



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

Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences de la Technologie

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme

De Master académique

Filière : **Industries pétrochimique**

Spécialité : **Génie de Raffinage**

Présenté par : **ABDERRAHMANE Mimouna**

ZERGLAINE Ahlam

Thème

**Etude d'un procédé de filtration
membranaire : application aux traitements
d'un effluent de raffinerie**

Soutenu le,

Devant le Jury :

CHELLALI Rachid	Président	M.C.B	U. Tissemsilt
AISSAT Miloud	Encadreur	M.A.A	U. Tissemsilt
MAHROUG Hanane	Examinatrice	M.C.B	U. Tissemsilt
KERRAI Leila	Examinatrice	M.A.A	U. Tissemsilt

Année universitaire : 2020-2021

Remerciements

Tout d'abord nous remercions Dieu le tout puissant de nous Avoir donnée la force, la volonté et le privilège d'étudier et de suivre le chemin de la science.

Ensuite nous tenons à remercier notre encadreur Monsieur **AISSAT Miloud** pour son suivi et ses conseils judicieux qui nous ont été d'un grand soutien moral et qui nous ont amené à réaliser ce travail.

Nos remerciements les plus vifs s'adressent à monsieur le président et les membres de jury d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer notre travail.

Mes plus grands remerciements s'adressent à toute l'équipe du laboratoire pour leur aide, leur compréhension, leur tolérance et leur sympathie.

Nous tenons à exprimer tout notre profonde reconnaissance au toute l'équipe de la zone industrielle (Arzew) , l'ingénieure Mme **Imane** et nos plus vifs remerciements vont au chef département Mr. **BELMIMOUN .A** ; pour nous avoir accueilli au sein de son département .

Dédicace

Je dédie ce travail

A l'effort de mon père

A la santé de ma mère

A la force de mon frère et,

A la patience de mes sœurs

A toute ma famille, source d'espoir et de motivation

A tous ceux qui œuvrent et combattent pour un avenir

Meilleur, pacifique et prospère.

ZERGLAINE AHLAM

Dédicace

*Je dédie ce travail à ma précieuse mère, qui
m'a encouragé à avancer et qui m'a donné
tout son amour.*

** A la mémoire de mon père.*

** A mon frère :Rabeh.*

** A mes sœurs :Madiha ,Amel, Djemaa.*

** A tous mes amis et mes collègues.*

** A ma famille et toutes les personnes que
j'aime.*

ABDERRAHMANE MIMOUNA

Résumé

De nos jours, de nombreux procédés à membranes s'imposent dans le domaine du traitement de l'eau industrielle. Cet engouement résulte du fait incontestable, en termes d'efficacité, du pouvoir de séparations de toutes les substances (organiques et/ou inorganiques) présentes dans l'eau brute.

Pour ça nous avons élaborés une technique membranaire, on a commencé par la confection des membranes cuites à différentes températures, ensuite nous avons procédé aux techniques des caractérisations de ces membranes produites par (DRX,ATG, ATD).

ملخص

في الوقت الحاضر هناك حاجة إلى العديد من تقنيات الغشاء في مجال معالجة المياه الصناعية, هذا الحماس ينبع من حقيقة لا جدال فيها من حيث الفعالية القدرة على فصل جميع المواد العضوية أو غير العضوية الموجودة في المياه الخام.

من أجل هذا قمنا بتطوير تقنية الغشاء العام تحت الضغط على أساس الطين المحلي أو الصلصال الجزائري, بدأنا في صنع أغشية مكوية في درجات حرارة مختلفة ثم تابعنا التوصيف التقني للأغشية المنتجة مثل(الأشعة تحت الحمراء (ATD,ATG, DRX

Summary

Nowadays, many membrane processes are needed in the field of water treatment industrial water .This enthusiasm stems from the fact indisputable in terms of efficiency, power dividers of all substances (organic and / or inorganic) present in the raw water. For that we started by making the calcination membranes at different temperatures, then we proceeded with technical's characterizations of these membranes produced (DRX, ATG, ATD)

Liste des Abréviations

pH: Potentiel hydrogène

DBO5: La Demande Biochimique en Oxygène

DCO: La Demande Chimique en Oxygène

RX: Rayon X

CEC : La capacité d'échange de cation

ATG : analyse thermique gravimétrique

ATD : analyse thermique différentielle

Sommaire

Tables des matières

Remerciement	-
Dédicace	-
Résumé	-
Liste des abréviations	-
Sommaire	-
Liste des tableaux	-
Liste des figures	-
Introduction générale	16
Sommaire	
Chapitre I	
La pollution des eaux	
I.1. Introduction	19
I.2. La pollution des eaux	19
I.3. Définition des eaux résiduaires industrielles	20
I.4. Les sources de pollution des eaux	20
I.4.1. La pollution domestique et urbaine	20
I.4.2. La pollution d'origine agricole	20
I.4.3.. La pollution industrielle	21
I.5. Mode de pollution	21
I.5.1. Les pollutions accidentelles	21
I.5.2. Les pollutions diffuses	21
I.5.3. La pollution anthropique	22
I.6. Les type de pollution	22
I.6.1. La pollution physique	22
I.6.1.1. Pollution mécanique	23
I.6.1.2. Pollution thermique	23
I.6.1.3. Pollution radioactive	23
I.6.2. Pollution chimique	23
I.6.2.1. Pollution organique	24
I.6.2.2. Pollution minérale	24
I.7. Conclusion	25
Chapitre II	
Généralités sur l'argile et le Kaolin	

II-1. Généralités	27
II.2. L'argile	27
II.2.1.Définition	27
II.2.2. Structure	28
II.3.Le kaolin	29
II.3.1.Définition	29
II.3.2.Usages	29
II.3.3.Types de gisement	30
II.3.3.1.Gisements primaires	30
II.3.3.2.Gisements secondaires	30
II.3.3.3.Domaines d'application des kaolins	31
II.4.Le Kaolin de la région de Tamazert	31
II.4.1.Historique du gisement	31
II.4.2.Propriétés des kaolin industriels	32
II.4.2.1.La couleur	32
II.4.2.2. Principaux usages industriels du kaolin	33
II.4.2.3. Cristallinité des argiles	34
II.4.2.4.Capacité d'échange cationique	34
II.4.2.5. Propriétés thermiques	34
II.5.Conclusion	35
Chapitre III	
Traitement des eaux par les membranes céramique	
III.1. Introduction	37
III.2.Les techniques séparatives à membranes utilisées dans le traitement des eaux	37
III.2.1. Les différentes filières	37
III.2.1.1. L'osmose inverse	38
III.2.1.2. La nano filtration	40
III.2.1.3. L'ultrafiltration	40
III.2.1.4. Microfiltration tangentielle	41
III.3.Classification des membranes	42
III.3.1.types de structure	42
III.3.1.1.Les membranes symétriques ou isotropes	42
III.3.1.2.Les membranes asymétriques ou anisotropes	42

III.3.1.3.Les membranes composites	43
III.3.1.4.Les membranes poreuses et les membranes denses	43
III.4. Les module de filtration	44
III.5. Conclusion	46
Chapitre IV Partie expérimental	
IV.1. Introduction	48
IV.2. Synthèse des membranes	48
IV.3. La cuisson des supports membranaires	48
IV.4. Préparation du gel	49
IV.4. 1. Le procédé sol-gel	49
IV.5. Liste de matériels et équipements	50
IV.5.1. Matériels utilisés dans l'opération de la synthèse des membranes	50
IV.5.2. Equipement utilisés durant les caractérisations des membranes	50
IV.6. Préparation des membranes à base du kaolin brut	51
IV.6.1. Le mixage et le moulage	52
IV.6.2. Le séchage	53
IV.6.3. La cuisson	53
IV.6.4.1. Etude de retrait	54
IV.7. Diffractométrie des Rayons X (DRX)	55
IV.8. Montage expérimental	57
IV.9. Test de filtration de rejets industriels	58
IV .10. Traitement d'un effluent de raffinerie de pétrole dans la zone industrielle Arzew	59
IV .10. 1. Traitement primaire	59
IV .10. 1.1. Physique	59
IV .10.1.1.1. Déshuilage API	59
IV .10. 1.2. Physico-chimique	59
IV .10. 1.2.1. Coagulation	59
IV .10. 2. Traitement secondaire	59
IV .10.2.1. Réacteurs biologiques séquentiels	59
IV .10. 2.2. Remplissage	60
IV .10. 2.3. Réaction	60

IV .10. 2.4. Stabilisation	60
IV .10. 2.5. Récupération de l'eau traitée	60
IV .10. 2.6. Arrêt / récupération de la boue	60
IV .10. 3. Traitement tertiaire	61
IV .10. 3. 1. Filtration	61
IV .11. Résultats et discussion	61
Conclusion générale	63
Références bibliographiques	66

Liste Des Tableaux

Chapitre II

Tableau II. 1 : Utilisations industrielles du kaolin	33
---	-----------

Chapitre III

Tableau III.2 : Quelques exemples de modules utilisés en filtration tangentielle	45
---	-----------

Chapitre IV

Tableau IV. 1 : Variation de taux de retrait en fonction de la température de la cuisson	55
Tableau IV.2 : Paramètres de rejets d'effluents liquide industriels	61

Liste Des Figures

Chapitre II

Figure II. 1: Disposition des feuillets dans un grain argileux	28
Figure II. 2: Structure octaédrique et tétraédrique des couches d'argiles	28

Chapitre III

Figure III. 1 : Différents composés rencontrés dans les eaux naturelles et les techniques permettant leur élimination	38
Figure III. 2: Principe de l'osmose inverse	38
Figure III.3 : Installation de dessalement d'eau de mer tangentielle	40
Figure III. 4 : Principe de l'ultrafiltration	41
Figure III.5: Membranes de microfiltration (source : Générale des Eaux)	42
Figure III.6: Représentations schématiques de la structure poreuse et de la morphologie des membranes synthétiques	44

Chapitre IV

Figure IV.1 : Cuisson des supports membranaires	49
Figure IV .2 : les gels préparés par la méthode sol-gel	49
Figure IV. 3. : Préparation des différents gels	50
Figure IV. 4: Organigramme montrant les différentes étapes de la réalisation d'un support membranaire	51
Figure IV.5: Kaolin avant et après broyage	51
Figure IV.6: Supports membranaires en kaolin brut	52
Figure IV.7 : photo de mixage du kaolin	52
Figure IV.8 : photos représentent l'outil de moulage des membranes	52
Figure IV .9 : Etuve utilisée pour le séchage des membranes	53
Figure IV .10 : Four utilisée pour la cuisson des membranes	54
Figure IV. 11 : Graphe montrant les différents paliers de cuisson des membranes céramiques	54
Figure IV.12 : Diffractogramme des rayons X du kaolin brut KT2 avant Frittage	55

Figure IV.13 : Photos de l'Equipement DRX utilisé	56
Figure IV.14. Courbes ATG/ATD de la membrane avant frittage	56
Figure IV.15 : Diffractogramme des rayons X du kaolin brut KT2 après Frittage	57
Figure IV.16 : schéma synoptique du dispositif expérimenta	58
Figure IV.17 : Pilote de filtration	58
Figure IV .18: Bassins API	59
Figure IV .19. : Bacs biologiques SBR	60
Figure IV .20 : les filtres	61

Introduction Générale

Introduction générale

De nos jours, les principales causes de la pollution de l'environnement proviennent en premier lieu de la production et de l'utilisation des diverses sources d'énergie, puis des activités industrielles et, de façon paradoxale mais néanmoins importante, de l'agriculture.

À chacune de ces causes fondamentales de pollution vont correspondre d'innombrables sources de dispersion des agents polluants. Ces dernières prennent place depuis l'amont (industries extractives) jusqu'à l'aval, c'est-à-dire jusqu'aux usages domestiques, lesquels peuvent jouer dans certains cas (matières organiques fermentescibles polluant les eaux par exemple). Ainsi, la consommation de substances chimiques commercialisées auprès du grand public intervient de façon non négligeable dans la contamination de l'environnement, sans oublier les masses considérables d'engrais et de pesticides dispersés dans l'espace rural par les activités agricoles.

La pollution peut se définir comme étant la dégradation d'un milieu naturel à cause de substances chimiques et de déchets industriels. La pollution industrielle est la plus connue et la plus dangereuse de toutes les formes de pollution. En effet, ses conséquences peuvent toucher les régions qui ne sont pas industrialisées. Cette pollution s'intensifie au fur et à mesure des années. C'est pourquoi, il est important de trouver des solutions afin de limiter au maximum l'impact négatif que cela peut avoir sur la planète. Malheureusement, aucune activité industrielle ne peut fonctionner sans polluer un minimum. Cependant, une réglementation beaucoup plus stricte sur le déversement des produits dans la mer. Les effluents industriels sont de nature très variable et la législation est très sévère en terme de rejet dans le milieu naturel.

Les argiles sont des matières premières naturelles et abondantes qui sont utilisées depuis la plus haute antiquité. Les kaolins sont des matières premières argileuses naturelles qui sont généralement des mélanges hétérogènes de minéraux accompagnants la kaolinite, minéral majoritaire.

Dans le but de valoriser un kaolin algérien dans le domaine des ajouts actifs, nous voulons à travers cette recherche élaborer un Métakaolin et tester ses propriétés avec les exigences de la norme sus-citée. Le matériau prélevé de deux sources différentes a été traité thermiquement selon plusieurs cycles thermiques, en variant la température de consigne et le temps de maintien, du fait que ces deux paramètres jouent un rôle déterminant dans l'efficacité de la calcination. [1]

Introduction générale

L'objectif de ce travail est l'élaboration de supports membranaires à partir d'un produit locale (Kaolin KT2 de El-Milia) connu sous le nom de Kaolin de Tamazert, ces supports membranaires sont ensuite améliorée par l'ajout d'une couche inorganique préparée par la méthode sol gel. Ces membranes ont été fabriquées en plusieurs étapes, moulage, séchage et cuisson à différentes températures. La température de cuisson ont été testée pour la préparation des supports membranaires à atteint 1100°C.

Les méthodes de séparation par membranes sont très utilisées dans les différents domaines tels que l'industrie agroalimentaire, l'industrie pharmaceutique et la déminéralisation des eaux de mer et des eaux saumâtres. L'objectif principal de ces procédés est la clarification, la purification, et la séparation des molécules et des sels inorganiques en vue d'une éventuelle valorisation des molécules séparées ou des eaux déminéralisées dans les différentes activités liées à la vie quotidienne des citoyens [2].

Ce travail est articulé et présenté en quatre chapitres comme suit :

Le premier chapitre est relatif aux descriptions des pollutions des eaux,

Le deuxième chapitre a pour but de présenter et de définir les argiles en général et plus particulièrement le kaolin en tant que matière argileuse. L'Algérie possède plusieurs gisements de kaolin comme le kaolin de Tamazert qui ne sont utilisés que dans le domaine des céramiques. Dans le but d'élaborer un Métakaolin conforme aux exigences de la norme sus-citée, deux matières premières de kaolin KT1 et KT2 en provenance d'Algérie ont été exploitées.

Le troisième chapitre trait à une présentation des différents aspects de fonctionnement et la mise en œuvre des procédés membranaire ainsi leur conception, et les problèmes rencontrés au niveau des membranes de filtration comme la polarisation et le colmatage et les différents mécanismes de nettoyages.

La quatrième c'est la partie pratique de ce travail, qui a été réalisé au niveau du laboratoire : la cuisson, caractérisations des membranes, préparations des membranes, ainsi nous terminons ce travail par une conclusion générale.

Chapitre I

La pollution des eaux

I.1. Introduction

Le lien entre l'eau et la vie humaine prend un aspect dramatique dans les régions arides où l'irrigation des cultures est essentielle à la production alimentaire. Cependant, l'importance attachée au statut particulier de l'eau tend à gommer le fait que dans la plupart des sociétés, seule une infime part de la consommation d'eau est utilisée pour boire ou pour préserver la vie. Une large proportion de l'eau des villes est utilisée à des fins d'agrément et de confort.

L'utilisation répétée de l'eau par les gens entraînera la formation d'eaux usées, qui ont des concentrations différentes à l'état pur ou à l'état mixte. De plus, presque tous les processus industriels et manuels consomment de l'eau et rejettent des eaux usées. Sous ce terme, nous regroupons généralement les eaux de sources très différentes en un groupe [1].

I.2. La pollution des eaux :

Le terme «pollution» désigne toute modification défavorable du milieu naturel en modifiant le flux d'énergie, les niveaux de rayonnement, la composition physique et chimique du milieu naturel et l'abondance des espèces biologiques. Ces changements peuvent affecter les humains directement ou par le biais des ressources agricoles, de l'eau et des produits biologiques. Ils peuvent aussi l'influencer en modifiant les objets physiques qu'ils possèdent ou la possibilité de modifier l'environnement [2]. De plus, la pollution peut affecter directement les humains, leur santé ou l'environnement environnant, ou les affecter indirectement tout au long de la chaîne alimentaire ou sur l'environnement plus éloigné. La pollution signifie encrassement, polluer, réduire l'environnement ... [3]. Par conséquent, la pollution ou la pollution de l'eau peut être définie comme une dégradation en modifiant ses caractéristiques physiques, chimiques et biologiques; des substances étrangères ou indésirables (telles que des micro-organismes, des produits toxiques, des déchets industriels) provoquent un débordement, un rejet, un dépôt direct ou indirect. Ces polluants peuvent avoir différentes sources : villes (activités ménagère ; égouts, eau domestique, etc.) agriculture (engrais, pesticides) industrie (pharmacie chimique, pétrochimie raffinage de pétrole, etc.)

La pollution est directement liée aux activités industrielles et agricoles. Nous nous intéressons aux rejets liquides transportés par l'eau, appelés couramment les eaux résiduaires industrielles transportant en général divers produits hautement toxiques avec des taux très élevés.

I.3. Définition des eaux résiduaires industrielles

L'eau a généralement une composition plus spécifique et est directement liée au type d'industrie considéré. Indépendamment de la charge de pollution organique ou minérale, de la nature périssable ou du nom, ils peuvent avoir des caractéristiques de toxicité spécifiques associées aux produits chimiques transportés. Et cela est compliqué par la grande quantité de matière organique et de minéraux [1]. Toutes les eaux usées industrielles ou émissions obtenues lors de l'extraction et de la conversion des matières premières en produits industriels, ainsi que les eaux usées des services industriels généraux (assainissement et cuisines) sont également considérées comme des eaux usées industrielles [4].

I.4. Les sources de pollution des eaux

La pollution de l'eau peut provenir de plusieurs sources. Bien entendu, les types de pollution associés aux activités humaines sont différents, qu'il s'agisse de pollution domestique et urbaine, de pollution industrielle ou de pollution agricole. Bien sûr, il y a aussi des pollutions "naturelles" de l'eau, qui la rendent impropre à la consommation, comme les éruptions volcaniques, certains contextes géologiques des métaux, etc. Peut être la cause de la pollution [5].

I.4.1. La pollution domestique et urbaine

La pollution domestique causée par la vie de famille a toujours existé dans les maisons individuelles. Par exemple, dans les zones rurales, les ordures ménagères jetées près des maisons s'ajoutent au fumier et au fumier de bétail, augmentant le niveau des eaux souterraines, ce qui oblige les membres de la famille à être nourris à partir de puits qui sont parfois à quelques mètres de l'eau. Pas de pollution. Aujourd'hui, cette pollution élémentaire existe toujours, mais elle a pris une autre forme. Par conséquent, les rejets des éviers, des salles de bains et des toilettes sont guidés à travers les égouts puis directement rejetés dans le milieu naturel, ce qui a le plus grand impact sur la pollution de l'environnement [6].

I.4.2. La pollution d'origine agricole

L'agriculture est la principale cause de la prolifération et de la pollution de l'eau. Lorsqu'on considère la pollution agricole, elle doit également inclure la pollution liée aux cultures et au bétail. En particulier, les activités agricoles impliquent principalement l'apport d'azote, dont le plus important est l'apport de dérivés azotés, de nitrate et de nitrite. La teneur

en ces éléments azotés des engrais est très élevée, et la teneur en lisier et fumier de bétail est également très haut. Les pesticides utilisés dans le traitement des cultures sont également des sources connues de dégradation de l'eau. En fait, il existe de nombreuses substances cachées sous le nom de «produits phytosanitaires», et la persistance de ces substances dans l'eau peut varier d'une molécule à l'autre. Cependant, il faut noter que les organochlorés sont généralement plus persistants que les organophosphorés [7].

I.4.3.. La pollution industrielle

Au contraire, si la pollution de l'eau domestique est relativement stable, les émissions industrielles se caractérisent par leur diversité. Selon le type d'industrie, différents polluants peuvent être distingués:

- matières organiques et graisses (abattoir, industrie alimentaire, etc.), • hydrocarbures (industrie pétrolière, transport)
- métaux (traitement de surface, métallurgie),
- acides, alcalis, divers produits chimiques (industrie chimique, tannerie, etc.),
- eau chaude (circuit de refroidissement de la centrale thermique),
- matières radioactives (centrale nucléaire, traitement des déchets radioactifs), etc. Dans les industries traditionnellement considérées comme des rejets spéciaux, on peut citer spécifiquement les produits agricoles polluant l'eau, l'industrie alimentaire, les papeteries, les tanneries, les produits pétrochimiques, les traitements de surface, etc... [7,8].

I.5. Mode de pollution

I.5.1. Les pollutions accidentelles

Il s'agit généralement de pollutions ponctuelles liées aux activités industrielles et agricoles. Ils peuvent être causés par des accidents ou des catastrophes naturelles lors du transport ou du stockage de produits chimiques.

I.5.2. Les pollutions diffuses

Ils sont causés par la transmission de polluants par divers moyens de transport, qu'ils soient ou non utilisés à des fins générales de manière conventionnelle. Le fait de transporter

des principes actifs par le vent est un exemple très concret et inquiétant dans des zones parfois même inaccessibles [6].

La pollution par diffusion fait référence à la pollution causée par de multiples rejets de polluants dans le temps et dans l'espace. Contrairement à la pollution accidentelle qui se produit localement, occasionnellement ou souvent à grande échelle, la pollution diffuse n'est pas très évidente. Son impact sur l'environnement est également perceptible. La pollution de l'eau par les nitrates et les pesticides en agriculture est un exemple de pollution dispersée: elle se propage sur tout le territoire, année après année, affectant fortement la qualité de l'eau et des écosystèmes [9].

I.5.3. La pollution anthropique

Ceci est généralement attribué à la présence de la flore dans les eaux, surtout si ces eaux stagnent ou si leur renouvellement est encore très occasionnel et limité dans le temps. Par conséquent, cette pollution est causée par l'eutrophisation, qui est fonction du rapport [azote] / [phosphore] dans l'eau. Ce déséquilibre conduit notamment à la reproduction des plantes et des algues, ce qui conduit à une diminution du niveau d'oxygène nécessaire à la vie des animaux et des plantes aquatiques. [6, 10,11]

I.6. Les types de pollution

La pollution de l'eau est tout le problème que peuvent subir ses utilisateurs. La pollution produite peut être physique (radioactivité, échauffement, etc.), chimique (émissions agricoles, industrielles et urbaines) et microbiologiques (émissions urbaines, reproduction, etc.). Afin de mieux évaluer la pollution, certains paramètres peuvent être utilisés pour estimer le degré de pollution en fonction de son type. Les eaux usées industrielles sont spécifiques en termes de volume et de composition. Il existe trois types de pollution:

I.6.1. La pollution physique

La pollution physique est liée à des facteurs qui affectent l'état physique de l'eau, tels que la température, la présence de particules en suspension et les changements qui affectent la résistance au feu de l'eau. Aujourd'hui, même l'eau chaude rejetée dans le milieu marin par les centrales nucléaires ou thermiques est une préoccupation majeure dans de nombreux pays [6].

Il s'agit d'une pollution causée par des facteurs physiques (tout élément solide entraîné par l'eau), et elle est d'origine domestique, principalement industrielle. Elle peut être divisée en trois catégories: mécanique, thermique et radioactive [4].

I.6.1.1. Pollution mécanique

Elle résulte des décharges de déchets et de particules solides apportés par les ERI, ainsi que les eaux de ruissellement. Ces polluants sont soit les éléments grossiers soit du sable ou bien les matières en suspension MES [12].

I.6.1.2. Pollution thermique

L'usine utilise l'eau rejetée du circuit de refroidissement de certaines installations (centrales thermiques, centrales nucléaires, raffineries, aciéries, etc.); la température est d'environ (70 à 80) ° C. Au contact de l'eau dans un environnement aquatique, la température chute à (40 à 45) ° C, ce qui fait chauffer l'eau, ce qui affecte la solubilité de l'oxygène. De plus, tout changement de température aura un impact significatif sur la survie des organismes aquatiques. Une forte baisse de température ralentira les réactions chimiques les plus importantes ou même les arrêtera. Au contraire, l'augmentation de la température tuera certaines espèces, mais favorisera également le développement d'autres organismes, provoquant ainsi un déséquilibre écologique [4,12].

I.6.1.3. Pollution radioactive :

Ceci est dû à l'éventuelle radioactivité artificielle du rejet, dont la source est l'utilisation de toutes ces formes d'énergie nucléaire (installations d'exploitation et usines d'uranium, traitement des déchets radioactifs). Des éléments radioactifs sont incorporés dans les molécules des organismes vivants. Plus leur position dans la chaîne alimentaire est élevée, plus la sensibilité de l'organisme aux radiations est élevée [12].

I.6.2. Pollution chimique

La pollution chimique est causée par l'introduction d'un (ou plusieurs) éléments indésirables dans la composition chimique de l'eau destinée à l'origine à des usages très particuliers.

Les deux paramètres globaux produits par la juxtaposition de plusieurs paramètres permettent d'évaluer le degré de cette pollution, comme le pH, la conductivité, la turbidité, la demande chimique en oxygène (DCO), etc. [6].

La pollution chimique des eaux est regroupée dans deux catégories : Organiques (hydrocarbures, pesticides, détergents, phénols...). Minérales (métaux lourds, cyanure, azote, phosphore...).

I.6.2.1. Pollution organique

Les principaux polluants de l'eau sont des composés organiques. Ceux-ci polluent l'air et le sol ainsi que les océans, les rivières, les rivières et les eaux souterraines. En effet, leur présence dans l'environnement est due à divers phénomènes liés à l'exploitation du pétrole, à son transport maritime et à l'utilisation en aval des produits finis [13].

La plupart des produits organiques sont toxiques et peu biodégradables, ils s'accumulent dans les organismes vivants et enrobent les plantes, limitant les échanges importants et empêchant la croissance des plantes et des animaux. Ils forment également un mince film d'oxygène naturel à la surface de l'eau, empêchant le passage de la lumière [14-16].

En d'autres termes, il est fourni par les industries alimentaires et agroalimentaires (produits laitiers, abattoirs, sucreries, etc.), contenant des eaux usées contenant de la matière organique fermentescible (biodégradable). Ils consomment l'oxygène dissous dans ces plans d'eau, provoquant la mort des poissons par suffocation et le développement d'une fermentation anaérobie produisant une odeur désagréable [12].

I.6.2.2. Pollution minérale

Lorsque la concentration des métaux lourds augmente, les éléments utiles aux êtres vivants deviendront rapidement toxiques. [17]. La présence de métaux lourds dans l'eau, l'atmosphère et la chaîne alimentaire est parmi les problèmes les plus sérieux causés par la pollution. [18,19].

I.7. Conclusion

La question relative à la pollution de l'eau est capitale et la responsabilité de chacun à tous les niveaux est importante. L'eau, patrimoine commun fragile et limitée, dont la dégradation, en dépit de 40 années de politiques, de protection et de gestion reste une préoccupation dans tous les secteurs, exige maintenant la mobilisation de tous. Conserver les ressources, la distribution d'eau potable, collecter et nettoyer l'eau sale et la prévention des risques requiert la participation de nombreux intervenants.

Chapitre II
Généralités sur l'argile et le
Kaolin

II.1.Introduction

Ce deuxième chapitre a pour but de présenter et de définir les argiles en général et plus particulièrement le kaolin en tant que matière argileuse. La classification et l'identification du groupe minéralogique, la cristallinité des minéraux argileux (kaolins) y sont décrites ainsi que les comportements et propriétés rhéologiques. Le frittage des céramiques silicatées, les propriétés de la mullite obtenue après traitement thermique du kaolin sont aussi développés.

Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses, par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique.

II.2. L'argile

II.2.1.Définition:

L'argile est une matière première d'origine volcanique utilisée depuis la plus haute antiquité. Les minéraux argileux se caractérisent par les propriétés principales suivantes : leur forme, leur surface spécifique, leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement et leurs multiples possibilités d'échanges ioniques. La bentonite qui fait l'objet de notre travail désigne généralement un minéral argileux constitué essentiellement de montmorillonite [22].

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations inter-foliaires. Ces derniers, appelés aussi cation compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie, ils confèrent ainsi aux argiles des propriétés hydrophiles [23].

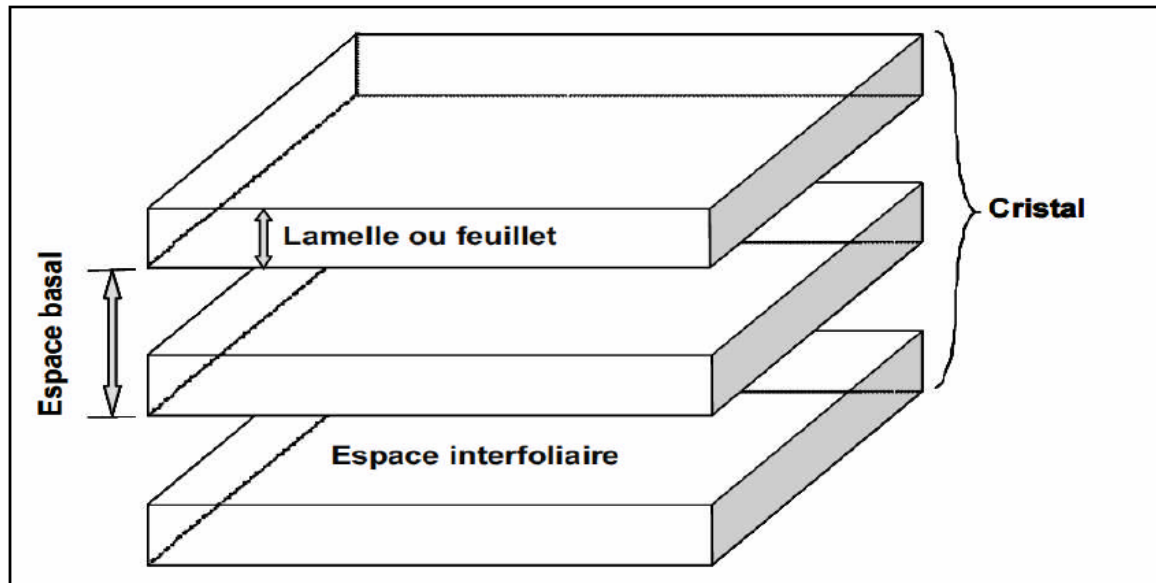


Figure. II .1: Disposition des Feuillet dans un grain argileux.

II.2.2. Structure:

Les argiles sont constituées de minéraux dont les particules sont essentiellement des phyllo silicates, empilements de feuillets bidimensionnels silicatés [24].

Les feuillets qui constituent le motif de base de ces matériaux, sont formés par l'assemblage d'une ou de deux couches de tétraèdres siliceux SiO_4 et d'une couche d'octaèdres alumineux, ferrifères ou magnésiens.

Les silicates constituent le modèle de base. Ils sont formés par un agencement de tétraèdres de SiO_4 - dans lesquels un atome de Si est entouré de 4 atomes d'oxygène.

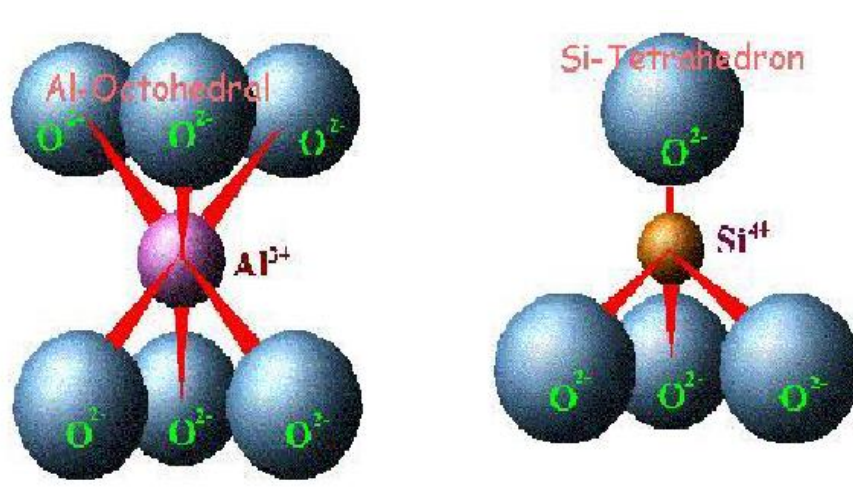


Figure. II.2: Structure octaédrique et tétraédrique des couches d'argiles.

II.3. Le kaolin

II.3.1. Définition:

Le kaolin est une roche de composition argileuse constituée principalement de kaolinite, un minéral provenant de l'altération de roches feldspathiques. La kaolinite, de formule chimique $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, contient théoriquement 39,5% Al_2O_3 , 46,5 % SiO_2 et jusqu'à 14 % H_2O . Elle se présente en petits cristaux lamellaires de forme pseudo-hexagonale.

Le kaolin est caractérisé par :

- une faible dureté (2 selon l'échelle de Mohs);
- un haut degré de blancheur;
- un contenu élevé en alumine (Al_2O_3) qui en fait un excellent réfractaire;
- une granularité très fine et une bonne opacité due à la forme lamellaire des cristaux de kaolinite.

Ces différentes propriétés physiques et chimiques font du kaolin une substance des plus recherchées [25].

II.3.2. Usages

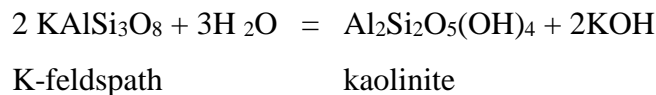
Depuis l'Antiquité, le kaolin est la matière première de base de la céramique fine, à cause de sa température de fusion élevée et de sa couleur blanche. Cependant, au fil des ans, les propriétés particulières du kaolin liées à sa blancheur et à sa finesse de broyage ont amené de nouveaux usages : [26]

- matière première dans la fabrication des céramiques fines et des produits réfractaires (briques, ciments, mortier);
- charge minérale ou additif dans la fabrication du papier;
- charge inerte dans les peintures, les plastiques et le caoutchouc;
- source d'alumine et de silice dans la fabrication du ciment et de la fibre de verre;
- préparation de produits pharmaceutiques;
- additifs alimentaires et agents de blanchiment;

- fabrication de plâtre, de granules pour revêtements de toiture;
- fabrication de textiles.

II.3.3.Types de gisement

La kaolinite se forme par l'altération chimique des feldspaths. Dans le cas du feldspath potassique, la réaction est la suivante :



Les gisements de kaolin peuvent être d'origine primaire ou secondaire.

II.3.3.1.Gisements primaires

Les gisements primaires sont les dépôts résiduels provenant de l'altération en place, de roches riches en feldspath, par les agents météoriques ou par des solutions hydrothermales.

Les gisements primaires ou résiduels de kaolin présentent des teneurs en kaolin qui varient généralement de 15 à 50 %. La teneur et la composition du dépôt dépendent de plusieurs facteurs dont la nature de la roche originale, le degré et le type d'altération. L'altération d'un granite produit un kaolin qui contient du quartz et du mica et, si la kaolinisation n'est pas complète, il y aura du feldspath. En général, les plagioclases sont les premiers feldspaths à être kaolinisés tandis que les feldspaths potassiques s'altèrent plus lentement et donnent des kaolins qui contiennent des cristaux fins d'illite, de séricite et d'hydro muscovite [27]

La plupart des gisements de kaolin que l'on trouve au Québec sont des gisements résiduels qui résultent de l'altération hydrothermale ou météorique de roches feldspathiques précambriennes. Celles-ci incluent des quartzites feldspathiques, des monzonites quartziques et des anorthosites.

II.3.3.2.Gisements secondaires

Les gisements secondaires sont les dépôts sédimentaires provenant du transport et de la sédimentation de la kaolinite issue des gisements primaires. Les gisements secondaires sont généralement plus riches en kaolinite que les gisements de kaolin primaires ou résiduels. Dans les gisements secondaires, la kaolinite se présente en cristaux plus fins. [28]

À la suite de l'érosion des dépôts résiduels de kaolin, des sédiments sont transportés par des cours d'eau, lavés et débarrassés de leurs impuretés. Ce processus permet aux particules plus fines et plus légères de kaolinite de se déposer dans les eaux calmes des lacs ou des estuaires, produisant ainsi des kaolins exceptionnellement purs (85 à 95 % de kaolinite), pratiquement exempts de particules sablonneuses [29]. Par contre, lorsque le dépôt de kaolinite se fait en milieu marin plus perturbé, le kaolin peut contenir une quantité élevée de sable.

Les seuls gisements secondaires de kaolin ont été trouvés dans le secteur de Schefferville dans des sédiments du Crétacé qui recouvraient à l'origine le gisement de fer de la mine Redmond. Ils ont été complètement enlevés lors de l'exploitation de la mine.

II.3.3. Domaines d'application des kaolins

Les applications industrielles du kaolin sont nombreuses [30, 31, 32] :

Parmi les industries qui utilisent les kaolins sont l'industrie papetière, l'industrie céramique et le domaine pharmaceutique.

II.4. Le Kaolin de la région de Tamazert

II.4.1. Historique du gisement:

L'exploitation du gisement de kaolin de Tamazert a débuté en 1927 sur le compte d'une compagnie franco-africaine pendant une période d'environ 5 ans (1927_1932). En 1933 la carrière de Tamazert a été abandonnée à cause d'une apparition sur le marché international du kaolin de qualité supérieure aux autres gisements, avec une teneur plus réduite en oxyde de fer Fe_2O_3 selon l'opinion des spécialistes de cette période, il est difficile d'éliminer ce dernier au niveau du gisement de Tamazert.[33]

Le kaolin traité de Tamazert est caractérisé par une concentration en minéraux argileux, quartz et feldspath-K. La fraction argileuse présente une forte teneur en kaolinite avec de l'illite. Les oxydes les plus dominants dans le kaolin de Tamazert sont : SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 et K_2O . Le kaolin de Tamazert est moyennement plastique à très plastique, pauvre en fraction sableuse et riche en fraction argileuse et limoneuse. Les essais technologiques effectués sur des carreaux céramiques cuits à des températures comprises entre 800-1100°C, présentent des paramètres de cuisson (retrait linéaire, absorption d'eau et résistance à la flexion) très favorables pour un usage de ces argiles dans la fabrication des produits de terre cuite (briques

et tuiles). Néanmoins, la présence de fissures observées sur les produits finis à partir de 1000°C, ne sont guère favorables pour leur usage en l'état surtout pour les argiles calcaire. On note aussi, que la présence de sulfates en faibles quantité dans quelques échantillons carbonatés conduits après cuisson à 1050°C à la formation de nodules blancs de sulfate de calcium (CaSO₄) à la surface des produits. Quelques produits cuits ont présenté un retrait à la cuisson supérieure à 10% pour des températures de 1100°C, et des pertes en poids de l'ordre de 14% en moyenne, alors pour une bonne adaptation aux normes, ces retraits peuvent être minimisés par l'ajout de quantité optimale de dégraissant ou en effectuant des mélanges ou des formulations avec d'autres matériaux argileux.[34]

II.4.2. Propriétés des kaolin industriels

- de la nature de l'argile ;
- de sa densité de charge ;
- de la nature des cations de compensation ;
- de la nature des cations que l'on souhaite intercaler ;
- les conditions de mise en oeuvre (la concentration de la solution, la durée de la réaction, la température,...).

II.4.2.1. La couleur

La couleur est l'un des éléments les plus attractifs d'un minéral, elle est souvent considérée comme étant l'un des critères de reconnaissance des minéraux. Le quartz peut être rencontré sous toute la gamme des couleurs ou presque : incolore, blanc, violet en tant qu'améthyste, bleu rarement, jaune orangé en tant que citrine, rouge hématoïde ou encore noir fumé [35]. La couleur prend ses sources dans les interactions entre la lumière (énergie) et les électrons. On peut distinguer les interactions physiques, pour lesquelles la lumière n'est affectée que d'une manière élastique, c'est à dire que sa direction est perturbée mais pas son intensité (phénomènes de réfraction, diffusion ou diffraction) des interactions chimiques où les interactions sont inélastiques, pour lesquelles une partie de l'énergie de la lumière est absorbée. Il s'agit ici principalement de phénomènes d'absorption par des éléments de transition, de centres colorés ou par des transferts de charges dans des groupements de plusieurs atomes.

II.4.2.2. Principaux usages industriels du kaolin

Dans les diverses utilisations du kaolin, chaque utilisateur se concentre sur certaines propriétés. Les propriétés souhaitées et les niveaux d'exigence varient d'une industrie à une autre ; le comportement rhéologique est très important pour l'industrie de céramique, mais cela n'est pas le cas pour la fabrication des réfractaires. Le quartz n'est pas bienvenu dans le kaolin destiné à l'industrie du papier, tandis que sa présence empêche la déformation de la céramique pendant la cuisson (Rahimi et Matin 1989). Une bonne connaissance de la relation entre les propriétés et les rôles des composants du kaolin industriel est indispensable pour la commercialisation du produit. Parce qu'il est chimiquement inerte avec une gamme de pH de 4 à 9, que sa couleur est blanche ou proche au naturel et après cuisson, qu'il a un bon pouvoir couvrant qu'il est doux et non-abrasif, que ses particules sont très fines, qu'il est plastique avec l'eau, réfractaire, qu'il a une faible conductivité thermique et électrique, qu'il est hydrophile et se disperse aisément dans l'eau, que son coût est faible, le kaolin a de très nombreux usages. Quelques uns sont présentés dans le Tableau II.1.

Tableau II.1. Utilisations industrielles du kaolin [36]

Rôle	Utilisation
Couchage	Couchage de papier, peinture, encre.
Charge	Charge minérale de papier, caoutchouc, plastiques, polymères, adhésifs, textiles, linoléum.
Matière première	Catalyseurs, fibre de verre, ciment, industrie du bâtiment, céramique, plâtre, filtre, émaux, fonderie, production des composés chimiques d'aluminium, production de zéolite.
Diluant, adsorbant ou transporteur	Polissage, engrais, insecticide, détergent, produits pharmaceutiques, produits de beauté, tannerie de cuirs.

II.4.2.3. Cristallinité des argiles

Les diagrammes de diffraction des rayons X des minéraux argileux sont souvent difficiles d'interprétation pour plusieurs raisons : Très faibles dimensions et formes anisotropes des cristaux ;

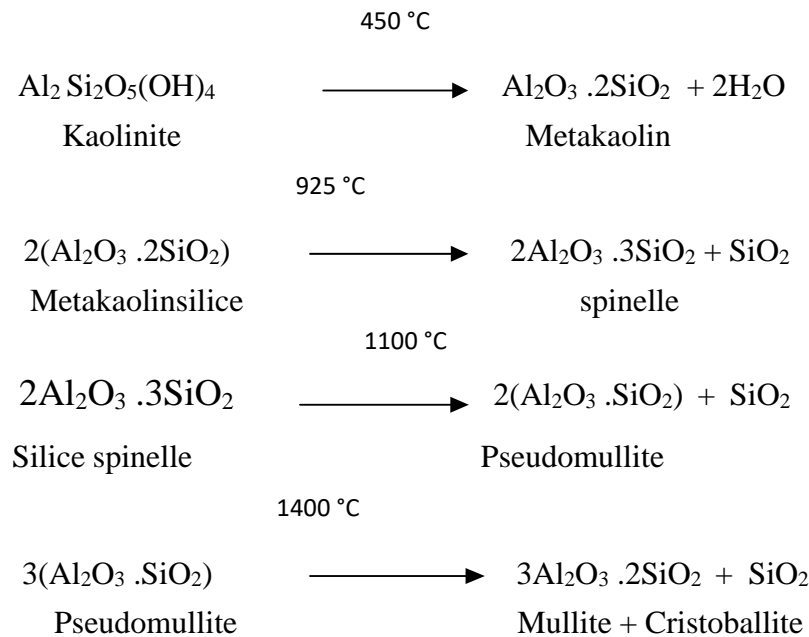
- Défauts géométriques par distorsion des feuillets ;
- Désordres d'empilement des feuillets dans un même cristallite ;
- Interstratification (empilements de feuillets de natures différentes). [37]

II.4.2.4. Capacité d'échange cationique:

La capacité d'échange cationique (CEC) est la mesure de la capacité d'une argile à échanger des cations compensateurs. Elle dépend à la fois de la charge permanente et de la charge variable. Elle mesure, en effet, le nombre de cations échangeable monovalents et divalents (Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ou Mg^{2+}) afin de compenser la charge électrique de 100 g d'argile calcinée, à pH 7. [38]

II.4.2.5. Propriétés thermiques

La kaolinite subit un certain nombre de phénomènes thermiques au cours d'un chauffage. Si les températures associées à ces différents évènements sont bien connues et admises de tous, il n'en est pas de même de la nature de certaines des transformations qui les accompagnent. Au cours de son traitement thermique, la kaolinite subit une déshydroxylation entre 460 et 600 °C, associée à un pic endothermique. Ce phénomène correspond à un départ d'eau de constitution par un mécanisme diffusionnel [39,40] et à la formation de la métakaolinite (phase amorphe). Cette phase, subit une réorganisation structurale vers 950-980°C, associée à un pic exothermique. Le mécanisme associé à cette transformation ainsi que la composition chimique de l'éventuelle phase cristallisée obtenue (mullite et/ou phase de structure spinelle) suscitent des controverses. Vers 1200-1250 °C intervient la formation de la mullite dite secondaire, généralement associée à un faible pic exothermique.



II.5.Conclusion:

Les kaolins sont des silicates plus au moins hydratés, structurellement constitués par un agencement de tétraèdres de silice et d'octaèdres d'alumine. Ils sont issus de la transformation sous l'influence de processus physiques et chimiques de silicates primaires. La kaolinite qui existe dans les kaolins peut être bien, moyennement ou mal cristallisée. Elle présente peu de substitution cationique. Les minéraux associés sont le quartz, les micas (muscovite), l'halloysite et les feldspaths potassiques, et des impuretés minérales telles que l'oxyhydroxyde de fer, les oxydes de titane et l'oxyde de manganèse. Lors de la cuisson la structure en feuillets de la kaolinite s'effondre par déshydroxylation pour conduire à la métakaolinite caractérisée par une organisation à très courte distance. Les phases amorphes peuvent faire l'objet d'une réorganisation structurale à plus haute température, analogue à celle observée pour la métakaolinite vers 980 °C comme elle conduit généralement à la formation de mullite au-dessus de 1000 °C. Celle-ci est favorisée par la présence d'ions Fe^{3+} sur la surface des plaquettes. Cette formation débute par un mécanisme de nucléation en volume et se poursuit par une croissance cristalline selon un mécanisme diffusionnel à partir d'un nombre constant de nucléi. L'objectif visé dans cette thèse est l'identification du rôle des impuretés dans le comportement thermique des kaolins. Pour ce faire ces kaolins de différentes origines algérienne (de Tamazert) ont été étudiés à l'état naturel et après cuisson. Nous avons suivi le comportement thermique de ces kaolins entre 900 et 1600 °C du point de vue des phases formées, du phénomène de densification, du retrait, des propriétés colorimétriques, mécaniques et diélectriques en tentant de mettre en relation impureté et propriétés obtenues.

Chapitre III

Traitement des eaux par les membranes céramique

III.1. Introduction :

Les membranes sont des médias filtrants possédant une barrière sélective, qui selon le diamètre des pores retiendront des particules de tailles et de poids moléculaires différents.

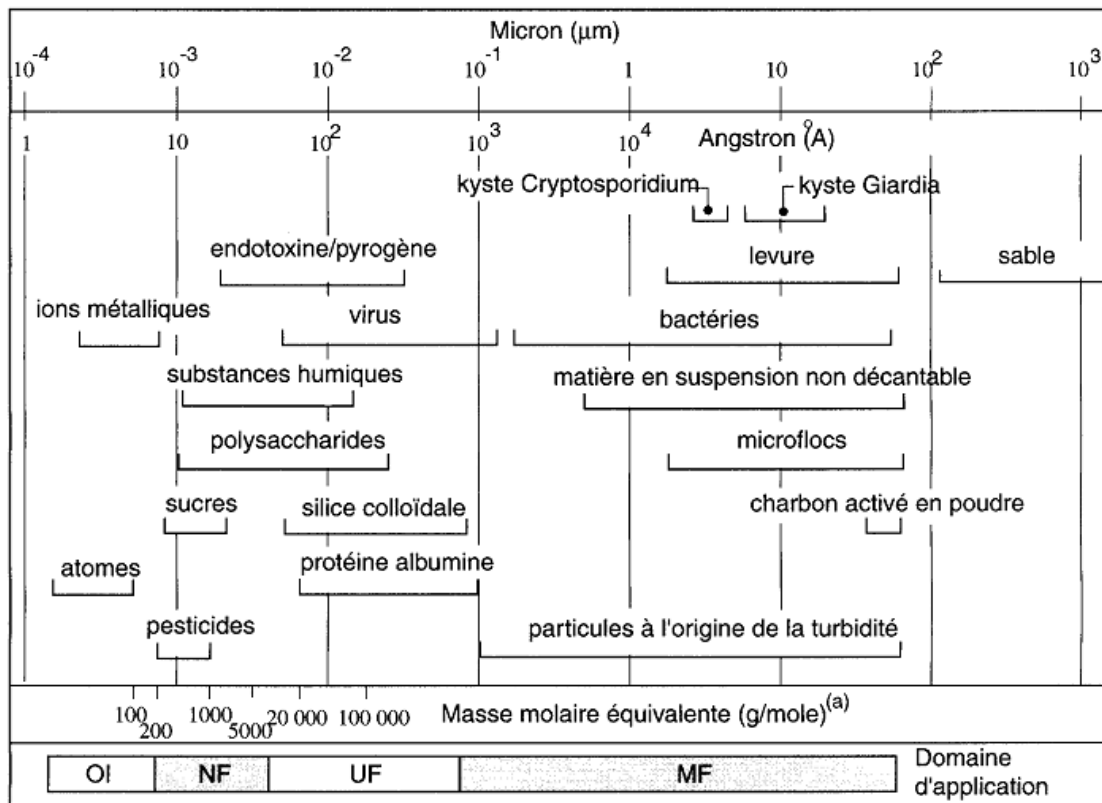
Elles assurent le transfert, d'un milieu vers un autre des espèces chimiques présentes en solution avec des vitesses différentes ce qui permet une séparation sélective. Sous l'effet d'un gradient de pression et d'une vitesse de circulation tangentielle variable de 0 à quelques mètres par seconde, seront obtenus alors un perméat (fluide ayant traversé la membrane) et un retentât (fluide contenant la ou les substances retenues par la membrane).

Les membranes sont utilisées dans des opérations de clarification et de concentration dans différents domaines tels que : l'agroalimentaire, la biotechnologie, la pharmacie, le traitement des eaux et des effluents. Les procédés membranaires sont souvent compétitifs sur le plan économique par rapport aux procédés traditionnels [41-42]

III.2. Les techniques séparatives à membranes utilisées dans le traitement des eaux**III.2.1. Les différentes filières**

Le tableau ci-dessous présente le champ d'application des différentes techniques de filtration classique et des différentes techniques de séparation par membrane.

Figure III. 1 : Différents composés rencontrés dans les eaux naturelles et les techniques permettant leur élimination [43].



III.2.1.1. L'osmose inverse

L'osmose inverse utilise des membranes denses qui laissent passer l'eau et arrêtent tous les sels.

Cette technique est utilisée pour :

- Le dessalement des eaux de mer ;
- Le dessalement des eaux saumâtres ;
- La production d'eau ultra pure ;
- La production d'eau de process...

Le phénomène d'osmose est un phénomène qui tend à équilibrer la concentration en solutés de part et d'autre d'une membrane semi-perméable. Le phénomène d'osmose est un phénomène naturel courant, notamment à travers les membranes cellulaires.

La membrane semi-perméable laissera passer le solvant (le soluté ne passe pas) pour

Équilibrer la concentration. La différence de concentration crée une pression, appelée Pression osmotique. Pour inverser le passage du solvant et augmenter la différence de Concentration, il faut appliquer une pression supérieure à la pression osmotique.

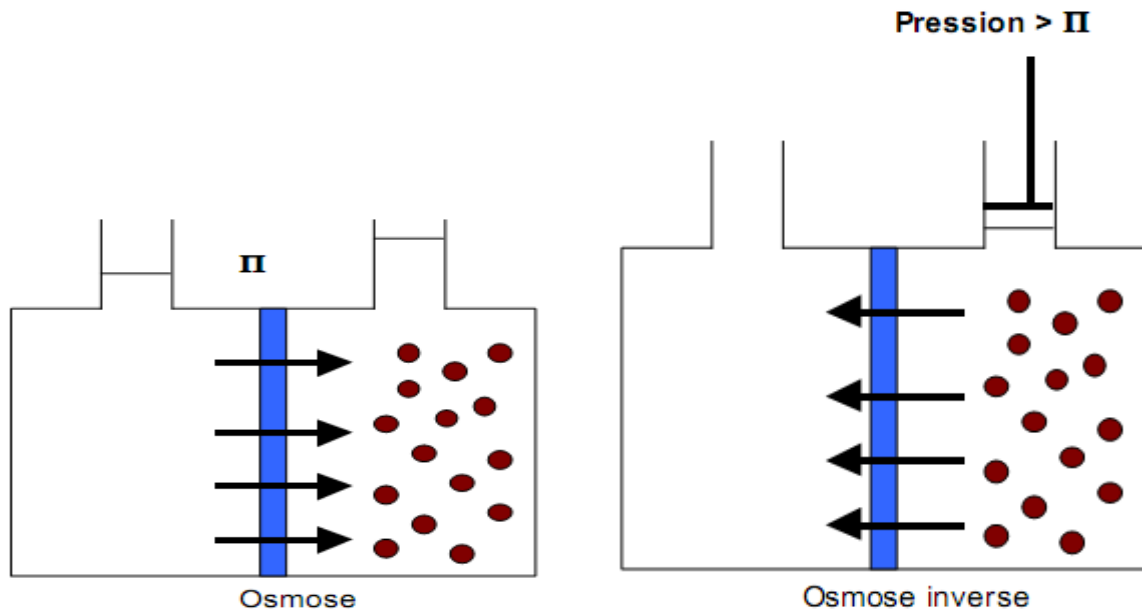


Figure III. 2 : Principe de l'osmose inverse

La pression osmotique 2 est d'autant plus importante que la concentration est élevée et que la masse molaire est faible.

Nota bene : la pression osmotique de l'eau de mer est de l'ordre de 25 bars

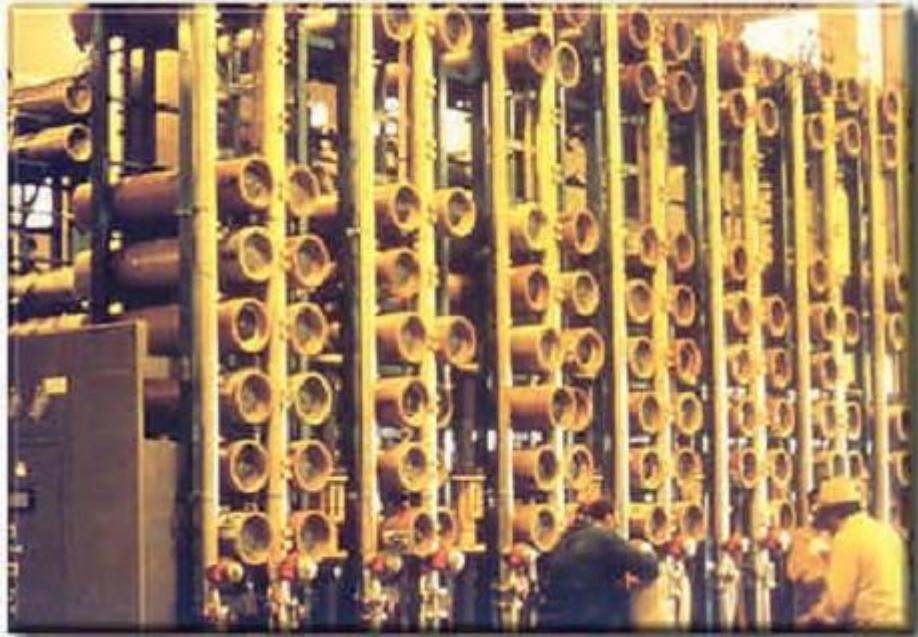


Figure III.3: Installation de dessalement d'eau de mer tangentielle [44].

III.2.1.2. La nano filtration

Cette technique se situe entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration. Elle permet la séparation de composants ayant une taille en solution voisine de celle du nanomètre (soit 10 Å) d'où son nom. Les sels ionisés monovalents et les composés organiques non ionisés de masse molaire inférieure à environ 200 - 250 g/mol ne sont pas retenus par ce type de membrane.

Les sels ionisés multivalents (calcium, magnésium, aluminium, sulfates...) et les composés organiques non ionisés de masse molaire supérieure à environ 250 g/mol sont, par contre, fortement retenus.

Nota Bene : Dans le cas des macromolécules, l'unité de masse molaire que l'on utilise est le dalton : 1 Da = 1 g/mol.

Les mécanismes de transfert sont intermédiaires entre ceux de l'osmose inverse et ceux de l'ultrafiltration. Cette technique est souvent utilisée pour l'adoucissement des eaux.

III.2.1.3. L'ultrafiltration

L'ultrafiltration utilise des membranes microporeuses dont les diamètres de pores sont :

Compris entre 1 et 100 nm. De telles membranes laissent passer les petites molécules (eau, sels) et arrêtent les molécules de masse molaire élevée (polymères, protéines, colloïdes) [45].

Pour cette raison, cette technique est utilisée pour l'élimination de macro solutés présents dans les effluents ou dans l'eau à usage domestique, industriel (électronique) ou médical.

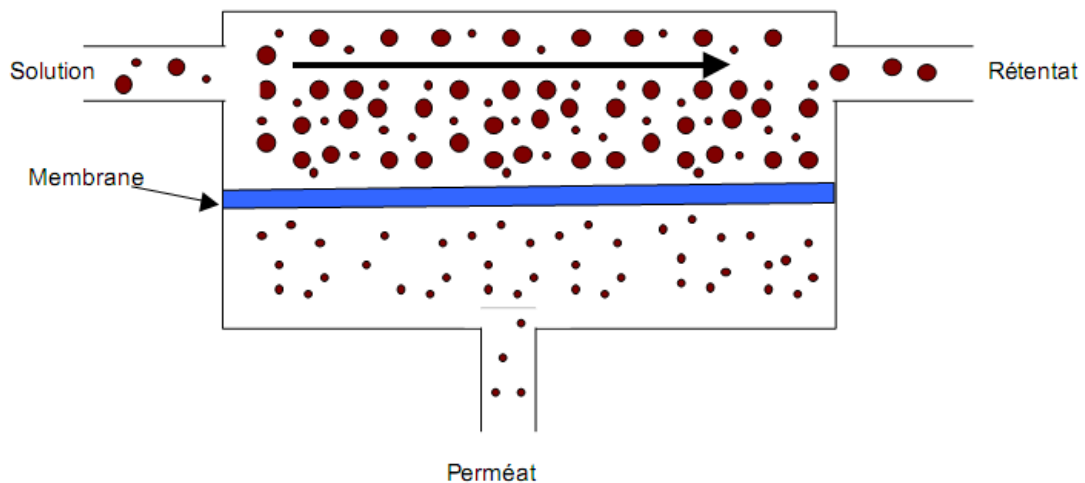


Figure III. 4: Principe de l'ultrafiltration [44].

III.2.1.4. Microfiltration tangentielle

Ce procédé de séparation solide-liquide met en œuvre des membranes dont les diamètres de pores sont compris entre 0,1 et 10 μm . Il permet donc la rétention des particules en suspension, des bactéries et indirectement des colloïdes et de certains ions après fixation de ces derniers sur des plus grosses particules obtenues par complication, précipitation ou floculation.

Théoriquement, la différence entre ultrafiltration et microfiltration est très nette.

- l'ultrafiltration fonctionne en phase liquide homogène alors que la microfiltration a pour objectif une séparation solide-liquide ;
- la pression de travail est généralement plus faible dans le cas de la microfiltration (Pression transmembranaire < 3 bars) ;
- les flux de filtration sont souvent plus importants dans le cas de la microfiltration.

Cependant, du point de vue technologique, les deux techniques peuvent se recouper. Ainsi, pour minimiser les phénomènes de colmatage et éviter que des particules solides pénètrent dans les pores des membranes, on a souvent intérêt à utiliser des membranes d'ultrafiltration pour effectuer une opération de microfiltration. Inversement, une membrane de microfiltration peut devenir une membrane d'ultrafiltration (1 à 100 nm) ou même d'osmose inverse (< 1 nm) par suite de la formation en cours de fonctionnement d'une couche de gel à porosité très fine (membrane dynamique).



Figure III.5 : Membranes de microfiltration (source : Générale des Eaux)

III.3.Classification des membranes

Les membranes peuvent être classées selon trois paramètres : types de structure, matériel de fabrication, diamètre des particules retenues.

III.3.1.types de structure

Les membranes peuvent également être classées en fonction de la structure des différents matériaux qui les composent.

III.3.1.1.Les membranes symétriques ou isotropes

Sont composées d'un même matériau ayant une porosité sensiblement uniforme dans toute l'épaisseur. Elles peuvent être denses ou poreuses.

Dans ce cas la membrane, dans toute son épaisseur, forme la couche sélective.

III.3.1.2.Les membranes asymétriques ou anisotropes

Ont une porosité variable dans l'épaisseur de la membrane. On distingue deux parties bien distinctes, la peau et la sous couche poreuse. La peau est la partie sélective de la membrane. Elle possède la porosité la plus faible et les pores les plus petits. Cette faible épaisseur permet d'associer une haute sélectivité à une haute perméabilité. Les performances en filtration de la membrane ne dépendent donc que des performances de la peau. La sous couche poreuse forme la plus grande partie de la membrane.

Elle possède une porosité souvent très importante (60à80%), associée à des pores de grandes dimensions (à l'échelle du micromètre). Elle n'offre pas de sélectivité et n'influe pas sur la perméabilité. Son rôle est d'assurer la résistance mécanique de la membrane.

III.3.1.3. Les membranes composites

Sont constituées d'un assemblage de deux ou plusieurs couches de matériaux de différentes porosités et de différentes compositions chimiques. Elles ont été développées afin d'augmenter la perméabilité des membranes en diminuant l'épaisseur de la couche active sélective. Des épaisseurs de l'ordre de 10 à 100 nm sont utilisées. Les autres couches ont une porosité croissante et permettent de garantir la tenue mécanique de la couche active [46].

III.3.1.4. Les membranes poreuses et les membranes denses

Sont constituées de tissus interstitiels. Un pore est défini comme un interstice entre les constituants solides d'une membrane. Dans le cas des membranes organiques, la structure poreuse résulte des espaces entre les chaînes des polymères tandis que dans le cas des membranes inorganiques les pores sont constitués par les espaces intergranulaires [47].

La porosité d'une membrane est définie comme le rapport du volume des espaces vides sur le volume total de la matrice. Cette grandeur dépend de la taille des constituants élémentaires de la matrice mais également du procédé d'élaboration de la membrane.

Lorsque les interstices entre les constituants de la matrice membranaire ont une taille voisine de celle d'un ion solvaté, on ne parle plus de pores et on qualifie la membrane de dense [48].

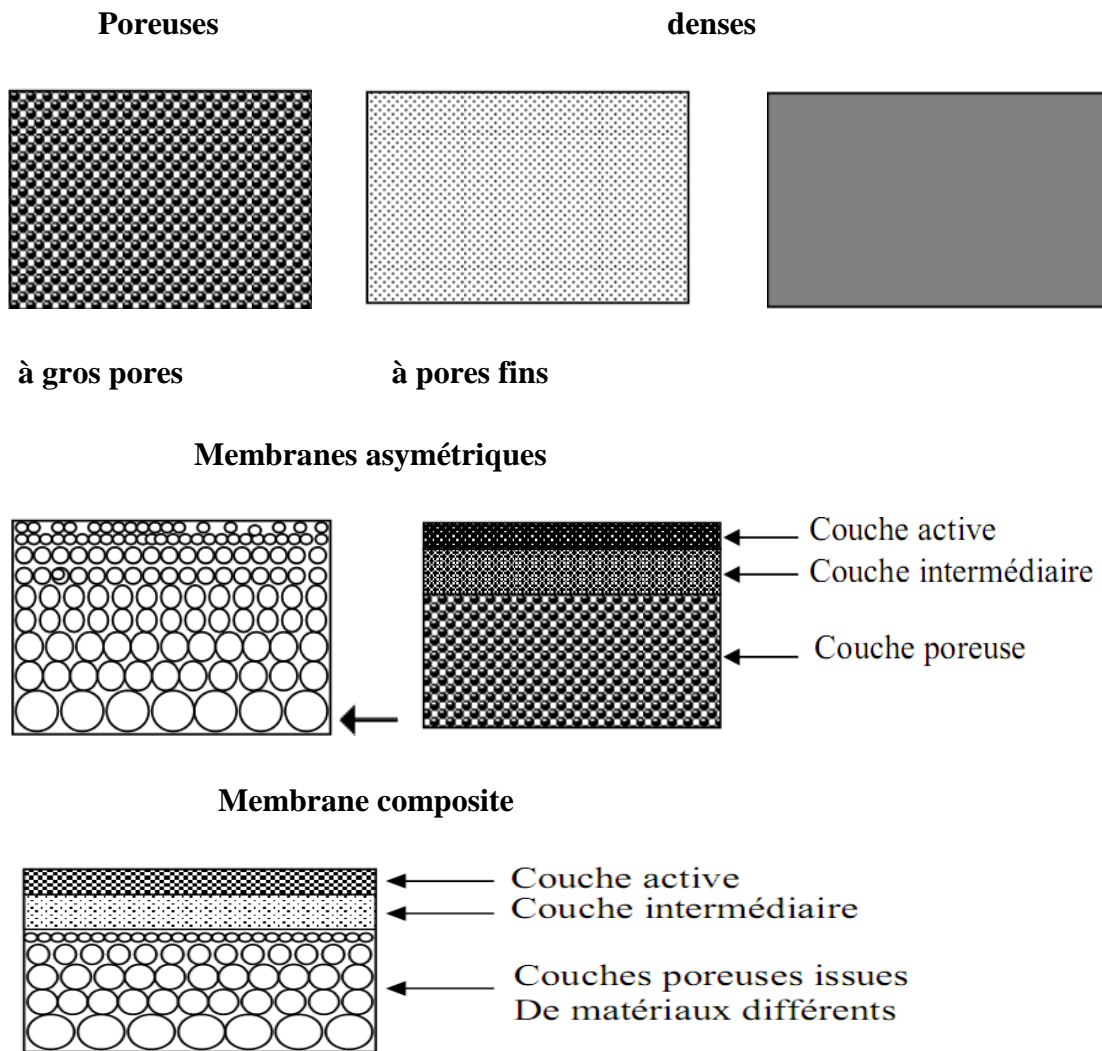


Figure III.6: Représentations schématiques de la structure poreuse et de la morphologie des membranes synthétiques [49].

III.4. Les module de filtration:

La technologie des procédés membranaires connaît un essor important du fait des moindres coûts engendrés pour obtenir à la séparation. Les membranes sont assemblées dans des modules dont la conception et la géométrie peuvent être originale et variées. Des modules membranaires ont été mis au point pour optimiser la

séparation et les coûts. La finalité étant de réussir à mettre dans un minimum d'espace un maximum de surface perméante et de satisfaire les deux objectifs suivants:

- ❖ Assurer la meilleure circulation possible du liquide au niveau de la membrane afin de limiter au maximum la formation des couches de polarisation.
- ❖ Avoir une compacité offrant la plus grande surface d'échange par unité de volume.

Actuellement, différents types de modules sont disponibles commercialement et permettent un large choix (**tableau III.2**) afin d'adapter le procédé au type de séparation à effectuer [50]. La nature de la membrane est étroitement liée à celle du module. Les installations, dans le cas de L' UF, comprennent: les modules, la source de pression, la pompe de circulation et l'échangeur thermique pour fixer la température. Elles existent en deux modèles.

❖ **Modèle discontinu:** le système peut comporter une circulation ou non, ce qui permet une économie d'énergie.

❖ **Modèle continu:** la boucle de filtration est alimentée en permanence; dans l'industrie, plusieurs modules sont placés en série pour obtenir un bon rendement.

Tableau III.1: Quelques exemples de modules utilisés en filtration tangentielle.

Configuration	Avantage	Inconvénient
<u>Modules tubulaires</u> - ABCOR - BABCOCK & WILCOX - PATERSON CANDY - WESTINGHOUSE - SFEC - S.C.T. (VIVENDI)	- Facilité de nettoyage - Matériel au point - Facilité de remplacement d'un tube défectueux	- Volume mort important - Modules assez chers - Pertes de charges, parasites dans les connexions entre tubes
<u>Modules plans</u> - DDS (circulation radiale) - RHONE-POULENC (circulation parallèle)	- Volume mort peu important - Intéressant pour les solutions à forte viscosité	- Nécessite une préfiltration - Risque de colmatage important - Décolmatage total de l'appareil nécessaire pour le remplacement d'une seule membrane
<u>Modules spirales</u> - GUIF-ROGA - OSMONICS - HYDRAUNAUTICS - TORAY - ENVOROGENICS	- Prix peu élevé - Disposition compacte	- Risque de colmatage - Nettoyage et désinfection difficiles - Impossibilité de démontage
<u>Modules à cartouches</u> - DORR OLIVIER	- Volume mort peu important	- Nécessite une préfiltration - Problème de nettoyage - Prix élevé - Pertes de charge importantes - Changement complet de la cartouche en cas de défectuosité

III.5. Conclusion

Les procédés membranaires désignent un ensemble de techniques qui peuvent être appliquées dans de nombreux domaines. Ils peuvent permettre, dans de nombreux cas, d'améliorer les systèmes de traitements conventionnels basés sur la précipitation, la distillation ou l'échange d'ions. Un procédé membranaire sera considéré comme une bonne application si l'objectif envisagé est atteint. Placée au cœur du procédé, la membrane est le facteur limitant. Elle doit cumuler de bonnes propriétés mécaniques, une bonne stabilité chimique et doit remplir sa fonction séparative tout en assurant des débits importants. Elle est évaluée en terme de flux, de taux de rétention, de sélectivité et de durée de vie. Ces propriétés dépendent en grande partie du choix du matériau et de la voie de synthèse.

Chapitre IV

Partie expérimentale

IV.1. Introduction

Le développement de membranes à base de kaolinite puis l'amélioration du support membranaires par le dépôt d'un film mince en déposant un gel inorganique préparé par la méthode sol-gel. Avant le test de filtration, nous avons caractérisé ces membranes par DRX, ATG_ATD

IV.2. Synthèse des membranes

En premier lieu, nous avons élaboré ces supports membranaires seulement avec le Kaolin KT2 d'El-Milia, une série de membranes à base du kaolin KT₂ cuit à 1100°C. La méthode de synthèse des membranes est basée sur :

IV.3. La cuisson des supports membranaires

Les kaolins, seuls ou mélangés à d'autres composés, se transforment par cuisson à haute température, en produits céramiques. La cuisson permet l'agglomération des différents composés par frittage et vitrification.

Les kaolins subissent des transformations importantes et irréversibles à chaque domaine de température pendant la cuisson, pour donner à la fin, des matériaux totalement différents du point de vue des caractéristiques physiques, mécaniques, thermodynamiques et structurales.

La cuisson des kaolins consiste donc dans une première étape, pour les températures comprises entre 600 et 900 °C en une destruction de la kaolinite (ou de l'halloysite).

La deuxième étape, qui correspond aux températures de cuisson supérieures à 900°C environ, ou on voit l'apparition puis la transformation de phases cristallines divers, selon le domaine de température ainsi que l'apparition et l'évolution également d'une ou plusieurs phases vitreuses qui joueront un grand rôle dans les propriétés mécaniques, thermodynamiques et thermiques des matériaux réfractaires [51].



Figure IV.1 : Cuisson des supports membranaires

IV.4. Préparation du gel

IV.4. 1. Le procédé sol-gel

Le procédé sol-gel, contraction des termes « solution-gélification », repose sur les réactions d'hydrolyse et de condensation d'alcoxydes métalliques $M(OR)_n$ ($M=Si, Ti, Zr, V\dots$) en solution (sol) permettant d'aboutir à un réseau de viscosité infinie (gel) . Il est ainsi possible de synthétiser une grande variété de matériaux de type polymère minéral sous différentes formes (monolithes, films minces, fibres, poudres). Habituellement, la synthèse de tels matériaux se fait par un apport énergétique conséquent. Or, le procédé sol-gel permet de les réaliser à température modérée (voire ambiante), d'où la qualification de « chimie douce ».



Figure IV .2 : les gels préparés par la méthode sol-gel

- Dans notre cas nous avons fait la synthèse de trois gels, le mode de préparation de rapport égal 2 est comme suite :
 - ✓ On mélange 9,7g de Ni Cl_2 , 6,63g d' AlCl_3 , 30ml de méthanol, on chauffe à 80°C avec agitation durant une période d'une heure (01h) ensuite on ajoute goutte à goutte 0.8 ml d'acide nitrique, plus 50 ml d'éthylène glycol et 10 ml eau distillée. Chauffage permanent et agitation pendant deux jours jusqu'à formation du gel.

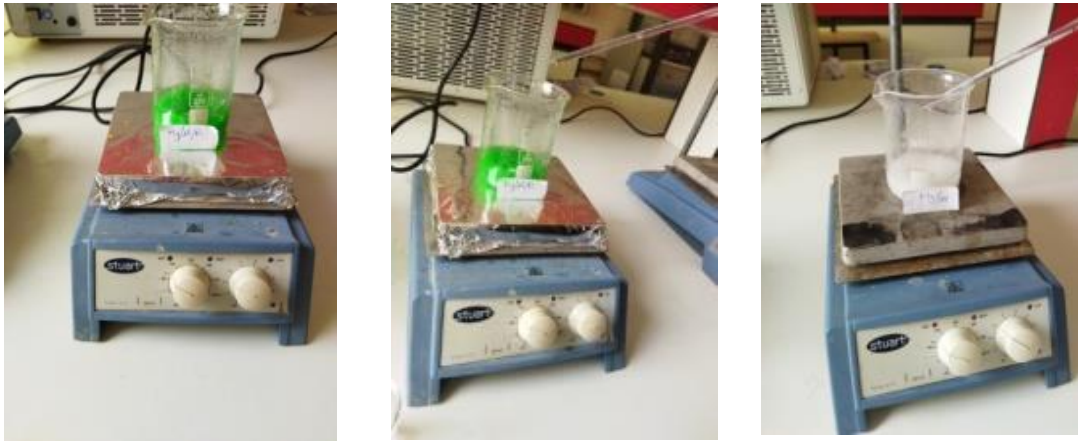


Figure IV. 3. : Préparation des différents gels

IV.5. Liste de matériels et équipements

IV.5.1. Matériels utilisés dans l'opération de la synthèse des membranes

- ❖ **Balance:** toutes les pesées ont été réalisées sur une balance analytique de marque (Voyager),
- ❖ **Agitateur :** Un agitateur de marque (Nahita),
- ❖ **Etuve :** Le séchage a été effectué dans une étuve de marque (Mettler),
- ❖ **Mortier :** pour un broyage manuel d'argile,
- ❖ **Tamis :** Après le broyage, la montmorillonite a été tamisée par un tamis de $100\mu\text{m}$,
- ❖ **Bain-marie :** utilisé pour l'immersion des solutions polymère,
- ❖ **La verrerie :** Bêchers, Ballon, pipettes éprouvettes, ...etc.
- ❖ **Four pour la cuisson :** Température max est 1100°C .

IV.5.2. Equipement utilisés durant les caractérisations des membranes

- ❖ **DRX :** Diffractometer system=XPERT-PRO MPD (PHILIPS);

IV.6. Préparation des membranes à base du kaolin brut

Le kaolin est broyé mécaniquement pour réduire sa granulométrie .

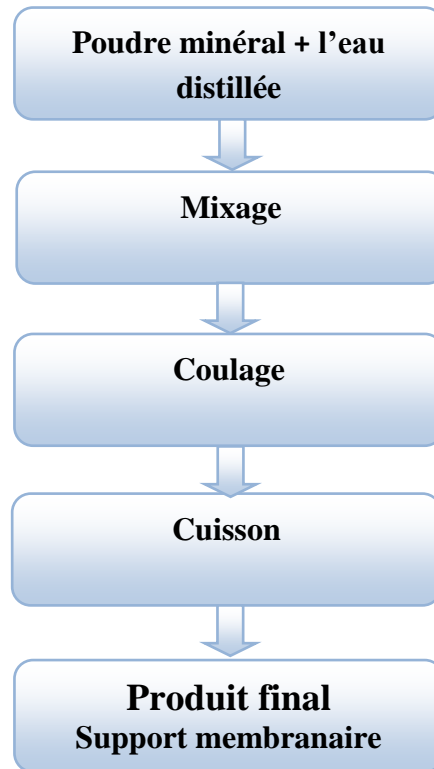


Figure IV. 4: Organigramme montrant les différentes étapes de la réalisation d'un support membranaire.



Figure IV.5: Kaolin avant et après broyage

La première étape c'est la préparation des supports membranaires à base du kaolin.



Figure IV.6: Supports membranaires en kaolin brut

Le procédé d'élaboration des supports membranaires comporte les étapes suivantes :

IV.6.1. Le mixage et le moulage

- ❖ Le kaolin est broyé dans un broyeur pour réduire sa granulométrie, ensuite on ajoute à une quantité 200 g du kaolin de l'eau distillée (300ml) petit à petit jusqu'à obtenir un mélange homogène ;
- ❖ Agitation jusqu'à le mélange devient suffisamment visqueux ;
- ❖ Les supports membranaires sont obtenus par la méthode de coulage dans des moules en plâtres ;
- ❖ Séparation des supports membranaires du moule du plâtre puis en sèche à l'air libre pendant 24h ;
- ❖ Le support membranaire est ensuite cuit dans un four à haute température.

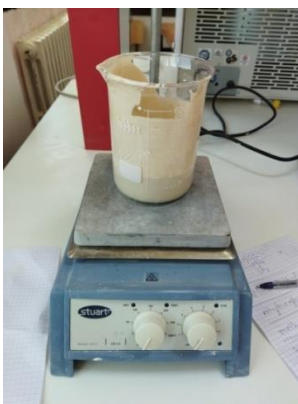


Figure IV.7 : photo de mixage du kaolin

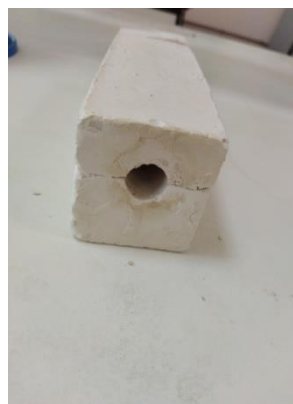


Figure IV.8 : photos représentant l'outil de moulage des membranes

IV.6.2. Le séchage

Les membranes sont déposées sur un papier absorbant pour éviter leur déformation et pour permettre le séchage homogène à température ambiante, le séchage est composé en deux étapes :

- ❖ **Séchage primaire** : la durée est environ 24 h et à température ambiante
- ❖ **Séchage secondaire** : elle est effectuée dans une étuve pendant 48 h et à une température du 70 à 80 °C.



Figure IV .9 : Etuve utilisée pour le séchage des membranes

IV.6.3. La cuisson

La cuisson s'effectue dans un four à moufle à très haute température, la montée de la température se fait de la manière suivante :

- Montée en température 5°C/min, jusqu'à 200°C, le temps de stabilisation est de deux heures : Élimine complètement l'eau non éliminée pendant le processus de séchage.



Figure IV .10 : Four utilisée pour la cuisson des membranes

Ensuite, pendant deux heures à température de 573°C ou il y'aura passage du quartz de type α au type β .

Ensuite, pendant 5 heures à 1100°C.

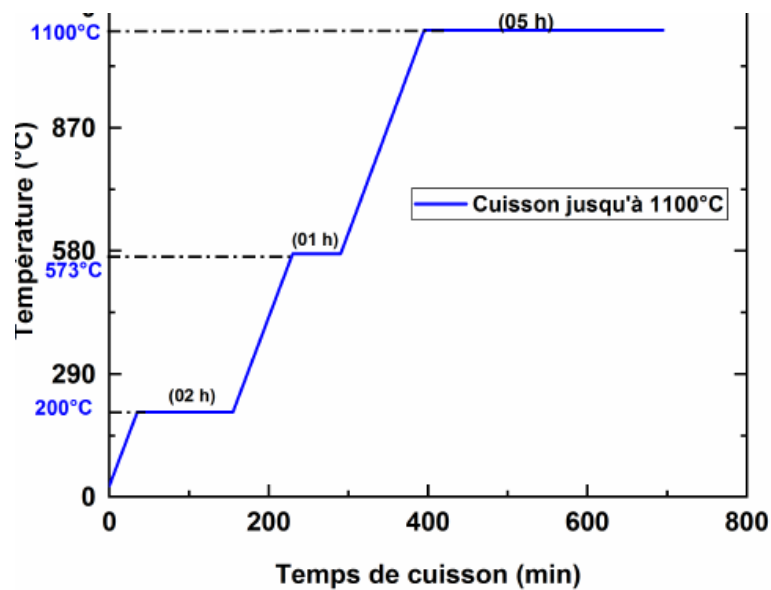


Figure IV. 11 : Graphe montrant les différents paliers de cuisson des membranes céramiques.

IV.6.4.1. Etude de retrait

On mesure la longueur d'un support céramique avant et après la cuisson pour déterminer le retrait. Le retrait su support membranaire est représenté avec la formule suivante :

$$R1 = (\% \text{ retrait total}) = [(Li - Lc) / Li] \cdot 100$$

Avec :

Li : Longueur initiale.

Lc : Longueur après cuisson.

Le tableau suivant représente le retrait d'échantillon cuiller à 1100°C :

Tableau IV. 1 : Variation de taux de retrait en fonction de la température de la cuisson.

Membrane cuite à	Longueur avant cuisson Li [cm]	Longueur après cuisson Lc [cm]	R Total retrait %
1100°C	14	13,4	4,28

IV.7. Diffractométrie des Rayons X (DRX)

On utilise un faisceau incident de raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) obtenue par un monochromateur germanium. La théorie de la diffraction des rayons X a été élaborée par W.L. Bragg et G. Wulff : on l'appelle la relation de Wulff-Bragg. Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ ne sera réfléchi par une famille de plan (h k l) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle θ dit angle de Bragg tel que [52 ,53] :

$$2 d (h k l) \sin \theta = n \lambda.$$

Où (hkl) est la distance interréticulaire séparant les plans définis par les indices de Miller (h, k, l), θ hkl l'angle d'incidence et donc de réflexion par rapport à ces plans, n est un entier qui représente l'ordre de la réflexion et, enfin, λ la longueur d'onde des photons X.

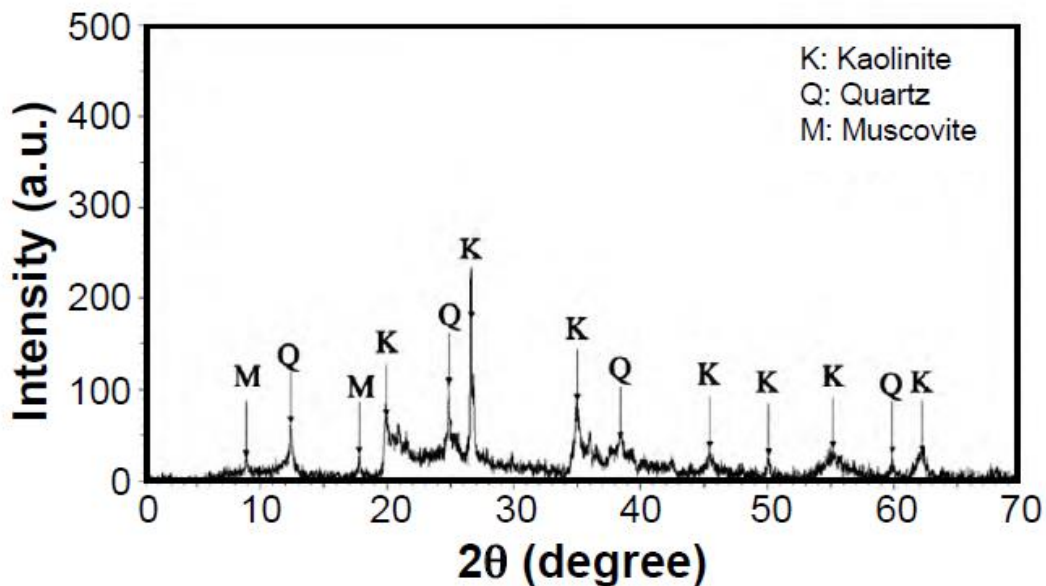


Figure IV.12 :Diffractogramme des rayons X du kaolin brut KT2 avant Frittage



Figure IV.13 : Photos de l'Équipement DRX utilisé.

La figure IV.12 montre le diagramme de diffraction des rayons X du Kaolin KT2. L'analyse de la poudre a montré que les principales, phases cristallines présentes dans le kaolin KT2 était essentiellement formé d'un mélange de deux phases identifié comme kaolinite et quartz. Ces phases cristallines étaient attendues dans un tel type de kaolin [54, 55]. d'autres phases cristallines sont présentes (estimées à partir de la hauteur du pics) à l'état de traces, comme dans le cas de la muscovite libre, qui a également été détecté [53].

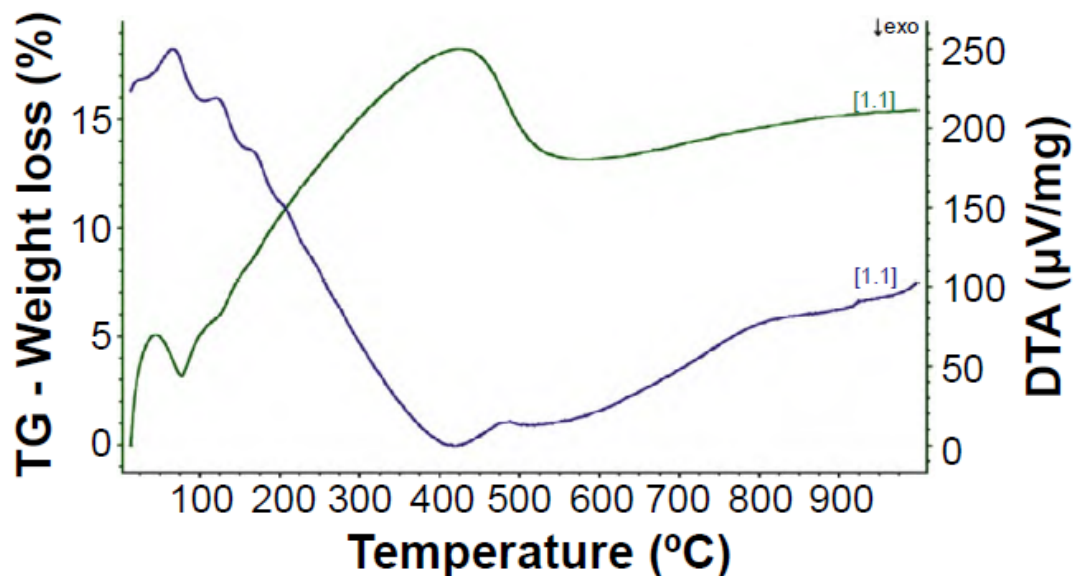


Figure IV.14. Courbes ATG/ATD de la membrane avant frittage.

La matière première kaolin KT2 subit des évolution et perte de poids lors de son échauffement ; Pour cette raison, l'analyse thermogravimétrique s'est avérée utile avant toute autre technique de caractérisation. La variation de masse informe des éventuelles transformations subies par le Matériel; par exemple, une perte de masse (décomposition, phase transformation) ou un gain de masse [56]. La thermogravimétrie l'analyse de la membrane KT2 a montré que la perte de poids totale était d'environ 16 %. En fait, cette perte de poids consistait en deux étapes distinctes. Le premier a été attribué à l'humidité (eau ajoutée aux mélanges de départ) tandis que

le second était liée à la perte d'eau de composition chimique du kaolin (par vaporisation) lui-même et à partir de 573 °C il y a eu une augmentation dans le poids du matériau dû principalement à la formation de phase mullite et spinelle et la densification du matériau résultant de la transformation allotropique du quartz de silice à partir de à β phase. Ces observations ont également été confirmées par DTA analyse (Fig IV.14). Ce dernier présente une endotherme caractéristique pics, apparaissant à 85 et 474 °C dus à la combustion et décomposition du matériau [53, 57].

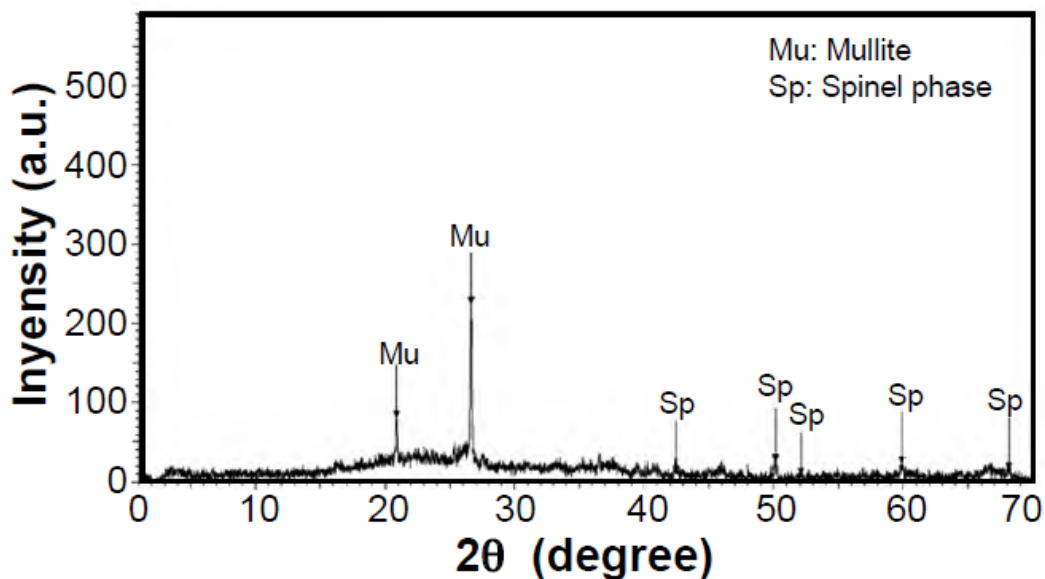


Figure IV.15 : Diffractogramme des rayons X du kaolin brut KT2 après Frittage

L'identification des phases est d'une grande importance avant toute fabrication de membranes. Avant d'appliquer le traitement thermique, on a vu que la kaolinite était le principal composant minéral.

Après frittage à 1200 °C, des pics de mullite sont apparus en raison à la transformation de la métakaolinite. Les phases principales détecté dans le support membranaire fritté à 1200 °C [56] étaient des phases de mullite et de spinelle comme illustré sur la figure.

IV.8. Montage expérimental

Après la réalisation et la caractérisation des membranes céramiques, nous avons essayé ces membranes préparées pour la filtration sur un montage expérimental approprié.

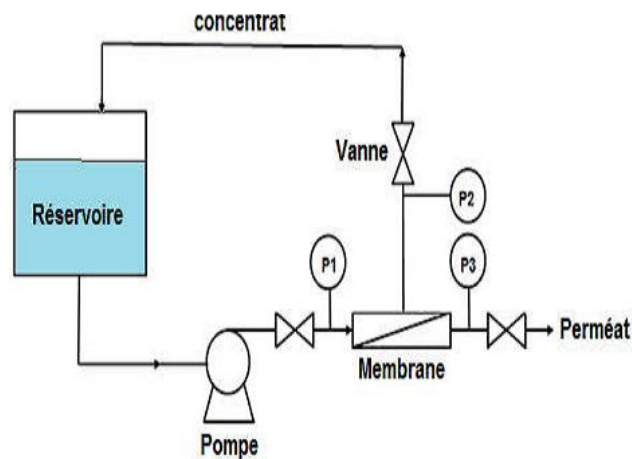


Figure IV.16 : schéma synoptique du dispositif expérimental



Figure IV.17 : Pilote de filtration

Le pilote de filtration compose de bac d'alimentation, pompe, support membranaire, monomètre, vanne pour régler la pression de filtration, les opérations suivante sont effectuées avant chaque essais :

- Lavage du support membranaire avec de l'eau distillée, pendant 15mn .
- Mesure du : pH, conductivité du flux de filtration et analyse de résultat.

IV.9. Test de filtration de rejets industriels

Nous avons testé l'efficacité des supports membranaires par le rejet industriel a une pression égale 3bar , la conductivité et le pH, sont mesurés avant et après traitement.

IV .10. Traitement d'un effluent de raffinerie de pétrole dans la zone industrielle Arzew:

- **Dégrillage** : élimination des déchets volumineux par un dégrilleur motorisé.
- **Dégraissage** : en raison de l'absence des grès ont été distribués avec cette étape.
- **Dessablage** : se produit à traitement primaire (physique).

IV .10. 1. Traitement primaire

IV .10. 1.1. Physique :

IV .10.1.1.1. Déshuilage API : c'est un traitement physique qui sert à séparer les hydrocarbures libres et les matières en suspension des eaux huileuses par la décantation.

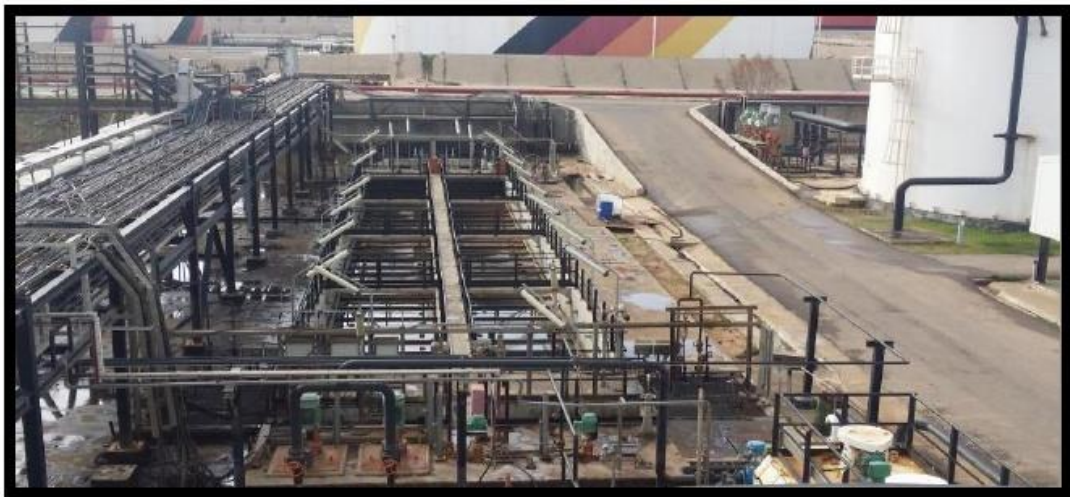


Figure IV .18: Bassins API

IV .10. 1.2. Physico-chimique :

IV .10. 1.2.1. Coagulation : procédé visant la déstabilisation et l'agglomération des particules colloïdales présentes dans l'eau.

IV .10. 2. Traitement secondaire :

IV .10.2.1. Réacteurs biologiques séquentiels :

C'est un système à boue activée qui sert à éliminer la matière organique, l'azote et le phosphore par oxydation dans un bassin à réacteur séquentiel (SBR) où l'aération et la clarification sont réalisées dans le même bassin.



Figure IV .19. : Bacs biologiques SBR

Un cycle unique pour chaque réacteur est composé de cinq périodes :

IV .10. 2.2. Remplissage :

En anoxie : Durant le remplissage en anoxie, la DBO soluble est absorbée et stockée par de la biomasse jusqu'à le début d'injection d'air qui va métaboliser la nourriture.

Avec aération : durant l'aération et la recirculation, la biomasse commence à métaboliser la nourriture (pollution) qui a été déjà absorbée et cela jusqu'à ce que le niveau haut du bac soit atteint.

IV .10. 2.3. Réaction : après le remplissage du bassin, à son niveau haut, commence-la biodégradabilité de la pollution (DBO) et sa consommation totale par les micro-organismes.

IV .10. 2.4. Stabilisation : arrêt de l'aération, stabilisation et décantation de la biomasse.

IV .10. 2.5. Récupération de l'eau traitée : après la décantation, la récupération de l'eau traitée est envoyée vers le bassin.

IV .10. 2.6. Arrêt / récupération de la boue : lorsque l'arrêt de réacteur pour recevoir un autre batch, la boue récupérée est envoyé vers l'épaississeur [59].

IV .10. 3. Traitement tertiaire :

IV .10. 3. 1. Filtration : sert à éliminer les particules solides à partir de l'eau traitée.



Figure IV .20 : les filtres

Tableau IV.2 : Paramètres de rejets d'effluents liquide industriels :

DCO (mg/l)	DBO5	pH	% Hydrocarbures
120	35	6 ,5_8,5	47

IV .11. Résultats et discussion :

Les résultats obtenues au cours de notre expérience, avec les membranes préparées ne sont de bons résultats, les hydrocarbures n'ont pas été retenus, et le perméat obtenu était pollué, on a enregistré les causes suivantes :

- Peut être les supports membranaire non pas été bien cuit parce que le four utilisé était un four semi automatique et la cuisson n'a été faites d'une manière adéquate.
- Peut être qu'on devrait d'abord faire un traitement primaire avant la phase de filtration tels dégraissage et déshuilage et pourquoi pas même une étape de coagulation floculation et sa pour affiner l'effluent avant l'étape de filtration.

La filtration par les membranes céramique et le traitement biologique ils ont le même travail.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le but de ce travail était le traitement d'un effluent de raffinerie (Raffinerie d'arzew) par les membranes céramique élaborées a partir d'un kaolin Algérien (Kaolin KT2 de Tamazert).

Dans cette étude la caractérisation des membranes céramiques préparées était l'une des objectifs de ce travail.

Nous nous sommes intéressés en début du travail à préparer les supports membranaires en kaolin avec ses différentes étapes : moulage, séchage et cuisson jusqu'à la température de 1100°C. Après une couche fine a été déposée sur le support membranaire et ce pour l'amélioration de la filtration. Après ce dépôt du gel par la méthode d'engobage, les supports membranaires ont subit une cuisson de l'ordre de 300°C pendant une heure.

Dans un second travail, les membranes ceramique ont subit les caractérisation suivantes : DRX, ATD, ATG.

L'analyse du diffractogramme DRX avant frittage obtenus du kaolin à montré essentiellement la présence de deux phases kaolinite et quartz .Il révèle aussi la présence d'autres phases cristallines.

Les résultats d'analyse ATG/ATD ont montré la présence de deux étape de perte de poids causé par le départ de l'eau d'humidité (eau ajouté au mélange de départ), et la seconde due à celle de l'eau liée et de l'eau de composition chimique du kaolin, une phase qui apparait montrant principalement la formation de la phase mullite et spinelle et la densification du matériau résultant de la transformation allotropique du quartz de silice.

Un essai de traitement de l'effluent industriel sur les membranes céramiques à été testé pour voir l'efficacité de ces membranes. Le résultat est que ces membranes céramiques ne retenaient pas les hydrocarbures présents dans l'effluent. La raison de la non efficacité de ces membranes est dus à :

- La cuisson des membranes céramiques a été effectuée dans un four semi automatique c'est-à-dire que chaque palier est effectué a part. ce qui donne un doute sur le déroulement de la cuisson.
- Ou bien il fallait ajouter une étape de traitement telle que dégraissage et déshuilage avant l'étape de filtration pour affiner l'eau pour cette étape.

Comme recommandations pour la suite de ce travail :

Conclusion générale

- Le frittage ou bien la cuisson des supports membranaires doit être effectuée dans un four automatique a palier.
- L'étape de filtration par les membranes céramiques doit être précédée par d'autres étapes pour affiner l'eau l'étape de filtration tels que : dégraissage et déshuilage – coagulation-floculation.

References bibliographiques

Références bibliographiques

[1] BIC 09 BICH C., AMBROISE J., PERA J., « Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of métakaolin », Applied Clay Science, vol. 44, 2009, p. 194 - 200.

[2] Alfa, A., 2008. Procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire. revue de littérature. Saint-Norbert d'Arthabaska, ACER.

[3] Emilian. K, 2009. Traitement des pollutions industrielles: Eau, Air, Déchets, Sols, Boues, 2éme édition, DUNOD, PARIS.

[4] Ramade.F, 2002. Dictionnaire encyclopédique de l'écologie et des sciences de l'environnement. 2éme Edition. DUNOD. Paris. 1075 pp.

[5] Ngô .C, Régent .A, 2004. Déchets et pollution, Impact sur l'environnement et la santé, préface de Bernard Bigot, Dunod. Paris .3 p. Edition. DUNOD. Paris. 1075 pp.

[6] MIZI A, 2006. Traitement des eaux de rejets d'une raffinerie des corps gras région de BEJAIA et valorisation des déchets oléicoles. Thèse de doctorat. Université de Badji Mokhtar.

[7] Faurie. C, Ferra .C., Medori .P et al, 2003. Ecologie : approche scientifique et pratique, 5éme édition, Lavoisier technique et documentation, Paris.

[8] Djilani .C, 2006. Analyse et traitement des eaux de rejets de l'unité VCM du complexe pétrochimique de Skikda, Mémoire de Magister. Université de Skikda.

[9] G. Gros Claude, 1998. L'eau, Usages et polluants, édition Paris. pp143-149.

[10] Valiron F, Tabuchi JP, 1992. Maîtrise de la pollution urbaine par temps de pluie, Lavoisier- Technique et documentation, édition Paris.

[11] <http://www.futura-sciences.com/>.

[12] Peter T.J, Biggs S.J., Weeir L.K ET Keating A.B, 2003. Nitrate in groundwaters of intensive agricultural areas in coastal Northeastern Australia-Agriculture, Ecosystems and environnement, pp 49-58.

Références bibliographiques

[13] Davida. V., Pardos .M., Diserens .J., Ugazio .G., Thomas .R et Dominik.J,2003.Characterisation of bed sediments and suspension of the river Po (Italy) during normal and highflow conditions,Water Research, pp 2847-2864.

[14] Mekhalif .F, 2009. Réutilisation des eaux résiduaires industrielles épurées comme d'eau d'appoint dans un circuit de refroidissement, Mémoire de Magister. Université de Skikda.

[15] S. W. Chiu, K.M. Ho., S. S. Chan., O.M. So and K.H. Lai , 2006. Characterization ofcontamination in and toxicities of a shipyard area in Hong Kong, Environmental Pollution, Issue 3, Volume 142, August 2006. pp 512-520

[16] Aurigi .S, Focardi .S., Hulea.D and Renzoni .A, Organochlorine contamination in bird's eggs from the Danube Delta,Environmental Pollution, Issue 1, Volume 109, July 2000, p p 61-67.

[17] Perrin.R , Scharff. J.P, 1999. Chimie industrielle, Dunod, Paris.

[18] Martel .B, 1999. Guide d'analyse du risque chimique, Dunod, Paris.

[19] Olivier. A, 2005. Chimie et pollutions des eaux souterraines. LAVOISIER.

[20] Galaf .F et Ghannam. S, 2003. Contribution à l'élaboration d'un manuel et d'un site web sur la pollution du milieu marin. Mémoire d'ingénieur d'état. Université HASSAN II. RABAT. ROYAUME du MAROC.

[21] Ramdane. N, 2006. Etude comparative de la dépollution des eaux de la station de SKIKDA par adsorption sur charbon actif et sur bentonite. Mémoire de magister. Université du 20 Août 1955.SKIKDA.

[22] Birks,R.,and Hills, S.2007. Characterisation, Indicator Organisms and pathogens in Domestic Greywater for recycling.EnvironMonit Assess.

[23] Bouziane Nouzha. 2007. Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimie et par adsorption sur bentonite et charbon actif en poudre. Université Mentouri de CONSTANTINE P .3-13-20-24-73.

[24] Caillère S. (1982).Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature. EditionMasson.

Références bibliographiques

- [25] BLAIS, R.A., 1959. L'origine des minerais crétacés du gisement de fer Redmond, Labrador, Le Naturaliste Canadien, Vol. LXXXVI, n° 12, pages 265-299.
- [26] DUMONT, M., 2008. Argiles, Annuaire des minéraux du Canada, 2008, pages 6.1-6.11
- [27] BRISTOW, C. W., 1990. The Genesis of the China Clays of South-West England– A Multistage Story, Abstract, Clay Minerals Society 27th Annual Meeting, Columbia, MO, page 27.
- [28] HARBEN, P. W. et M. KUZAVART, 1996. Industrial Minerals. A global Geology. Industrials Information Ltd. Metal Bulletin, PLC London.
- [29] PRASAD, M.S., REID, K.J. et H. H. MURRAY, 1991. Kaolin : processing, properties and applications. Applied Clay Science, 6, 87-119.
- [30] CHAMBLEY H. Clay sedimentology. Edition Springer Verlag . (1989).
- [31] DECARREAU A. Matériaux argileux. Structures, propriétés et applications. La société française de minéralogie et de cristallographie, Paris. (1990).
- [32] BICH, C. Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin ; Evolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique. Thèse de Doctorat, Université de Lyon, France. (2005).
- [33] CAILLER, S, HENIN, S, .1963 . Minéralogie des argiles, 1^{er} édition Masson . Paris.
- [34] BAGHDAD, A, Caractérisation géologique, géotechnique et technologiques des argiles de la wilaya de Jijel (Algérie Nord Orientale) / ; L. (encadreur) Bouabsa.-jijel : ,184 p, [s.n],2017
- [35] J. H Schulman, W. D. Compton. "Color Centers in Solids". Pergamon Press, New York. 1962
- [36] BUNDY, W, M, 19993. The diverse industrial applications of kaolin. Dans: H.H. Murray , Bundy W, Harvely C., «Kaolin genesis and utilisation», Clay Minerals Society, pp. 43-74.

Références bibliographiques

[37] D.N Hinchley. "Variability in crystallinity, values among the kaolin deposits of the coastal plain of georgia and south Carolina", Proc- 11th national conference on clays and clay minerals, Ottawa, 229-35 1962.

[38] CASES, J.M., CUNIN, P., GRILLET, Y., POINSOIGNON, C., YVON, J., 1986.

Methodes of analysing morphology of kaolinites : relations between crystallographic and morphological properties , Clay Minerals, Vol.21, pp. 55-68.

[39] A.R. Eppler. "Glazes and glass coatings"; The American Ceramic Society. Published 2000.

[40] E.Gamiz, M. Melgosab, M. sanchez, R. Delgadoa. "Relationships between chemico-mineralogical composition and color properties in selected natural and calcined Spanish kaolins"; Applied Clay Science 28 (2005) 269- 282.

[41] B. TAZI, Thèse U.S.T.L, Montpellier, (1988).

[42] Smith, T.A., Organic binders and others additives for glaes and engobes, in British Ceramic Research Association. P. 523.

[43] BOUCHARD, C., KOUADIO, P., ELLIS, D., RAHNI, M., LEBRUN, R.E. (2000) Les procédés à membranes et leurs applications en production d'eau potable, Vecteur Environnement ; 33:4:28-38.

[44] site Internet relatif au génie alimentaire
http://perso.wanadoo.fr/jose.braun/separation/uf_et_oi.htm – consulté en octobre 2002)

[45] MAUREL A (1993), Techniques séparatives à membranes : osmose inverse, nanofiltration, ultrafiltration, microfiltration tangentielle – Considérations théoriques, in Techniques del'Ingénieur, p.p. 1-24.

[46] Remigy, J.-C., Desclaux, 2007. Présentation des membranes et modules. Tech .L'ingénieur 1-20.

[47] Crini, G., Bardot, P.-M., 2007. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées procédés membranaires, bio adsorption et oxydation chimique, pratique & techniques.

Références bibliographiques

- [48] Bouranene,S.,2008.Etude de la rétention de solutés neutres et ioniques par des membranes de nanofiltration 164
- [49] J.P. FABRE ; Thèse de l'université, E.N.S.C.M., Montpellier, 1987.
- [50] Y.C. HUANG et S.S KOSEOGLU ; Waste Management, 13, 1993, p 481-501.
- [51] AKLI, Z., ABDI, Z., 2018. Valorisation d'une argile locale et son application dans le traitement des effluents. Mémoire Master. Centre Universitaire de Tissemsilt.
- [52] S.D. Khattri, M.K. Singh. J. Hazard. Mater. 167 (2009)1089.
- [53] P. Mukerjee, A.K. Gosh, J. Am. Chem. Soc. 92 (1970)6419.
- [54] B. Boudaira, A. Harabi, F. Bouzerara, S. Condom, F. Zenikheri, A. Guechi, L. Foughali, N. Karboua, Cerâmica 62, 362 (2016) 186.
- [55] F. Rouabhia, A. Nemamcha, H. Moumeni, Cerâmica 64, 369 (2018) 126.
- [56] B. Benstaali, "Methods and techniques of physical analysis", Office Univ. Publ., Algeria (2003).
- [57] K.A. DeFriend, M.R. Wiesner, A.R. Barron, J. Membr. Sci. 224 (2003) 11.
- [58] A. Harabi, S. Zaiou, A. Guechi, L. Foughali, E. Harabi, N.-E. Karboua, S. Zouai, F.-Z. Mezahi, F. Guerfa, Cerâmica 63, 367 (2017) 311.
- [59] : Imane BENDJEBAR 'OPTIMISATION DU CHOIX D'UN CAOGULANT PAR LE JAR-TEST ', Projet professionnel de fin de formation Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur spécialisé En RAFFINAGE ET PETROCHIMIE (2017).