone
5 de coagulation n°1 et/ou n°2 peut être alimentée par deux
ou plusieurs points d'injection ainsi qu'on l'a mentionné
ci-dessus.

Selon l'invention, les réactifs de coagulation peuvent
10 être constitués d'un mélange de réactifs. Par ailleurs,
les réactifs injectés dans la zone numéro 1 peuvent être
différents de ceux injectés dans la zone numéro 2. De
même, les conditions de coagulation, notamment de pH
peuvent être différentes pour les deux étapes de
15 coagulation, ces conditions pouvant impliquer une
correction de pH en amont de l'une ou des deux étapes de
coagulation.

Ainsi qu'on l'a représenté sur la figure 1, les eaux de
20 lavage de la ou des membranes 4 sont recyclées en amont
de l'étape de clarification.

Afin de faire ressortir les avantages et effets
techniques apportés par l'invention, on a donné ci-après
25 des exemples comparatifs de mise en œuvre.

Exemple 1 :

Les essais ont porté sur le traitement d'une eau de
30 surface (Seine) dont les caractéristiques sont résumées
(en colonne EB) dans le tableau ci-après.

En essai de laboratoire, la dose optimale « jar test »
annulant le pZ de l'eau à traiter est de 60mg/l de FeCl₃.

Deux essais de traitement de cette eau de surface, par une filière de type coagulation-floculation-décantation-filtration suivie d'une membrane d'ultrafiltration, ont été réalisés en parallèle :

5

- Filière 1 exploitée selon les recommandations de l'homme de l'art, soit une injection de 100% de la dose optimale jar test en amont du décanteur (60 mg/l FeCl₃),

- 10 - Filière 2 exploitée selon la présente invention avec une injection de 50 mg/l FeCl₃ en amont du décanteur (soit 83,3 % de la dose optimale de coagulation) et 5 mg/l de FeCl₃ en amont de la membrane (soit 8,3% de la dose optimale de coagulation). Les résultats obtenus sont
15 illustrés par le tableau et par la figure 2.

La double coagulation, objet de la présente invention et mise en œuvre selon les conditions énoncées ci-dessus, induit une amélioration significative de la qualité de
20 l'effluent traité : + 4 à +10 % de rendement d'élimination des matières organiques (Oxydabilité, UV, COT, Absorbance UV) pour la filière de traitement n°2.

Par ailleurs, en dépit d'une dégradation de la qualité de
25 l'eau décantée et la présence de floc dans l'effluent au contact de la membrane, on observe une réduction significative du colmatage de la membrane. Cette réduction se traduit par une augmentation de 30% du flux de filtration au travers de la membrane pour une même
30 pression transmembranaire appliquée de $0,55 \cdot 10^5$ Pa (figure 2). Cette réduction du colmatage de la membrane est telle qu'elle a autorisé une augmentation de la durée du cycle de filtration de 30 à 45 min.

On remarquera en particulier que ces améliorations sont obtenues avec un dosage global de réactif de seulement 91,6 % de la dose optimale de coagulation, soit une
5 réduction de la consommation de réactifs de l'ordre de 10%.

Tableau
Qualité des effluents

	EB	Filière 1			Filière 2		
		ED	EUF	%	ED	EUF	%
MeS (mg/L)	5,0	2,5	<1	-	4,0	<0,1	-
Turbidité (NTU)	4,1	1	<0,1	-	2,6	<0,1	-
COT (mg C/l)	3,0	2,3	1,9	36,6	2,6	1,6	46,6
Oxydabilité KMnO ₄ (mg O ₂ /L)	3,6	2,5	1,95	45,8	2,75	1,65	54,2
Couleur réelle (°H)	6	4,4	4,4	26,7	4,5	4,2	30,0
UV (m-1)	5,7	4,3	4,3	24,6	4,4	4,1	28,1

- 5 Légende : EB = Eau brute, ED = eau décantée, EUF = eau ultrafiltrée, % = rendement d'élimination sur la totalité de la filière de traitement

Exemple 2 :

10

L'essai a porté sur le traitement d'une eau de mer dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Turbidité : 0,42 NTU
 - Absorbance UV 254 nm : 0,87 m⁻¹
- 15 - SDI₁₅ : 15 %/Min

En essai laboratoire, la dose optimale déterminée par « flottatest » est de 10 mg/l de FeCl₃.

20 Deux filières de traitement de type coagulation-flottation-filtration suivi de membrane(s) d'ultrafiltration ont été exploitées en parallèle :

- Filière 1 exploitée selon l'homme de l'art avec une injection de 10 mg/l de FeCl_3 en amont du flottateur, soit 100% de la dose optimale de coagulation,

- 5 - Filière 2 exploitée selon la présente invention avec une injection de 8 mg/l de FeCl_3 en amont du flottateur (soit 80% de la dose optimale de coagulation) et 2 mg/l de FeCl_3 en amont de la membrane d'ultrafiltration (soit 20%) de la dose optimale de coagulation.

10

La mise en œuvre de la double coagulation selon la présente invention dans les conditions énoncées ci-dessus a permis d'améliorer la qualité du perméat :

- 15 - le SDI du perméat de la filière 2 est de 1,7 contre 2,4 pour la filière 1,
- l'absorbance UV de la filière 2 est de 0,230 contre 0,296 pour la filière 1.

20 Dans ce cas, pour un même taux d'encrassement de la membrane (perméabilité constante), le flux de filtration a pu être augmenté de 23%.

25 Il demeure bien entendu que l'invention n'est pas limitée aux exemples de mise en œuvre décrits et/ou représentés mais qu'elle en englobe toutes les variantes.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de traitement de fluides, notamment d'eaux usées associant des étapes de coagulation/ floculation, clarification par décantation ou flottation et une étape de filtration sur membranes de micro-, ultra-, nano ou hyper-filtration, caractérisé en ce qu'il comporte une double injection d'un ou de plusieurs réactifs de coagulation, respectivement 75,0 à 125 % de la dose optimale de coagulation ou dose annulant le potentiel Zeta (pZ), dans une zone située en amont de l'étape de clarification et 0,1 à 25,0 % de la dose optimale annulant le pZ, dans une seconde zone située en amont de l'étape de filtration sur membranes.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que chaque zone de coagulation est alimentée par un ou plusieurs points d'injection.
3. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'injection d'un ou plusieurs réactifs de coagulation est respectivement de 75,0 à 99,9 %, de préférence de 80,0 à 99,9 % en amont de l'étape de clarification/floculation et de 0,1 à 20,0 % en amont de l'étape de filtration sur membranes.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'injection d'un ou plusieurs réactifs de coagulation est respectivement de 90,0 à 99,9% en amont de l'étape de clarification et de 0,1 à 10% en amont de l'étape de filtration sur membranes.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les réactifs de coagulation sont constitués d'un mélange de réactifs de coagulation.

5

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le ou les réactifs de coagulation injectés en amont de l'étape de clarification sont différents du ou des réactifs de coagulation injectés en amont de l'étape de filtration sur membranes.

10

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les conditions de coagulation, notamment de pH, sont différentes pour les deux étapes de coagulation.

15

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que lesdites conditions de coagulation impliquent une correction de pH en amont de l'une ou des deux étapes de coagulation.

20

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les eaux de lavage de la membrane sont recirculées en amont de l'étape de clarification.

25

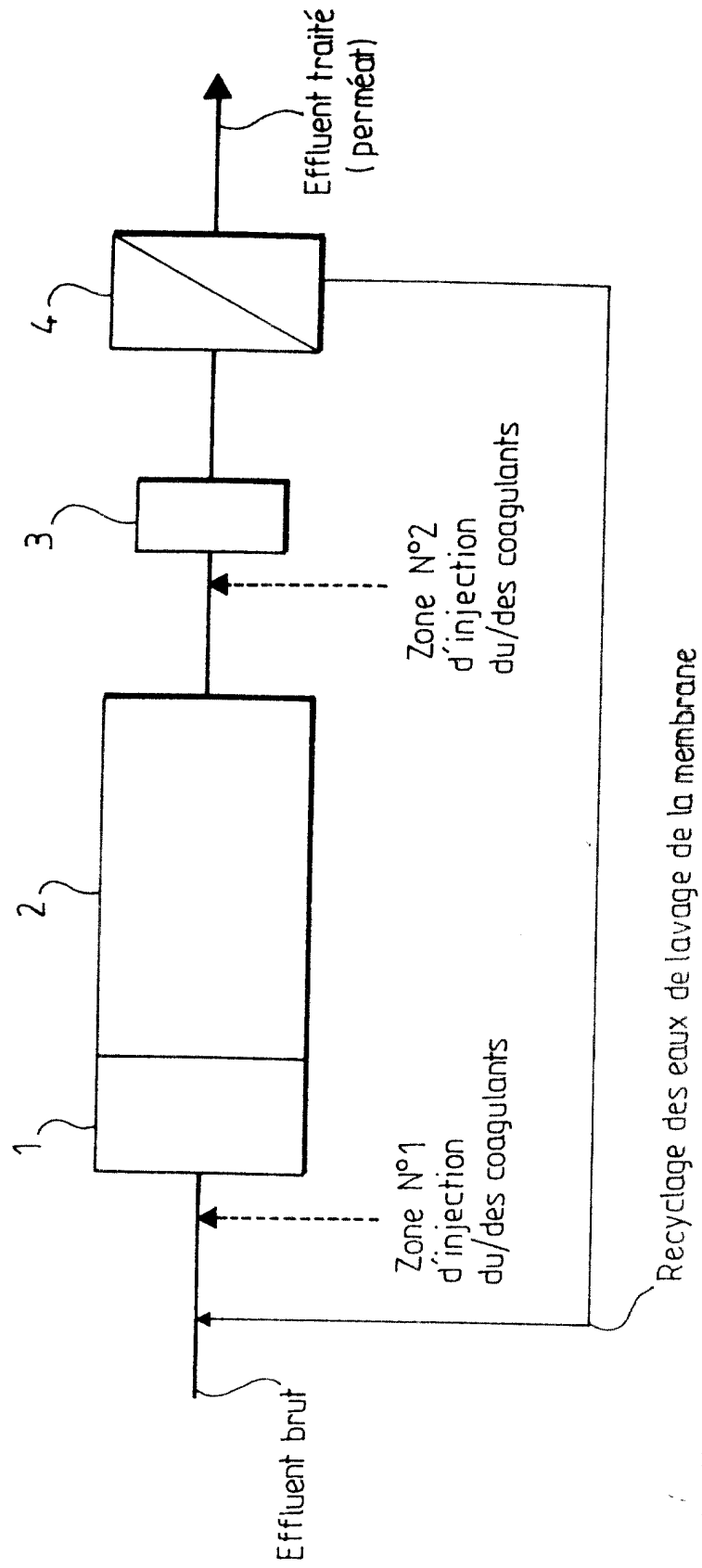


FIG.1

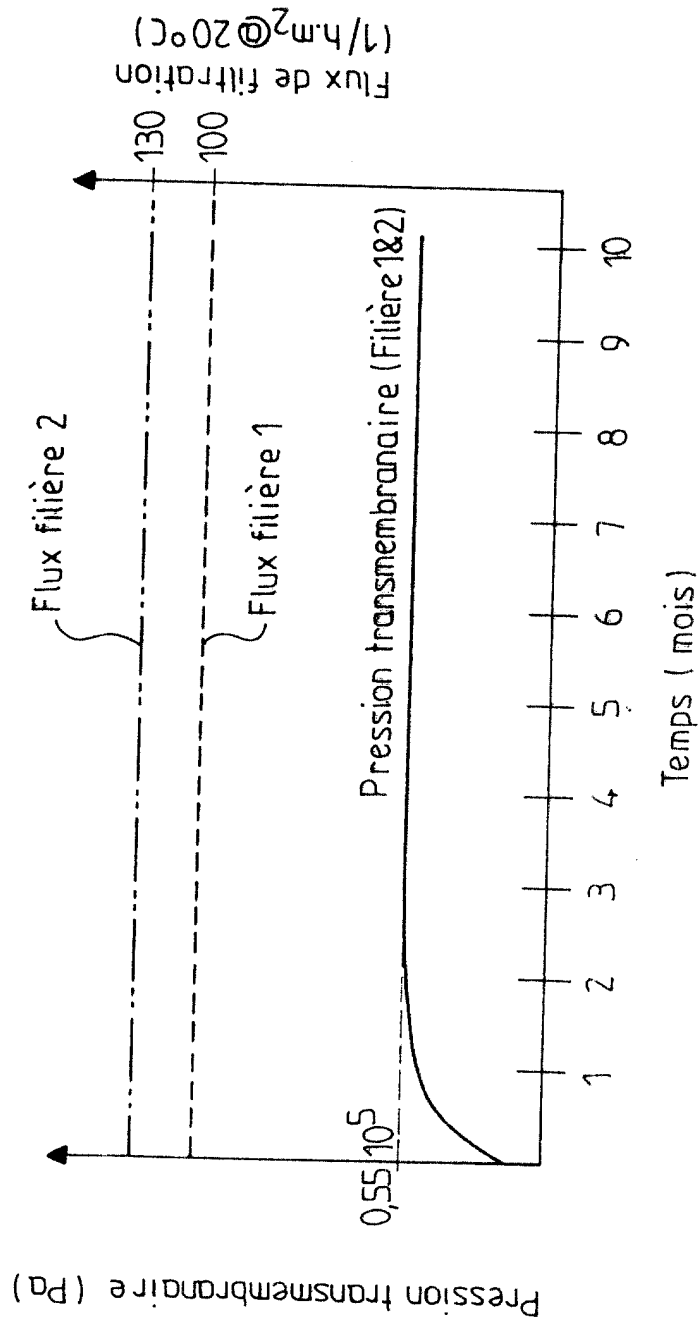


FIG.2