

Éliminer la matière organique et les alumino-silicates dans les membranes d'osmose inverse

Aurèle Blurrarena, ADIQUIMICA SARL

Núria Adroer, Jordi Aumatell, Eduard Cortada,

ADIQUÍMICA (Barcelone)

Irene Marlan, ADIQUÍMICA (Madrid)

ABSTRACT

Eliminate the organic matter and the alumino-silicates in the membranes of reverse osmosis

The aim of the present work is to evaluate the effectiveness of the powder cleaner Adiclean S-152 for reverse osmosis membranes. This cleaner is highly effective at low concentrations. It contains active ingredients that generate effervescence during the cleaning process. These increase the ability to dissolve organic matter and disperse alumino-silicates.

We present two studies, on the one hand, experimental tests were conducted to evaluate the effectiveness of the cleaner to remove organic matter and biofouling, and alumino-silicates deposits. The membrane surfaces were characterized by SEM-EDX and FTIR-ATR. Cleaning tests in reverse osmosis pilot plant were carried out. The effectiveness of the cleaning tests was evaluated by comparing the values of the normalized operational parameters before and after the cleaning process. After each cleaning test membrane surface was characterized.

On the other hand, the results obtained after cleaning an industrial reverse osmosis plant using were evaluated. The main foulants identified included organic matter, biofilm and alumino-silicates.

The results of the studies indicated that cleaning product removed the fouling of membrane surface and the design operating conditions of the membranes were restored.

Adiquimica developed the software Adiclean to design the best cleaning protocol based on an Expert System (ES) that emulates the reasoning process of experts. The results obtained using the cleaner were incorporated in the knowledge base of the software. Acquired knowledge was codified as a set of rules. The fouling symptoms of reverse osmosis plant, the normalized parameters behavior, the results of autopsies membrane, and environmental and economic criteria were taken into account to build the expert system.

L'objectif du travail présenté est d'évaluer l'efficacité du produit de nettoyage en poudre Adiclean S-152 sur les membranes d'osmose inverse et de nanofiltration. Ce produit de nettoyage, efficace à faible concentration, contient des agents actifs qui génèrent une effervescence durant le processus de nettoyage et augmentent sa capacité à solubiliser la matière organique et à disperser les composés alumino-silicates.

Deux études sont présentées. Dans la première est évaluée l'efficacité du produit de nettoyage pour l'élimination de matière organique, la contamination microbiologique et pour l'élimination des alumino-silicates en station pilote. Est caractérisé le type d'encrassement sur la surface des membranes par SEM-EDX et par FTIR-ATR. Des tests de nettoyage dans la station pilote d'osmose inverse sont réalisés. L'efficacité du processus, en comparant l'évolution des paramètres normalisés avant et après nettoyage, est évaluée. Après l'étape de nettoyage, une caractérisation de la surface de la membrane est réalisée.

Dans la seconde étude, sont évalués les résultats obtenus après nettoyage des membranes dans une installation d'osmose inverse industrielle contaminée majoritairement par une couche de matière organique et d'origine microbiologique, puis par une couche présentant des alumino-silicates.

Les résultats des différentes études indiquent que le produit de nettoyage supprime le colmatage des membranes permettant de retrouver les conditions opérationnelles initiales.

Adiquimica a développé le logiciel Adiclean pour élaborer le meilleur protocole de nettoyage basé sur un système expert (SE) qui reflète le processus décisionnel des experts. Les résultats obtenus sont incorporés dans la base de données du logiciel. Les connaissances acquises sont codifiées. Les symptômes qui affectent l'installation d'osmose inverse, l'évolution des paramètres normalisés et les résultats des analyses de membrane, mais aussi les critères d'impact environnemental et économique sont pris en considération.

Dans certaines conditions opérationnelles, il arrive que la surface des membranes d'osmose inverse et les espaceurs alimentation-rejet se colmatent, affectant les conditions d'exploitation des installations d'osmose inverse. Le colmatage des membranes provoque une diminution du rejet de sels, une augmentation de la pression différentielle (Delta P) et une perte de qualité de l'eau. Pour

optimiser le fonctionnement des installations d'osmose inverse, il est fondamental de réduire l'encrassement des membranes. La perte de rendement des membranes est due majoritairement à quatre types d'encrassement: incrustations et encrassements par des métaux causés par la précipitation des sels inorganiques de faible solubilité et des oxydes/hydroxydes métalliques dans le rejet, adsorption de matière

organique, contamination microbiologique due à la croissance de micro-organismes sur la surface de la membrane et colmatage de la surface de la membrane dû aux dépôts de matière colloïdale et particulaire. (Weinrich et al., 2013).

Les analyses réalisées dans le laboratoire d'I+D+i d'Adiquimica S.A. ces dernières années indiquent que l'origine des phénomènes de colmatage résulte de différents facteurs parmi lesquels un apport de matière organique, une contamination microbiologique et une contamination par des argiles et silicates d'origine colloïdale (alumino-silicates).

L'encrassement des membranes par la matière organique est dû à l'adsorption de composés organiques sur la surface même de la membrane. L'interaction de la matière organique avec la matière colloïdale aggrave le processus de colmatage. Cela forme une couche constituée de particules qui font que la matière organique, plus facilement disponible comme nutriment pour les micro-organismes, favorise un développement microbiologique. Encrassement organique et contamination microbiologique sont interdépendants.

Les membranes contaminées par la matière organique subissent une diminution progressive du débit du perméat et une augmentation du Delta P. Ces effets sont plus visibles dans les premières étapes de l'installation.

La contamination microbiologique est un processus lent et n'est, pour cette raison et dans de nombreux cas, détectée qu'après un certain temps. Les micro-organismes du biofilm incluent les bactéries, champignons, diatomes, algues et quelquefois des micro-organismes plus complexes. Les développements microbiologiques forment un biofilm à la surface des membranes.

La première étape de formation de ce biofilm est une rapide adsorption de molécules organiques sur la surface de la membrane. Cette couche organique amorce la surface de la membrane en améliorant l'adhérence microbiologique postérieure. L'étape suivante est constituée par l'adhésion des premiers microorganismes sur la surface conditionnée. Cette étape est suivie par une adhésion microbiologique continue, une croissance de cellules adhérentes et une production postérieure de polymère extracellulaire. Les substances

polymériques extracellulaires (SPE) améliorent l'intégrité structurale et l'adhérence du biofilm rendant difficile son élimination de la surface de la membrane et fournissant une protection contre les biocides.

Une partie des micro-organismes qui forment le biofilm meurt. Ces restes cellulaires, conjointement avec la matière organique et les nutriments dissous dans l'eau, sont source d'alimentation pour les nouveaux micro-organismes.

Un contrôle efficace de l'encrassement microbiologique consiste à interrompre la croissance des micro-organismes et éliminer les cellules mortes de la surface de la membrane. Dans les premières étapes de l'encrassement, les micro-organismes vivants peuvent être éliminés grâce à la formation de liaison entre la bactérie et la surface de la membrane. Toutefois, quand la colonisation se situe à un stade avancé et que de nombreuses couches de matière microbiologique sont présentes sur la surface de la membrane, l'élimination du biofilm est difficile puisque les micro-organismes ont développé un mécanisme de défense pour leur survie. De plus, si le biofilm n'est pas complètement éliminé, les restes génèrent une recolonisation de la membrane.

La croissance microbiologique du biofilm sur la surface de la membrane d'osmose inverse provoque une diminution du débit du perméat, une augmentation du Delta P, et peut affecter le rejet de sels. La croissance du Delta P, en plus d'être causée par la masse de contamination microbiologique présente sur la surface de la membrane, peut aussi être due à la colonisation des espaces vacants de l'espaceur à maille alimentation-rejet. La contamination microbiologique réduit le flux turbulent de l'eau d'alimentation tout au long de l'espaceur à maille alimentation-rejet. Un flux turbulent est essentiel pour chasser les particules colloïdales de la surface de la membrane. Une diminution des turbulences permet aux particules colloïdales et matières en suspension d'être captées par le biofilm ou de se déposer sur la surface de la membrane provoquant également des incrustations. Par conséquent, l'encrassement microbiologique de l'espaceur contribue à un encrassement colloïdal et, de cette manière, débute un cycle d'encrassement difficile à interrompre.

Pour contrôler la formation de biofilm dans les installations d'osmose inverse, un dosage de biocides non oxydants est approprié. Ces biocides sont dosés durant le fonctionnement normal de l'installation. Dans le cas où le biofilm a grandi sur la surface de la membrane et dans l'espaceur alimentation-rejet provoquant une détérioration des conditions opérationnelles de l'installation, il est nécessaire de réaliser un nettoyage de la membrane ou de réaliser un traitement curatif. L'élimination de la contamination microbiologique et l'encrassement par la matière organique constituent deux phases distinctes. Dans la première phase, est réalisée une désinfection utilisant des biocides non oxydants pour éliminer les micro-organismes et dans la seconde étape sont éliminés la matière organique et les résidus d'origine microbiologique avec des produits formulés à pH alcalin et température élevée.

L'encrassement d'origine colloïdale est un facteur limitant qui affecte de manière importante le comportement des processus d'osmose inverse. Le manque de méthodologies fiables permettant de mesurer avec précision le contenu des colloïdes dans l'eau d'alimentation avant l'osmose inverse peut conduire à un encrassement grave des membranes par matière d'origine colloïdale. L'origine de la matière colloïdale est variable et peut provenir de bactéries, argile, silice colloïdale (alumino-silicates) et autres produits de corrosion. Les colloïdes sont des particules dont la taille oscille de 0.001 à 1 µm. La prévention de l'encrassement par la matière d'origine colloïdale peut être réalisée par le biais de filtres, coagulation-floculation, micro-filtration et ultrafiltration (Filmtec, 2002). Cependant, ces prétraitements n'éliminent pas complètement les colloïdes de l'eau d'alimentation. Les petits colloïdes peuvent atteindre le système de membranes et causer des encrassements sur la surface des membranes (Brunelle, 1980) provoquant une diminution du débit du perméat et une augmentation du Delta P. Ce type d'encrassement concerne progressivement tout le système de membranes, mais de façon plus importante dans la première étape. L'élimination d'argile et d'alumino-silicates nécessite un nettoyage alcalin avec des produits spécifiques et des températures élevées de la solution de nettoyage.

Tableau 1 : Caractéristiques de la membrane et nature de l'encrassement

Type membrane	FILMTEC BW30LE-440	
Description du dépôt	Couche massive de dépôt de couleur marron répartie de manière uniforme sur toute la surface de la membrane.	
Composition du dépôt (% en matière sèche)	Matière organique et microbiologique	46.14 %
	Matière colloïdale (Alumino-Silicates)	44.09 %
	Carbonates comme CO ₂	2.11 %
	Magnésium comme MgO	1.43 %
	Calcium comme CaO	1.32 %
	Aluminium comme Al ₂ O ₃	1.14 %
	Fer comme Fe ₂ O ₃	1.08 %
	Phosphates comme P ₂ O ₅	0.81 %
	Autres	1.88 %
Analyse microbiologique (ufc/cm ² membrane)	Surface de la membrane	3.51 x 10 ³ ufc/cm ²
	Espaceur Alimentation - rejet	5.78 x 10 ² ufc/cm ²
	Conducteur produit	< 10 ufc/cm ²

Dans ce contexte, Adiquimica a conçu et développé un agent de nettoyage Adiclean S-152. Cet agent est un produit alcalin en poudre adapté au nettoyage des membranes d'osmose inverse et de nanofiltration. Il est efficace à faible concentration pour l'élimination de composés organiques, résidus d'origine microbiologique, argile, alumino-silicates, matière d'origine colloïdale et matières particulaires. Ce produit contient des agents actifs qui génèrent une effervescence et qui augmentent le pouvoir de dissolution de la matière organique et de dispersion des dépôts d'origine colloïdale (alumino-silicates). Il a la capacité de maintenir le pH à un niveau élevé durant le procédé de nettoyage et son efficacité augmente à température élevée. Pour obtenir des résultats optimaux dans le nettoyage des membranes affectées par une contamination microbiologique, est réalisée une désinfection avec deux types de biocides non oxydants : une avec un biocide à action lente et l'autre à action rapide. Adiquimica a par ailleurs développé le logiciel Adiclean pour diagnostiquer le type d'encrassement qui affecte les membranes et concevoir le meilleur protocole de nettoyage sur la base d'un système expert directement calqué sur le processus décisionnel des experts.

L'objectif est d'évaluer l'efficacité du produit de nettoyage en poudre et le logiciel permettant de diagnostiquer le type d'en-

crassement affectant les membranes en proposant un protocole de nettoyage efficace pour éliminer la contamination organique, microbiologique et d'origine colloïdale.

Évaluation de l'efficacité du produit de nettoyage en poudre pour l'élimination d'encrassement par la matière organique, microbiologique et d'origine colloïdale

Pour évaluer l'efficacité du produit vis-à-vis de l'encrassement par la matière orga-

nique, microbiologique et d'origine colloïdale, sont réalisés des essais de nettoyage dans le laboratoire en utilisant des modules de membranes planes d'osmose inverse.

Caractérisation de la membrane utilisée dans les essais de nettoyage

Pour les essais de nettoyage en modules de membranes planes, des échantillons d'une membrane Filmtec BW30LE-440 contaminée majoritairement par de la matière organique, microbiologique et matière d'origine colloïdale sont utilisés.

Les résultats de l'analyse de l'élément (tableau 1) indiquent que la membrane est contaminée par une abondante couche de dépôt de couleur marron répartie uniformément sur sa surface. La densité du dépôt est de 4,626 mg/cm². L'espaceur plastique alimentation-rejet est contaminé par le même type de dépôt que celui présent sur la surface de la membrane.

Les résultats de l'analyse du dépôt (tableau 1 et figure 1) indiquent que la membrane est contaminée majoritairement par une couche de matière organique et d'origine microbiologique qui représente 46,14 % du dépôt, avec une abondante présence d'alumino-silicates sous forme d'argile d'origine colloïdale qui représente 44,09 % du dépôt. L'analyse microbiologique révèle que la surface de la membrane et l'espaceur alimentation-rejet présentent une contamination microbiologique.

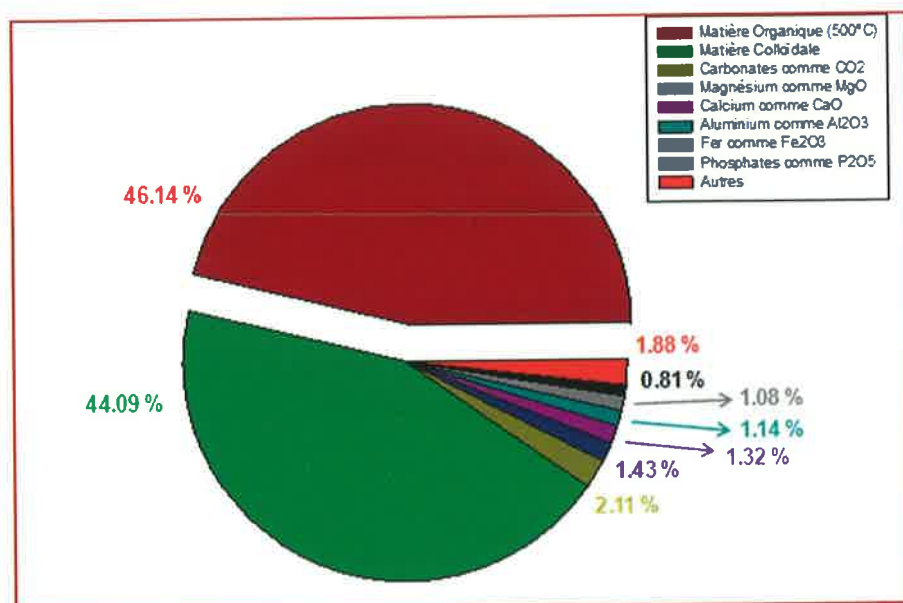


Figure 1 : Composition du dépôt adhérent à la surface de la membrane et dans l'espaceur alimentation-rejet exprimée en pourcentage.

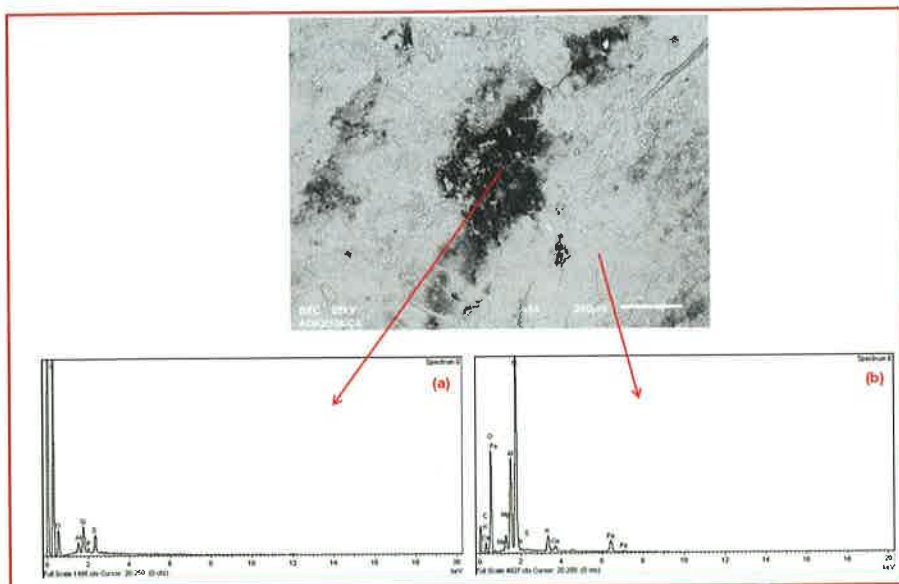


Figure 2: Microphotographie obtenue par SEM (grossissement 95x) de la surface de la membrane et les spectres EDX des dépôts de la surface de la membrane.

Pour étudier la composition précise de l'encrassement adhérent à la surface de la membrane et dans les mailles de l'espaceur alimentation-rejet, est réalisé un essai en Microscopie Electronique à Balayage (SEM) avec une analyse élémentaire par Energie Dispersive à Rayons X (EDX). La SEM permet d'obtenir des images de grande résolution des traits topologiques et morphologiques superficiels du dépôt et des particules inorganiques adhérentes à la surface de la membrane. L'analyse par EDX permet de connaître les éléments chimiques présents dans les différentes parties de l'échantillon. Pour l'étude SEM-EDX, les échantillons ont été recouverts de graphite pour les rendre conducteurs. Pour cette raison, le spectre du carbone n'a pas été pris en compte dans l'étude de la composition de la membrane.

La figure 2 montre une microphotographie obtenue par SEM (grossissement 95x) de la surface de la membrane. Le soufre détecté dans les spectres EDX provient du soufre faisant partie de la couche microporeuse de polysulfone de la structure de la membrane. L'intensité du pic des spectres EDX indique la grosseur du dépôt adhérent à la surface. Le faisceau d'électrons dirigé sur l'échantillon atteint plus ou moins vite la couche de polysulfone de la membrane en fonction de la grosseur de l'encrassement. Les spectres EDX des différents dépôts détectés indiquent que la surface de la membrane est contaminée par une couche de matière organique (figure 2(a)) avec une présence importante d'alumino-silicates sous forme d'argile d'origine colloïdale, composé par de la silice, aluminium, magnésium, fer, potassium, calcium

et sodium (figure 2(b)). Il existe différents types d'argile, la plus courante est celle composée par de la silice, où certains ions de silice sont substitués par de l'aluminium, magnésium, fer, potassium, calcium et sodium.

L'encrassement que présente la membrane sélectionnée permet d'évaluer l'efficacité du produit contre les encrassements massifs par la matière organique, contamination microbiologique et matière d'origine colloïdale.

Procédure expérimentale pour la réalisation des essais de nettoyage

Des essais de nettoyage en cellule de flux de membrane plane sont réalisés. Dans la cellule de flux, est introduit un échantillon de petites dimensions de membrane contaminée et du conducteur alimentation-rejet. L'eau d'alimentation est injectée à travers la cellule de flux selon les conditions de caractérisation établies par le fabricant de la membrane étudiée Filmtec BW30LE-440 (tableau 2) pour établir la ligne de base de la membrane avant le nettoyage.

Tableau 2: Conditions de caractérisation dans la cellule de flux	
Membrane	FILMTEC BW30LE-440
Pression d'alimentation	10.0 bar
Salinité	2000 mg/L NaCl
pH	8.0
Température	25 °C

La procédure suivie pour chaque protocole de nettoyage est la suivante:

- Est placé un échantillon de membrane dans la cellule de flux à membrane plane.
- Est déterminé le flux de perméat normalisé et le rejet de sels normalisé de la membrane avant d'effectuer le protocole de nettoyage dans les conditions de caractérisation selon les spécificités du tableau 2.
- Est appliqué le protocole de nettoyage.
- Après chaque protocole de nettoyage, est caractérisé le flux du perméat normalisé et le rejet de sels normalisé de la membrane dans les conditions de caractérisation pour déterminer l'efficacité du nettoyage.

Protocole de nettoyage appliqué

Pour éliminer la contamination de matière organique, microbiologique et d'origine colloïdale visualisée sur la membrane Filmtec BW30LE-440, sont réalisés des essais de nettoyage appliqués selon le même protocole pour étudier l'efficacité du produit de nettoyage en poudre. Le protocole a été conçu en accord avec les recommandations des fabricants de membranes en respectant les limites de pH et température. Les nettoyages sont composés des phases suivantes:

- Désinfection avec l'utilisation du biocide non oxydant lent Adiclean 128. Ce biocide interfère dans les mécanismes de fonctionnement cellulaire des bactéries empêchant ainsi sa viabilité et permet la pénétration de la solution de désinfection pour les éliminer. De cette manière, est détruit le lien entre la bactérie et la membrane polyamide et facilite son élimination de la membrane durant la phase de nettoyage alcalin.
- Nettoyage avec le produit en poudre. Ce produit élimine la matière colloïdale et la matière organique de la surface de la membrane. Après sa désinfection, les cellules mortes, susceptibles de servir de nutriments aux nouvelles bactéries, sont éliminées par la solution de nettoyage.

Pour évaluer l'efficacité du nettoyage, sont comparées les valeurs du débit du perméat normalisé par aire de membrane et du rejet de sels normalisé avant et après avoir appliqué le protocole de nettoyage. De plus, l'efficacité du nettoyage est évaluée via une

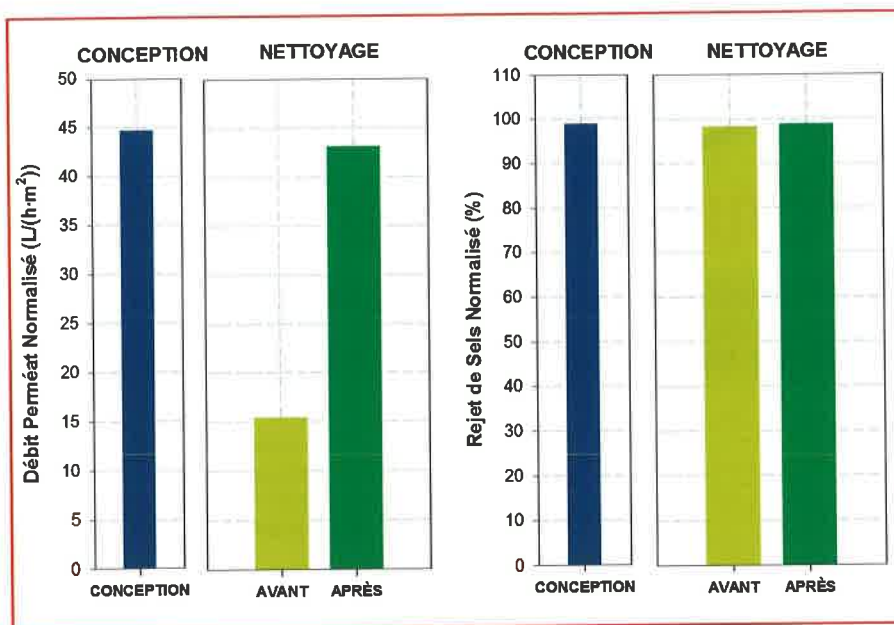


Figure 3: Débits du perméat normalisé par aire de membranes et rejet de sels normalisé obtenus avant et après le protocole de nettoyage. Comparaison avec les valeurs Initiales.

inspection visuelle de la membrane, une analyse SEM-EDX avec des cartes de distribution des éléments chimiques et une étude infrarouge par Transformée de Fourier (FTIP-ATR).

Résultats de l'efficacité du nettoyage

Le tableau 3 et la figure 3 montrent les résultats du flux du perméat normalisé et le rejet de sels normalisé avant et après l'application du protocole de nettoyage avec les produits Adiclean 128 et Adiclean S-152. Les résultats sont comparés avec les valeurs de conception pour la membrane Filmtec BW30LE-440 dans les conditions de caractérisation.

Les résultats, après nettoyage, indiquent que le flux normalisé augmente de 178,73 % amenant la valeur du flux très proche de sa valeur initiale. Le rejet de sels normalisé augmente de 0,45 %. L'inspection visuelle après l'application du protocole de nettoyage (figure 4) indique que la couche importante de dépôt adhérent à la surface de la membrane est éliminée.

Sont réalisées des études complémentaires pour évaluer l'élimination du dépôt de la matière organique et des alumino-silicates

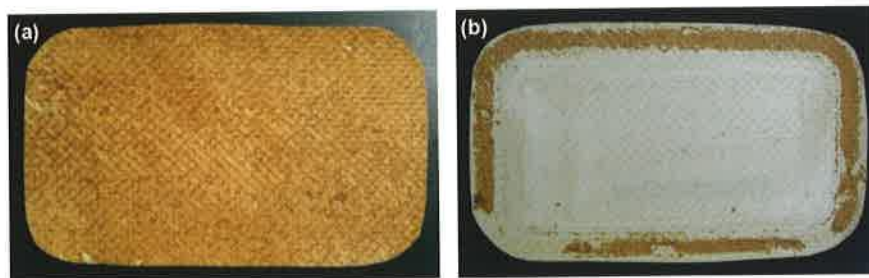


Figure 4: Aspect de l'échantillon de la membrane Filmtec BW30LE-440 (a) avant et (b) après application du protocole de nettoyage.

de la surface de la membrane. Les études réalisées sont une analyse SEM-EDX avec des cartes de distribution des éléments chimiques et une étude Infrarouge par Transformée de Fourier (FTIR-ATR).

a) Analyse SEM-EDX avec cartes de distribution des éléments chimiques

L'analyse EDX peut être utilisée pour détecter des éléments dans une localisation particulière dans l'échantillon (analyse ponctuelle) ou réaliser une carte de distribution des éléments dans l'aire déterminée. Sont effectuées des cartographies de différents éléments chimiques avec l'objectif de distinguer qualitativement ces éléments à partir de leur composition. Ce type d'étude

permet d'analyser simultanément tous les dépôts et particules présents dans la zone, d'identifier les éléments présents, mais aussi d'évaluer leurs quantités relatives, la densité et l'intensité des points (proportionnelle à la quantité présente de chaque élément).

La surface de la membrane avant la réalisation du protocole de nettoyage est massivement contaminée par une couche de dépôts. Le spectre EDX et la carte de distribution des éléments chimiques de l'image obtenue par SEM (grossissement 150x) de la surface de la membrane avant le nettoyage (figure 5(a) et 6) indiquent que la membrane est couverte par une couche de dépôt composé majoritairement par des

alumino-silicates sous forme d'argile d'origine colloïdale (silice, aluminium, fer, calcium, magnésium et potassium). Tous les éléments qui composent les alumino-silicates sont trouvés au même endroit, indiquant qu'ils forment le même dépôt. En plus faible proportion est détecté la présence de composés phosphore ou chlorure de sodium.

Le spectre EDX et la carte de distribution des éléments chimiques de l'image obtenue par SEM (grossissement 150x) de la surface de la membrane après le nettoyage (figure 5(b) et 7) montre la présence de petites agglomérations de dépôt dispersées composées majoritairement par des alumino-silicates (silice, aluminium, fer,

Tableau 3: Résultats du protocole de nettoyage de la membrane et valeurs initiales de la membrane Filmtec BW30LE-440 selon ses spécifications

Valeurs initiales Filmtec BW30LE-440		Phases du Protocole de Nettoyage	Débit Perméat Normalisé (L/h·m²)		Variation du Débit du Perméat (%)	Rejet de Sels Normalisé (%)		Variation du Rejet de Sels (%)
Débit Perméat (L/h·m²)	Rejet de Sels (%)		Avant	Après		Avant	Après	
44.72	99.00	Adiclean 128 + Adiclean S-152	15.47	43.12	+178.73	98.34	98.79	+0.45

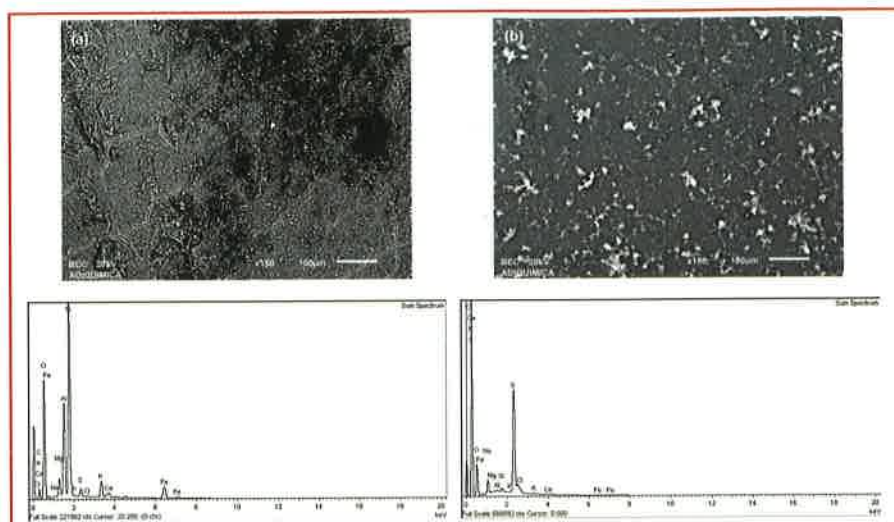


Figure 5: Microphotographies (grossissement 150x) obtenues par SEM et spectres EDX de la surface de la membrane (a) avant et (b) après nettoyage.

magnésium et potassium). Les cartes de distribution chimique indiquent que l'élément majoritairement est le soufre, présent dans toute la zone analysée. Le soufre analysé provient de la couche microporeuse de polysulfone de la structure de la membrane. La densité élevée et l'intensité des points pour le soufre indiquent que le protocole de nettoyage élimine la couche abondante du dépôt, puisque le faisceau après être passé sur l'échantillon atteint facilement la couche de polysulfone de la membrane.

Les tableaux 4 et 5 montrent les résultats semi-quantitatifs de la composition élé-

mentaire de l'aire de la membrane avant et après la réalisation du nettoyage, montrée sur les figures 5(a) et 5(b) respectivement. La composition élémentaire semi-quantitative est calculée à partir des spectres EDX et les résultats sont exprimés en pourcentage en poids et en pourcentage en poids atomique. Dans les deux membranes, les éléments qui forment le dépôt sont les suivants: silice, aluminium, fer, calcium, magnésium, potassium et phosphore. Le

Image du "Contraste Z"



Figure 6: Carte de distribution chimique de la surface de la membrane correspondante à la figure 5(a) avant l'application du protocole de nettoyage.

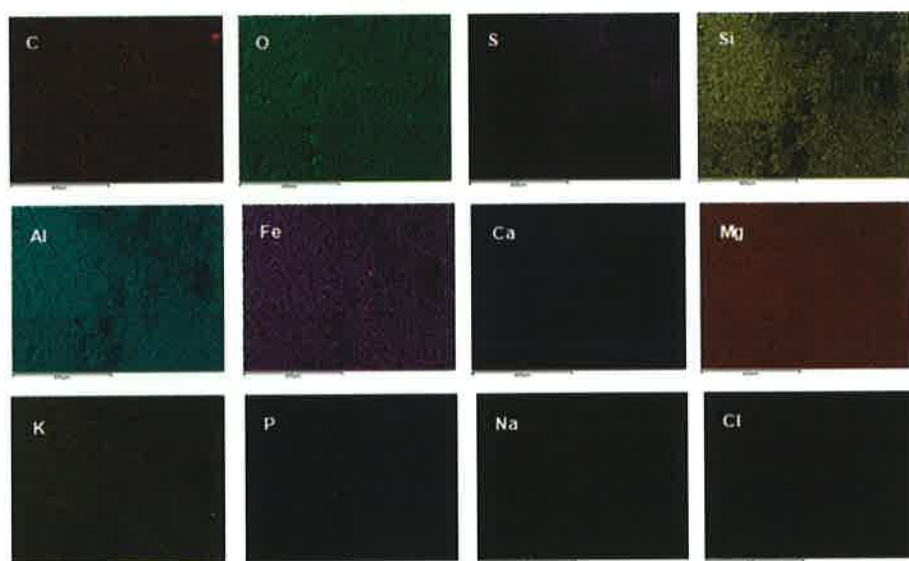
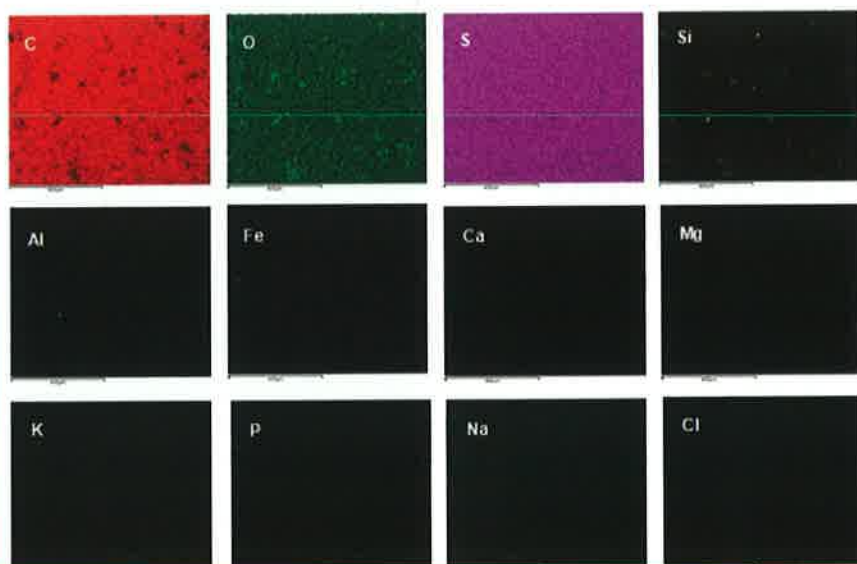


Image du "Contraste Z"



Figure 7: Carte de distribution chimique de la surface de la membrane correspondante à la figure 5(b) après l'application du protocole de nettoyage.



soufre correspond à la couche de polysulfone de la membrane. Le reste des éléments provient du chlorure de sodium et du graphite utilisé pour recouvrir l'échantillon de l'analyse SEM-EDX. Après nettoyage, le pourcentage des éléments qui composent le dépôt diminue. Avant nettoyage, les aluminosilicates sont les composés les plus abondants, puisque la somme des pourcentages des éléments qui le constitue est la valeur la plus importante. Cependant, après nettoyage, l'élément majoritaire est le soufre correspondant à la structure de la membrane, indiquant que le dépôt a été éliminé durant le procédé de nettoyage.

Le tableau 6 montre la variation du pourcentage en poids de chaque élément constituant le dépôt avant et après nettoyage. Après nettoyage, une élimination d'environ 99 % des constituants des aluminosilicates est visible.

Tableau 4 : Pourcentage en poids et en poids atomique des éléments chimiques présents sur la surface de l'aire de membrane de la figure 5(a) avant nettoyage.

Pourcentage	Eléments											
	C	O	S	Si	Al	Fe	Ca	Mg	K	P	Na	Cl
% Poids	16.18	44.06	0.98	19.79	8.61	5.17	0.67	1.78	2.44	0.20	0.09	0.03
% Atomique	24.89	50.89	0.57	13.02	5.90	1.71	0.31	1.35	1.15	0.12	0.08	0.01

Tableau 5 : Pourcentage en poids et en poids atomique des éléments chimiques présents sur la surface de l'aire de membrane de la figure 5(b) après nettoyage.

Pourcentage	Eléments											
	C	O	S	Si	Al	Fe	Ca	Mg	K	P	Na	Cl
% Poids	75.78	15.67	6.98	0.17	0.08	0.06	0.00	0.03	0.05	0.00	1.01	0.20
% Atomique	83.37	12.94	2.88	0.08	0.04	0.01	0.00	0.02	0.02	0.00	0.58	0.06

Tableau 6 : Pourcentage de variation du pourcentage en poids des éléments qui constituent le dépôt avant et après l'application du protocole de nettoyage.

Pourcentage	Eléments							
	S	Si	Al	Fe	Ca	Mg	K	P
% Poids	+85.96	-99.14	-99.07	-98.84	-100.00	-98.31	-97.95	-100.00

organique et les alumino-silicates, deux analyses FTIR-ATR de deux zones différentes de la membrane sont réalisées avant nettoyage. Une des zones est contaminée majoritairement par la matière organique et l'autre est contaminée majoritairement par des alumino-silicates sous forme d'argile d'origine colloïdale. Les spectres FTIR-ATR de ces deux zones avant nettoyage, sont comparés aux spectres FTIR-ATR de la membrane une fois le nettoyage effectué.

La figure 8 montre la comparaison du spectre FTIR-ATR de la zone contaminée par la matière organique avant nettoyage avec le spectre de la membrane après nettoyage. Après nettoyage est observée une disparition des bandes caractéristiques des protéines à 1640 cm^{-1} et 1541 cm^{-1} correspondant à la vibration du lien C=O (amine I) et la vibration de flexion du lien N-H (Amine II), respectivement. De plus, disparaît aussi la forte absorption entre 1200 et 1000 cm^{-1} correspondant entre autre, à la bande de vibration de la tension du lien

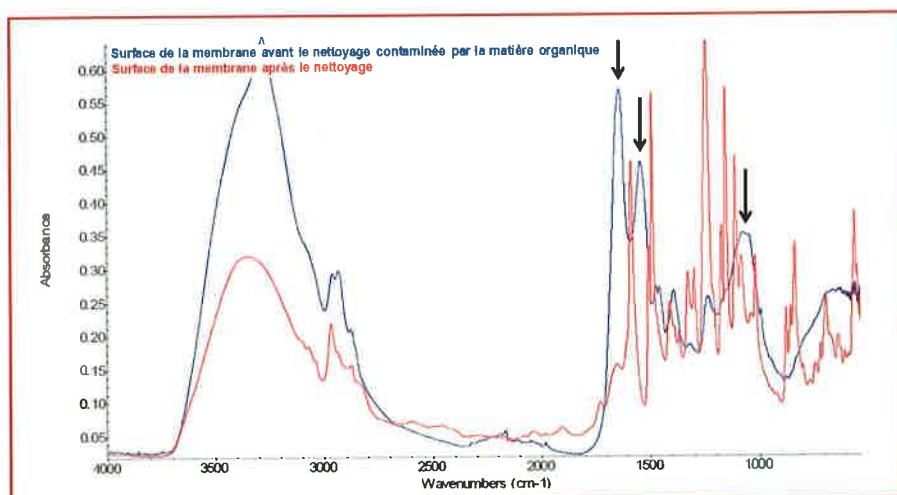


Figure 8 : Comparaison du spectre FTIR-ATR de la zone de membrane contaminée par la matière organique avant nettoyage et le spectre FTIR-ATR de la même zone après nettoyage.

b) Étude infrarouge par Transformée de Fourier (FTIR-ATR)

L'analyse infrarouge par Transformée de Fourier (FTIR-ATR) est une technique utilisée pour identifier la matière organique et d'autres composés inorganiques comme les alumino-silicates. Cette technique mesure l'absorption de la lumière par le matériau d'intérêt sur une plage de longueurs d'onde IR. Les bandes d'absorption IR identifient les composants et les structures moléculaires, détectent les liens entre atomes et molécules, et donc, donnent des informations sur les groupes fonctionnels de la structure chimique du dépôt et de la surface de la membrane.

Pour déterminer l'efficacité du protocole de nettoyage afin d'éliminer la matière

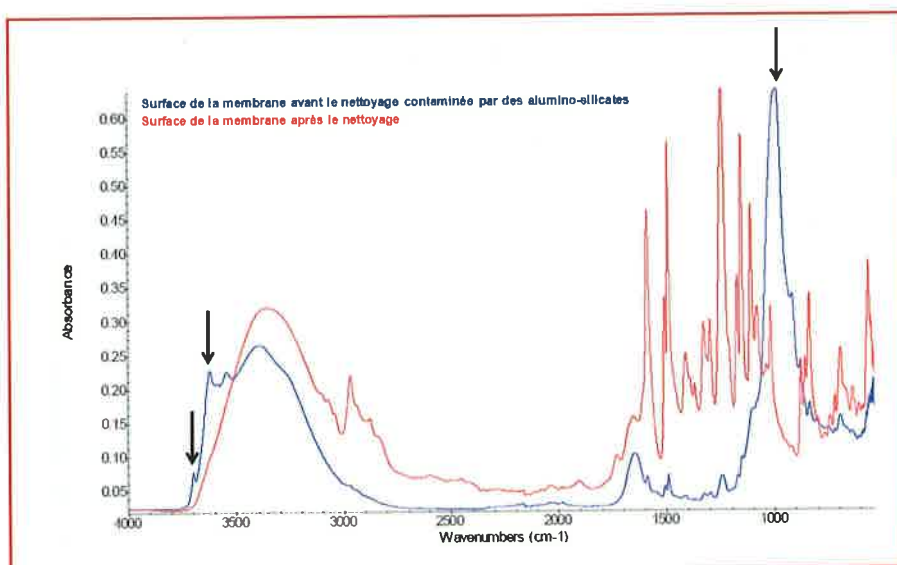


Figure 9 : Comparaison du spectre FTIR-ATR de la zone de membrane contaminée par des alumino-silicates avant nettoyage et le spectre FTIR-ATR de la même zone après nettoyage.

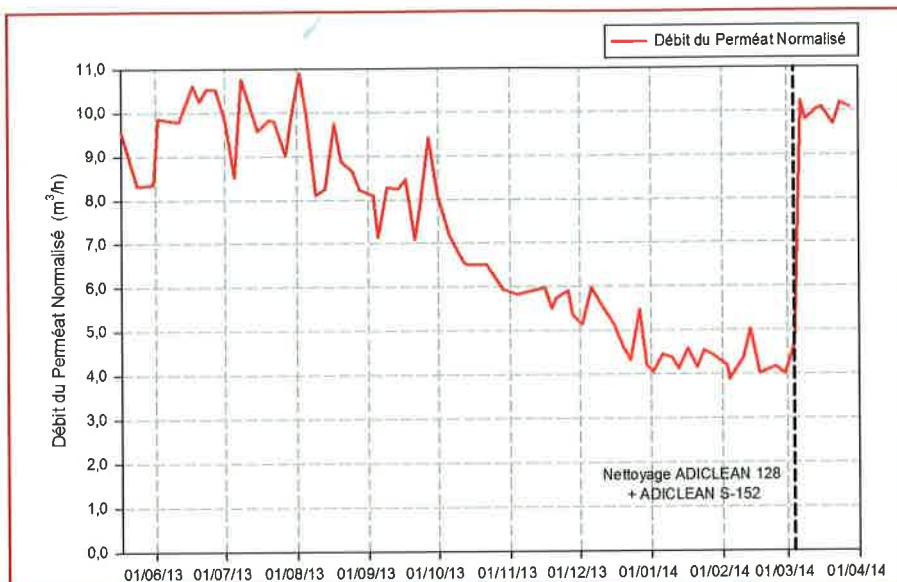


Figure 10: Évolution du débit de perméat normalisé avant et après nettoyage.

C-O à 1040 cm^{-1} , associé aux carbohydrates et polysaccharides. Toutes ces bandes sont associées à l'élimination de la matière organique et la matière microbiologique.

La figure 9 montre la comparaison du spectre FTIR-ATR de la zone contaminée par les alumino-silicates avant et après nettoyage. Après nettoyage, les bandes caractéristiques des alumino-silicates à 3695 cm^{-1} et 3618 cm^{-1} ont disparu. De plus, la forte bande autour de 1000 cm^{-1} correspondant aux liens Si-O et Al-O des silicates a disparu.

Par conséquent, les résultats de l'analyse FTIR-ATR confirment l'élimination de la couche de matière organique et d'alumino-silicates sous forme d'argile après nettoyage.

Les résultats obtenus lors des essais de nettoyage démontrent que le produit en poudre dosé à faible concentration avec le biocide non-oxydant d'action lente, est efficace pour l'élimination de matière organique, microbiologique et matière d'origine colloïdale. Les valeurs initiales du débit de perméat et de rejet de sels des membranes contaminées avec un abondant dépôt sont rétablies.

Logiciel Adiclean: un système expert pour élaborer le meilleur protocole possible

Le logiciel Adiclean est une application développée par Adiquimica qui incorpore un système expert (SE). L'intelligence artificielle offre un large éventail de techniques et un potentiel avéré en matière de prise de décision. Au cours de ces dernières années ont été réalisées des avancées considérables dans le développement du SE comme outil de support décisionnel

pour résoudre nombre de problèmes dans le domaine de l'eau et de l'ingénierie.

Le SE est un outil informatique qui se calcule sur le processus de raisonnement initié par un expert durant la prise de décision. Cette qualité du SE a été incorporée dans le logiciel pour donner un support à l'identification des causes de colmatage des membranes et appliquer un protocole de nettoyage efficace.

Le SE incorporé dans le logiciel intègre trois modules principaux: la base des connaissances, la base des faits et le moteur d'inférence.

La base des connaissances inclue toute la connaissance générale (bibliographie, entretien avec des experts et exploration de la connaissance contenue dans la base de données de l'entreprise et des entités collaboratrices) et la connaissance spécifique (résultats des analyses de membranes, efficacité des agents de nettoyage dans différents cas de station d'osmose

inverse et résultats obtenus après application des protocoles de nettoyage). Cette connaissance acquise est incorporée dans le SE comme une collection de faits, méthodes et règles heuristiques. Des arbres de décision sont organisés et représentés, en passant par la codification de la connaissance par le biais de règles du type SI-ALORS (IF-THEN).

L'acquisition de la connaissance incluse dans la base de connaissance est la partie cruciale du SE. L'acquisition englobe les possibles scénarios en identifiant les paramètres relevant d'une situation problématique, les processus de raisonnement suivis par des experts pour l'identifier et les stratégies et produits pour la solutionner.

La base des faits comprend ces précédents cas réels. Durant une consultation déterminée, l'utilisateur introduit les données du problème dans la base des faits. Le système met en relation cette information avec la connaissance possible dans la base de connaissance pour déduire de nouveaux faits.

Le moteur d'inférence est l'outil informatique qui contrôle le raisonnement du SE, établissant de façon optimale la connaissance contenue dans la base des connaissances et dans la base des faits pour déterminer les causes d'encrassement des membranes et recommander le meilleur protocole de nettoyage.

Le SE est conçu et construit en tenant compte de facteurs techniques, économiques et environnementaux. Il est actualisé constamment avec l'incorporation de nouveaux protocoles et produits de net-

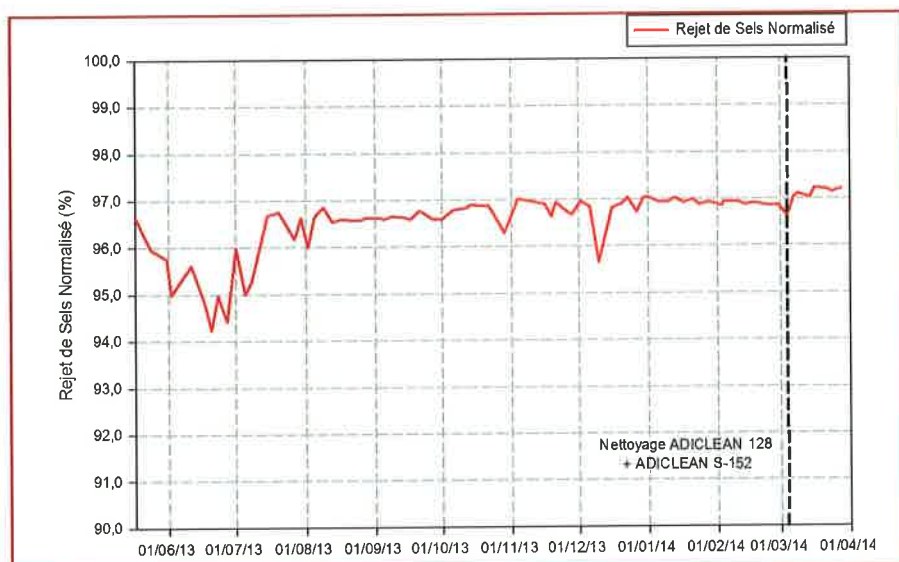


Figure 11: Évolution du rejet de sels normalisé avant et après nettoyage.

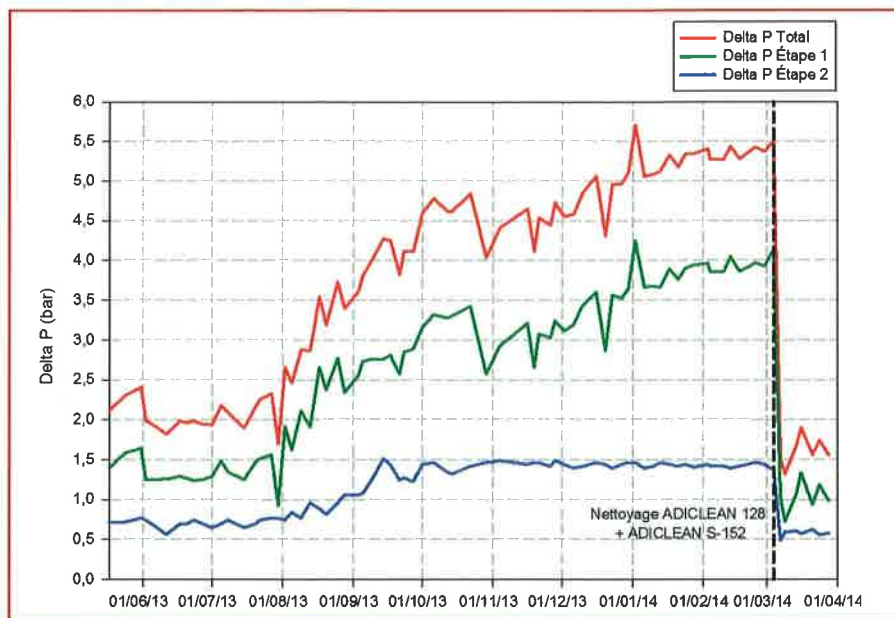


Figure 12 : Évolution du Delta P total, Delta P de la première étape et Delta P de la seconde étape avant et après nettoyage.

toyage, avec l'information obtenue des analyses de membranes, les essais de nettoyage au laboratoire, les symptômes de la station, l'évolution des paramètres normalisés et l'efficacité des nettoyages dans la station réelle. Les résultats et la connaissance acquise durant la phase expérimentale de développement du produit, les résultats de l'efficacité et l'expérience obtenue dans son application dans le nettoyage de membranes de station réelle, sont incorporés dans la base de données du logiciel.

L'interface du SE avec l'utilisateur se fait sur la base d'un langage simple avec des questions adéquates de manière à guider l'utilisateur et élaborer la meilleure recommandation possible.

Le logiciel évalue également l'efficacité des nettoyages réalisés dans les installations d'osmose inverse en comparant les paramètres normalisés avant et après nettoyage. Les variables du procédé utilisées comme indicateurs du gradient d'encrassement des membranes sont l'évolution du débit du perméat normalisé, du rejet de sels normalisé et le Delta P. La normalisation est réalisée en accord avec la méthode standard ASTM D 4516 Standard Practice for Standardizing Reverse Osmosis Performance Data (ASTM, 2010). L'efficacité du nettoyage est calculée automatiquement en comparant la variation en pourcentage des paramètres normalisés avant et après nettoyage.

Pour valider le logiciel, un diagnostic et une recommandation du nettoyage d'une installation d'osmose inverse industrielle est réalisé. L'installation d'osmose inverse

est constituée de deux étapes avec une configuration de deux tubes de pression dans la première étape, et un tube dans la deuxième étape. Chaque tube est constitué de 6 membranes de 8" Filmtec LE-440. La conversion est de 75 %.

Les figures 10 à 12 montrent l'évolution du débit du perméat normalisé, le rejet de sels normalisé et le Delta P avant et après le nettoyage chimique des membranes. Le comportement des paramètres avant le nettoyage chimique indiquent que s'est produite une diminution drastique du débit de perméat normalisé et une augmentation du Delta P, spécifiquement dans la première étape. La composition de l'eau d'alimentation de l'osmose inverse indique qu'il y a une charge élevée de matière orga-

nique et contamination microbiologique. Ces informations sont introduites dans le SE du logiciel pour obtenir un diagnostic de l'encrassement observé, une stratégie de contrôle et une procédure de nettoyage pour résoudre le problème. Le SE montre qu'il s'agit d'un encrassement par matière organique, microbiologique et d'origine colloïdale. Le protocole de nettoyage recommandé par le logiciel Adiclean est un nettoyage avec le biocide Adiclean 128 suivi d'un nettoyage avec le produit Adiclean S-152.

Au cours de la journée du 04/03/2014, est réalisé un nettoyage chimique des membranes des deux étapes de l'osmose inverse suivant le protocole proposé par le SE avec les produits recommandés. La figure 13 montre l'efficacité du protocole de nettoyage exprimé en pourcentage d'amélioration avant et après nettoyage pour chacun des paramètres normalisés. L'évolution des paramètres normalisés (figures 10-12) indique que l'application du protocole de nettoyage a permis de revenir aux valeurs initiales pour le débit du perméat, en augmentant de 4,67 m³/h avant nettoyage à 10,22 m³/h après nettoyage. L'augmentation du débit du perméat est de 118,84 % par rapport aux conditions qui prévalaient avant nettoyage. Le Delta P total a diminué de 5,49 bar à 1,51 bar après réalisation du nettoyage. Le delta P de la première étape a diminué de 75,30 % et le Delta P de la deuxième étape de 64,23 %.

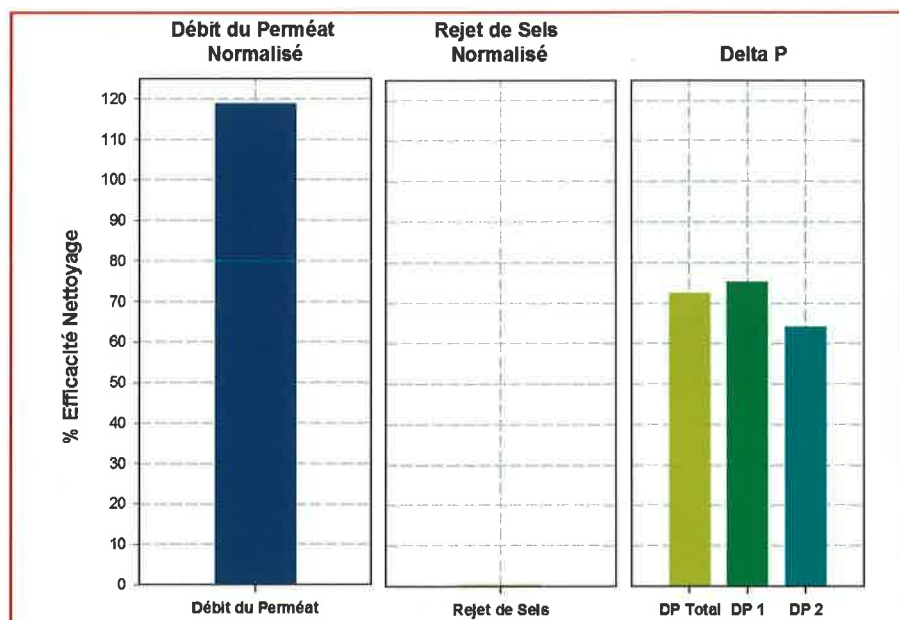


Figure 13 : Efficacité du nettoyage sur le débit du perméat normalisé, le rejet de sels normalisé et le Delta P total, le Delta P de la première étape et le Delta P de la seconde étape.

Les paramètres normalisés restent stables après nettoyage avec un traitement adéquat pour le contrôle microbiologique et une minimisation du contenu de la matière organique et d'origine colloïdale dans l'eau d'alimentation.

Les résultats du nettoyage indiquent que le logiciel est un outil utile pour diagnostiquer le type d'encrassement qui affecte les membranes et proposer le protocole de nettoyage le plus adapté. La combinaison des produits de nettoyage en poudre et le biocide sont efficaces pour l'élimination de l'encrassement par matière organique, microbiologique et d'origine colloïdale permettant de retrouver les performances initiales des installations d'osmose inverse.

Conclusions

Le produit de nettoyage développé par Adiquimica est un agent de nettoyage alcalin en poudre pour les membranes d'osmose inverse et de nanofiltration, efficace à faibles concentrations pour l'élimination de composés organiques et résidus d'origine microbiologique, argile, alu-

mino-silicates, matière d'origine colloïdale et matière particulaire. Ce produit contient des agents actifs qui génèrent une effervescence augmentant son pouvoir de dissolution de la matière organique et de dispersion des alumino-silicates.

Les études permettant d'évaluer l'efficacité de l'agent de nettoyage en poudre indiquent que la combinaison de l'Adiclean S-152 à faibles concentrations avec le biocide non oxydant Adiclean 128 est efficace pour l'élimination d'encrassement massif de matière organique, contamination microbiologique et alumino-silicates en permettant de rétablir les valeurs initiales débit du perméat et du rejet de sels.

Les enseignements acquis durant la phase expérimentale du développement du produit, les résultats d'efficacité et l'expérience obtenue dans son application dans le nettoyage des membranes de stations réelles, ont été incorporés dans la base de connaissance du système expert du logiciel Adiclean, qui reproduit le processus de raisonnement des experts et qui incorpore les critères techniques, économiques et envi-

ronnementaux pour fonder le diagnostic et le nettoyage de l'encrassement des membranes d'osmose inverse.

La validation du logiciel sur installation d'osmose inverse démontre que cet outil est utile pour diagnostiquer le type d'encrassement qui affecte les membranes et proposer le protocole de nettoyage le plus efficace pour récupérer les conditions opérationnelles initiales de l'installation. ■

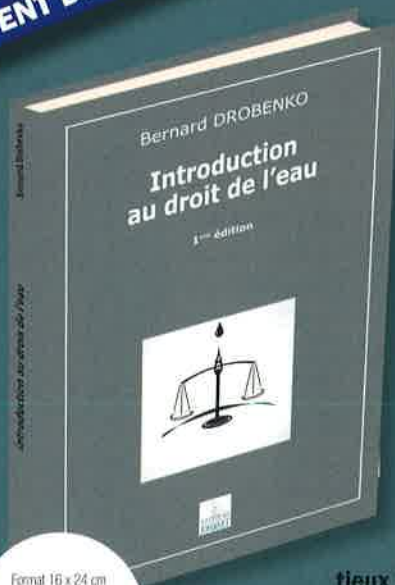
Références bibliographiques

- American Society for Testing and Materials (ASTM), 2010, Standard Practice for Standardizing Reverse Osmosis Performance Data, ASTM Designation D 4516-00, Annual Book of ASTM Standards, Volume 11.02.
- Brunelle, M. T., 1980, Colloidal fouling of reverse osmosis membranes, Desalination 32, 127-135.
- Filmtec Membranes Tech Manual Excerpts, 2002, Colloidal Fouling Prevention, Form No. 609-00307-702QRP.
- Weinrich, L., Haas, C. N., LeChevallier, M. W., 2013, Recent advances in measuring and modeling reverse osmosis membrane fouling in seawater desalination: a review, Journal of Water Reuse and Desalination 3(2), 85-101.

VIENT DE PARAÎTRE

Introduction au droit de l'eau

Bernard Drobenko



Format 16 x 24 cm

472 pages

2014

ISBN : 979-10-91089-14-2

Prix public : 41,00 € TTC

Le droit de l'eau présente la caractéristique, comme la ressource, d'imprégner la plupart des domaines du droit. Intégré de manière substantielle au droit de l'environnement, le droit de l'eau constitue de plus en plus un sujet de formation en lui-même, au carrefour des préoccupations d'environnement, sociales, de santé, mais aussi d'économie.

Ce droit intéresse tous les acteurs de la société.

Cet ouvrage synthétique permet à tous ceux qui sont concernés par les questions de l'eau, les techniciens, professionnels, formateurs, étudiants... etc., de disposer de l'essentiel du droit français de l'eau, présenté dans son contexte international et européen. Il constitue une véritable synthèse, permettant aussi, par son référentiel, un réel approfondissement.

L'ouvrage présente l'essentiel du droit français de l'eau : ses enjeux et ses évolutions, le cadre d'intervention (le statut de l'eau, les acteurs), les instruments d'intervention (planifications, contrats), les contrôles des activités et les polices, l'eau destinée à la consommation humaine et l'assainissement, l'eau et les finances publiques y compris la fiscalité, les contrôles, les sanctions et le contentieux de l'eau dans sa diversité.

La présentation et les analyses développées contribuent ainsi à informer, éclairer et permettre au lecteur d'appréhender comment notre société structure ses politiques publiques sur un élément essentiel à la vie et à la plupart des activités humaines : l'eau.

www.editions-johanet.com

60, rue du Dessous des Berges - 75013 Paris - Tél. +33 (0)1 44 84 78 78 - Fax : +33 (0)1 42 40 26 46 - livres@editions-johanet.com