

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER II

En Génie des Procédés

Option : Génie chimique

Thème

Les contacteurs membranaires à extraction liquide-liquide

Etudiants

M^{elle}. ADOUANE Sylia

M^{elle}. ABIDI Lila

Encadreur

M^r. SAID BEY

Promotion 2019/2020

Remerciements

Au terme de la rédaction de ce mémoire

C'est un agréable devoir de s'exprimer en quelques mots nos vifs remerciements à toute personnes contribuant de près ou de loin à élaboration de cet humble travail.

Nous exprimons toute notre gratitude et nos sincères remerciements à Mr BEY Said, pour avoir accepté de nous encadrer, pour ses conseils et ses orientations ainsi que pour la confiance qu'il nous a donné tout au long de la réalisation de ce travail.

Par ailleurs nous tenons à remercier les membres du jury qui nous ont fait l'honneur par leurs présences et leurs disponibilités, à accepter d'évaluer ce travail.

Enfin, je tiens à remercier les personnes qui nous ont aidé de près ou de loin à notre formation et à la réalisation de ce mémoire, et dont les noms ne figurent pas dans ce document.

Que toutes ces personnes trouvent ici l'expression de nos profondes estimations et gratitude.

A toutes et à tous un grand merci !

Dédicace

Je dédie ce modeste travail aux êtres les plus chers à mon cœur

A mes chers parents, qu'ils trouvent ici l'hommage de ma gratitude qui, si grande qu'elle puisse être, ne sera jamais à la hauteur de leur éloquence dévouement. Aucune dédicace ne saura vous exprimer de mes sentiments.

A ma grand-mère que le bon DIEU te garde encore longtemps devant nous

A aimables sœurs : Samira, Saloua, Hassina, Louiza, Kenza.

En témoignage de mon amour fraternel et de mon attachement éternel.

A tous mes amis et mes collègues sans exception.

A ma binôme Sylie et sa famille.

A tous ceux qui me sont chères.

J'espère que vous trouverez dans ce travail toute ma reconnaissance.

Lila

Dédicace

À l'aide de DIEU tout puissant, qui trace le chemin de ma vie, j'ai pu arriver à réaliser ce modeste travail que je dédie :

A ma très chère mère

Autant de phrases aussi expressives soient-elles ne sauraient montrer le degré d'amour et d'affection que j'éprouve pour toi. Ton affection me couvre, t'as bienveillance me guide, t'as présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter les différents obstacles.

Que Dieu le tout puissant te garde et te procure longue vie, santé et bonheur, puisse-t-il m'aider pour que je sois signe de votre confiance et à la hauteur de tes espérances.

A mon très cher père

Je te dois ce que je suis aujourd'hui et ce que je serai demain et je ferai toujours de mon mieux pour rester ta fierté et ne jamais te décevoir. Tes conseils ont toujours guidé mes pas vers la réussite. Ta patience sans fin, ta compréhension et ton encouragement sont pour moi le soutien indispensable que tu as toujours su m'apporter que Dieu le tout puissant te préserve, t'accorde santé, bonheur, quiétude de l'esprit et te protège de tout mal.

A mes grands parents, symboles d'amour, sacrifice et sagesse, que Dieu vous préserve santé et longue vie

A mes très chers frères Hossam et Fahim, ma sœur adorée Saliha qui m'avez toujours soutenu et encouragé durant ces années d'études.

A Ma copine Lila et sa famille

A toutes personnes que j'aime et qui m'aiment

Sydia

Liste des abréviations

A : perméabilité hydraulique de la membrane ($\text{m s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ ou $\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{bar}^{-1}$)

Aliquat-336 : tri-octyl méthyl ammonium chloride

C_{Ag} : la concentration du soluté A dans la phase gazeuse [mol/m^3]

C_{Al} : la concentration du soluté A dans la phase liquide [mol/m^3]

C_{Amg} : la concentration du soluté A à l'interface gaz-membrane côté gaz [mol/m^3]

C_{Amg}^{int} : la concentration du soluté A à l'interface gaz-membrane côté membrane [mol/m^3]

C_{Aml} : la concentration du soluté A à l'interface membrane-liquide côté liquide [mol/m^3]

C_{Aml}^{int} : la concentration du soluté A à l'interface membrane-liquide côté membrane [mol/m^3]

C_o : la concentration de l'espèce à retenir dans la solution

C_p : la concentration de l'espèce dans le perméat.

D2EHPA : Acide di-2-éthylhexyl Phosphorique

d_e : diamètre externe de la fibre [m]

D_{effm} : coefficient de diffusion effectif dans la membrane [m^2/s]

D_g : coefficient de diffusion du composé transféré dans le gaz

d_i : diamètre interne de la fibre [m]

D_{ij} : coefficient de diffusion (m^2/s)

d_p : diamètre du pore [m]

d_{lm} : Moyenne logarithmique du diamètre [m]

e : épaisseur de la membrane [m]

ELL : extraction liquide liquide

EMP : Extraction par membrane polymérique

Gr : Nombre adimensionnel de Graetz

H : coefficient d'Henry [$\text{Pa m}^3/\text{mol}$]

H_{adim} : constante de Henry adimensionnelle

J : flux molaire transféré [$\text{mol}/(\text{m}^2.\text{s})$]

J_i : flux du composant en ($\text{mol}/(\text{m}^2.\text{s})$)

J_A : Flux molaire de transfert de matière du composé A [mol/s]

K : Coefficient de transfert de matière

K : coefficient global de transfert de matière [m/s]

k_{Af} : coefficient de transfert de matière dans la fibre

Kelex 100 : 7-(4-Ethyl-1-methyloctyl)-8-hydroxyquinoline

k_g : coefficient de transfert de matière dans le gaz [m/s]

K_G : coefficient de transfert de matière global par rapport à la phase gazeuse [m/s]

k_l : coefficient de transfert de matière dans le liquide [m/s]

K_L : coefficient de transfert de matière global par rapport à la phase liquide [m/s]

k_m : coefficient de transfert de matière dans la membrane [m/s]

K_m : coefficient de transfert de matière dans une membrane dense

MLE : Membrane Liquide Emulsionnée

MLS : Membranes Liquides Supportée.

MLV : Membrane Liquide Volumique.

MPI : membranes polymères à inclusion.

NDSX : Non-dispersive solvent extraction

NPOE: 2-nitrophényl octyléther

P_{lp} : Pression limite d'entrée du liquide dans les pores de la membrane [Pa]

ppm : mg de soluté par litre de solvant

PVC : chlorure de polyvinyle.

Q : débit ($m^3 s^{-1}$)

Q_{aq} : phase aqueuse

Q_{org} : phase organique

R : constante des gaz parfaits [J/mol K]

R_m : La résistance hydraulique (m^{-1})

R_m : Résistance hydraulique

S : coefficient de solubilité [$mol/m^3 Pa$]

S : Surface géométrique de la membrane (m^2)

Sh : Nombre adimensionnel de Sherwood

T : la température [K]

TAC : triacétate de cellulose

TOPO : trioctylphosphine

T_R : Taux de rétention

α : angle de contact entre la membrane et le liquide [rad]

γ_L : tension de surface du liquide [$N \cdot m^{-1}$]

ΔC : différence de concentration de part et d'autre de la membrane [mol/m^3]

ΔP : la pression transmembranaire (bar ou Pa)

ε : porosité de la membrane [m^2/s]

τ : tortuosité de la membrane

Liste des figures

Figure I.1 schéma d'une membrane sélective	4
Figure I.2 courbe d'évaluation en fonction du poids moléculaire du soluté	6
Figure I.3 Procédé de séparation membranaire tangentiel.....	7
Figure I.4 classification des membranes	8
Figure I.5 représentation schématique d'une membrane composite.....	10
Figure I.6 schémas du transport à travers une membrane liquide.....	10
Figure I.7 membrane liquide volumique	12
Figure I.8 Schéma d'une membrane liquide à émulsion	12
Figure I.9 membrane liquide supportée.....	14
Figure I.10 schéma du module plan Ray-Flow (Orelis)	18
Figure I.11 les modules bobinés en spirale	18
Figure I.12 module tubulaire.....	19
Figure I.13 Module fibre creuses	20
Figure II.1 schéma représentatif des contacteurs à membrane	24
Figure II.2 schéma de principe de fonctionnement d'une membrane	24
Figure II.3 Représentation schématique d'un contacteur membranaire.....	25
Figure II.4 Contact entre la phase 1 et la phase 2 à travers un contacteur membranaire	26
Figure II.5 Les différentes structures internes des membranes : membranes symétriques (gauche), membranes asymétriques (droite).....	28
Figure II.6 Contacteur membranaire pour le contact de la phase solide-liquide	30
Figure II.7 Profil de concentration dans les contacteurs à membrane hydrophobe	31
Figure II.8 Profil de concentration dans les contacteurs à membrane hydrophile.....	32
Figure II.9 Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide à membrane	33
Figure II.10 Illustration du transfert de matière dans un contacteur gaz-liquide à membrane microporeuse	34
Figure II.11 Schémas de contacteurs membranaires gaz-liquide à fibres creuses (à gauche) et à membranes planes (à droite).....	35
Figure II.12 Récapitulatif des critères de sélection d'une membrane pour la réalisation de contacteurs membranaires gaz-liquide	36
Figure II.13 Illustration des divers types de diffusion à travers des membranes poreuses	37
Figure II.14 Illustration des profils de concentration dans une membrane poreuse (gauche) et dans une membrane dense (droite)	38

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Avantages et inconvénients des différents modules membranaires.-----	21
Tableau II.1 : Relations entre concentrations aux interfaces gaz-membrane et membrane-liquide -----	39
Tableau II.2 : Tableau 3 Tableau récapitulatif de l'extraction des ions métalliques par les contacteurs membranaire à extraction liquide-liquide -----	46

SOMMAIRE

Table de matière

Remerciements	
Dédicace	
Liste des abréviations	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Généralités sur les membranes et les contacteurs membranaires	
Introduction.....	3
I.1. Définition d'une membrane	3
I.2. Caractéristiques des membranes	4
I.2.1. Sélectivité d'une membrane.....	4
I.2.2. Perméabilité	4
I.2.3. Résistance	5
I.2.4. Durée de vie	5
I.2.5. Taille des pores	5
I.2.6. Le seuil de coupure	5
I.3. Application des procédés membranaires	6
I.4. Classification des procédés membranaires et des membranes	6
I.4.1. Classification des procédés membranaires	6
I.4.1.1. Selon le type de la force motrice	7
I.4.1.2. Selon le mécanisme de la séparation membranaire	8
I.4.2. Classification des membranes	8
I.5. Les type des membranes	8
I.5.1. Les membranes solide	8
I.5.1.1. Membranes minérales (ou inorganique)	9
I.5.1.2. Membranes organiques.....	9
I.5.1.3. Membranes échangeuses d'ions	9

I.5.1.4. Membranes composites	9
I.5.2. Les membranes liquides	10
I.6. Choix des membranes liquides	11
I.7. Types des membranes liquides	11
I.7.1. Membrane liquide épaisse ou volumique (MLV)	11
I.7.2. Membranes liquides émulsionnées	12
I.7.3. Membrane liquide supportée (MLS)	13
I.7.3.1. Principe de fonctionnement des MLS	14
I.7.3.2. Composants des MLS	14
I.7.3.3. Les propriétés d'une membrane liquide supportée.....	15
I.7.3.4. Les paramètres fondamentaux influençant le transport	15
I.8. Les différents type d'extractants	16
I.8.1. Extractants solvatants	16
I.8.2. Extractants acides ou échangeurs de cation	16
I.8.3. Extractants basiques ou échangeurs d'anion	16
1.9. Les contacteurs membranaires	17
1.9.1. Définition	17
I.9.2. Géométrie des modules	17
I.9.2.1. Module plan	17
I.9.2.2. Les modules spiraux	18
I.9.2.3. Modules tubulaires.	19
I.9.2.4. Module à fibres creuses	19
I.9.3. Avantages et inconvénients des différents modules par géométries	20
I.9.4. Choix du matériau	21
I.9.5. Les avantages et limites des contacteurs membranaires	22

Chapitre II : Contacteurs liquide-liquide à base des membranes

Introduction.....	23
II.1. Les contacteurs à membrane.....	23
II.2. Architecture des membranes	24
II.3. Description des contacteurs membranaires	25
II.4. Propriétés hydrophobes et hydrophiles des membranes	25
II.5. Techniques d'extraction de membranes poreuses et non poreuses	26
II.5.1. Le mouillage des membranes poreuses	27
II.5.2. Techniques d'extraction de membranes non poreuses	27
II.6. Caractéristiques des membranes	27
II.6.1. Structure des membranes.....	27
II.6.1.1. Les membranes symétriques	28
II.6.1.2. Les membranes asymétriques	28
II.7. Limitations des performances.....	29
II.8. Contacteurs membranaires Gaz/Liq et Liq/Liq	30
II.8.1. Cas des contacteurs membranaires liquide-liquide.....	30
II.8.2. Transfert de matière dans les contacteurs à membrane hydrophobes	31
II.8.3. Principe de l'extraction liquide-liquide à base des membranes.....	32
II.9. Cas des contacteurs membranaires gaz-liquide	33
II.10. Cas des contacteurs membranaire gaz-gaz.....	36
II.10.1. Les mécanismes de transport de gaz à travers des membranes	36
II.11. Le transfert de matière dans des contacteurs membranaires à fibres creuses.....	37
II.11.1. Le modèle des résistances en séries	38
II.11.2. Expression du coefficient global de transfert de matière	40
II.11.3. Transfert de matière dans la membrane.....	41
II.12. Extraction des métaux lourds par les contacteurs membranaires à extraction liquide-liquide	43

II.13. Application des contacteurs membranaires dans l'industrie	46
Conclusion	48

INTRODUCTION
GENERALE

Introduction générale

Les métaux lourds (plomb, cuivre, cadmium, mercure,...etc.) constituent un problème préoccupant lorsqu'ils sont impliqués dans la pollution des ressources en eau. Leur impact sur l'environnement se manifeste, non seulement, par leur toxicité fort dommageable pour le milieu aquatique, mais également par leur accumulation au fil de la chaîne alimentaire qui menace directement la santé des êtres vivants [1]. De multiples activités humaines en sont responsables de cette pollution et la principale source est d'origine industrielle (métallurgie, tannerie, galvanisation,...etc).

De ce fait, l'élimination de ces métaux lourds représente un enjeu important pour notre environnement [2]. A cet effet, plusieurs méthodes de purification ont été proposées pour des raisons économiques et écologiques (la récupération des métaux lourds à titre d'exemple). L'industrie cherche toujours des remplacements aux techniques traditionnelles de séparation et de récupération des métaux comme l'extraction liquide-liquide, ceci a mené au développement des nouvelles technologies tel que : la séparation par membrane, par électrodialyse et adsorption sélective [3].

L'extraction liquide - liquide est une technique de séparation qui a connu un développement depuis plusieurs années. Cette technique a été appliquée dans divers domaines tels que: l'hydrométallurgie, la pharmacie ou le traitement des effluents industriels mais cette technique a une difficulté de consommer des volumes importants de solvants, surtout lorsqu'il s'agit d'extractions multiples et une difficulté d'extraire les molécules très polaires de part les caractéristiques chimiques des solvants organiques (apolaire et aprotiques)...etc. Afin de remédier à ces difficultés, de nouveaux procédés à base des membranes ont été développés.

Les procédés membranaires font partie de nouvelles technologies qui peuvent jouer un rôle important dans le domaine de purification. Ces procédés deviennent de plus en plus importants dans de nombreux secteurs comme l'industrie pharmaceutique, l'industrie agro-alimentaire, la production d'eau potable, l'environnement et la production d'énergie. Pendant longtemps, l'essentiel des opérations basées sur des membranes ont été des séparations. Cependant, les nouveaux matériaux développés ont été exploités comme contacteurs.

Dans ce cas là, ce n'est plus la sélectivité de la membrane qui est recherchée, mais sa capacité à matérialiser une interface entre des phases qui doivent échanger de la matière ou de l'énergie [4].

Ces dernières décennies ont vu l'apparition de nouvelle technique d'extraction c'est l'extraction liquide-liquide à base des membranes qui utilise des membranes organiques ou inorganiques très sélectives pour la purification des solutions polluées et pour la séparation d'espèces chimiques .Le transfert de matière se fait d'une phase liquide vers une autre phase liquide (les deux phases sont séparées par une membrane) où la matrice polluée est un liquide. Ces techniques qui connaissent de nombreuses applications présentent l'avantage de réaliser une extraction en une seule étape et d'être particulièrement économes en eau et en réactifs [5].

Le présent travail s'inscrit dans cette thématique et a pour objectif la présentation de l'état de l'art sur les contacteurs membranaires et leurs applications.

Ce mémoire est structuré en deux chapitres :

- Le premier chapitre consiste en une synthèse bibliographique sur les notions de base, d'une part sur les procédés membranaires et les généralités sur les contacteurs membranaires.
- Le deuxième chapitre exposera des généralités sur les contacteurs liquide-liquide et gaz-liquide et aussi gaz-gaz à base des membranes. Dans cette partie une attention particulière a été accordée à l'extraction des ions métalliques par les contacteurs liquide-liquide à base des membranes. Enfin on a terminé notre travail par une conclusion générale.

CHAPITRE I
Généralités sur les membranes et les
Contacteurs membranaires

Chapitre I

Généralités sur les membranes et les contacteurs membranaires

Introduction

Les procédés de séparation membranaire sont appliqués pour concentrer une solution et d'isoler, purifier ou de séparer un ou plusieurs constituants en solution. Pour ce faire des membranes spécifiques sont employées, considérées comme des barrières minces qui sous l'effet d'une force arrêtent ou laissent passer des substances entre les deux milieux qu'elles séparent. Les principaux avantages de ce procédé est le fait qu'il nécessite peu de produits chimiques, une faible consommation d'énergie et respectueux de l'environnement.

I.1. Définition d'une membrane

La membrane est définie comme une couche mince semi-perméable séparant deux milieux et/ou agissant comme une barrière active ou passive au transfert de matière entre ces deux milieux. Le transfert sélectif au sein de la phase membranaire peut être produit par différentes forces (chimique ou physique) correspondant à une variation d'un ou de plusieurs paramètres intensifs d'énergie entre les deux milieux qui sépare la membrane [6]. Les critères de séparation des particules et /ou des ions peuvent être :

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

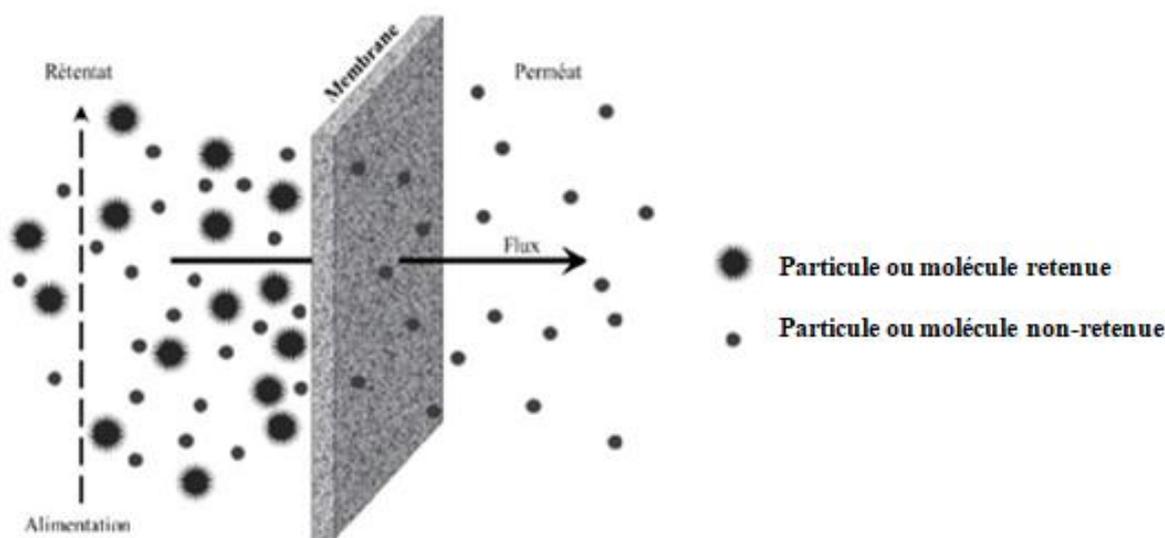


Figure I.1 : schéma d'une membrane sélective.

I.2. Caractéristiques des membranes

I.2.1. Sélectivité d'une membrane

La sélectivité est une caractéristique liée à la nature même de la membrane, physique et chimique qui détermine quels composés de la solution la traversent [7], il s'exprime par un taux de rétention T_R ou par un facteur de sélectivité [8].

$$T_R = 1 - (C_p/C_o) \quad (I.1)$$

Avec C_o et C_p correspondent à la concentration de l'espèce à retenir dans la solution et la concentration de la même espèce dans le perméat, respectivement.

Il existe deux valeurs particulières du T_R , les valeurs sont exprimées en pourcentages :

- $T_R = 0\%$ signifie que le soluté n'est pas du tout retenu par la membrane.
- $T_R = 100\%$ c'est-à-dire le soluté est entièrement retenu par la membrane.

La sélectivité est une caractéristique difficile à quantifier et pourtant essentielle [7].

I.2.2. Perméabilité

La perméabilité est un paramètre qui caractérise l'aisance avec laquelle l'eau traverse la membrane. La perméabilité dépend principalement de la taille des pores ainsi que de l'épaisseur de la membrane pour les membranes poreuses. Elle dépend aussi des propriétés chimiques pour les membranes denses [9].

I.2.3. Resistance

La résistance hydraulique (R_m) d'une membrane est définie comme étant sa résistance à l'écoulement du fluide à filtrer à travers cette membrane. La résistance d'une membrane est l'inverse de sa perméabilité [10]

$$R_m = \frac{1}{A} = \frac{S\Delta P}{Q} \quad (I.2)$$

Avec :

R_m : La résistance hydraulique (m^{-1})

A : perméabilité hydraulique de la membrane ($m\ s^{-1}\ Pa^{-1}$ ou $L\ h^{-1}\ m^{-2}\ bar^{-1}$)

S : Surface géométrique de la membrane (m^2)

Q : débit ($m^3\ s^{-1}$)

ΔP : la pression transmembranaire (bar ou Pa)

I.2.4. Durée de vie

Chaque membrane a une durée de vie, au delà de laquelle, la membrane ne sera pas performante (chute de rendement et de performances, dégradation de l'état, usures...) [11].

I.2.5. Taille des pores

La taille des pores varie de quelques microns en microfiltration à un nanomètre en nanofiltration. La porosité d'une membrane n'est jamais parfaitement uniforme [9].

I.2.6. Le seuil de coupure

Le seuil de coupure est défini comme étant la masse molaire critique pour laquelle 90 % des solutés sont retenus par la membrane. Celui-ci se mesure en g/mol ou en Dalton. Le seuil de coupure est une façon pratique de caractériser les membranes, mais pas tout à fait rigoureuse d'un point de vue scientifique, car il dépend aussi des autres caractéristiques du soluté ainsi que des conditions d'opération. Aussi le seuil de coupure doit-il être défini par rapport à un soluté donné [9].

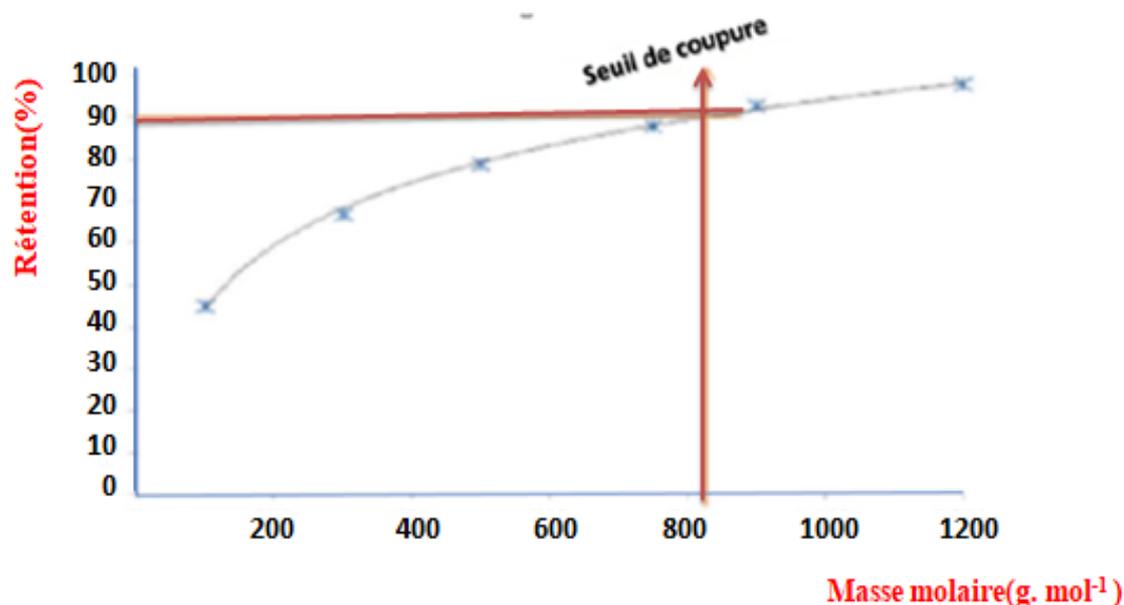


Figure I.2 : Courbe d'évolution des rétentions en fonction du poids moléculaire du soluté.

I.3. Application des procédés membranaires

Les membranes sont utilisés dans :

- La séparation des gaz.
- En industrie chimique pour la séparation et la récupération des différents composés organiques ou minérales.
- Le traitement des eaux usées.
- Le dessalement de l'eau de mer.
- La diminution de la pollution environnementale.
- La pré-concentration des produits laitiers ou alimentaires avant l'évaporation.
- Le traitement des condensats des évaporateurs et la purification des eaux de procès.

I.4. Classification des procédés membranaires et des membranes

I.4.1. Classification des procédés membranaires

Les procédés membranaires sont utilisés pour séparer et surtout concentrer des molécules ou des espèces ioniques en solution, ou pour séparer des particules ou des microorganismes en suspension dans un liquide. Pour ce faire des membranes spécifiques sont employées, des barrières minces qui sous l'effet d'une force arrêtent ou laissent passer des substances entre

les deux milieux qu'elles séparent. Le procédé de séparation membranaire est illustré schématiquement sur la Figure I.3. Le résultat d'une opération membranaire est la séparation du fluide à traiter en deux parties de concentrations différentes :

- le Rétentat qui contient les molécules ou particules retenues par la membrane,
- le Perméat qui contient les molécules qui traversent la membrane.

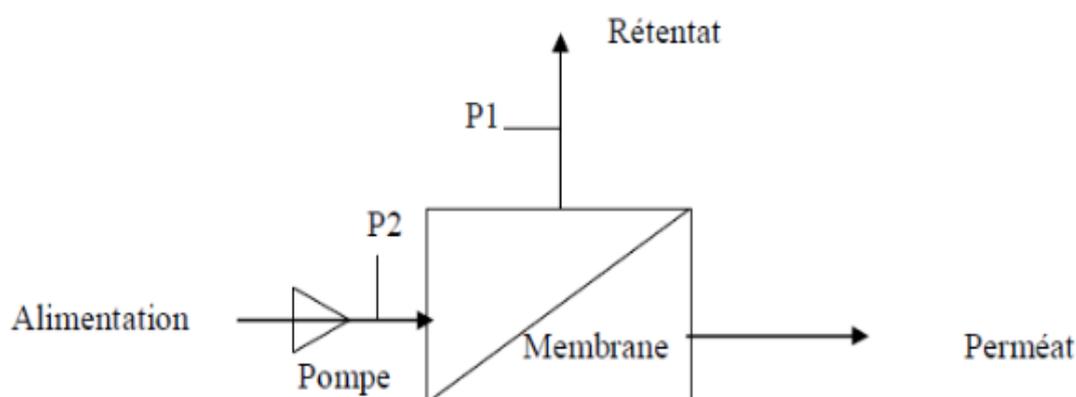


Figure I.3 : Procédé de séparation membranaire tangentielle.

Les techniques de séparation membranaire dépendent de la taille ou de la forme des espèces à séparer (cellules, molécules, ions), de leur nature chimique (organique ou inorganique) ou encore de leur charge électrique (anion, cation ou molécule neutre). Elles dépendent aussi des dimensions des pores de la membrane et des critères d'affinité ou de répulsion entre les molécules et la membrane [12].

Ces procédés de séparation peuvent être classés selon différents paramètres :

I.4.1.1. Selon le type de la force motrice [13]

- La pression : microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse.
- La force gravitationnelle : filtration particulaire.
- La force centrifuge : filtration par centrifugation.
- La température : distillation membranaire, thermo-osmose et thermo-dialyse.
- Le potentiel chimique (gradient de concentration): dialyse, hémodyalyse, osmose et pervaporation, perméation de vapeur et perméation gazeuse.

- Le potentiel électrique : les techniques électro-membranaires ; électrolyse à membrane et électro-osmose, électrodialyse et électro-ultrafiltration.

I.4.1.2. Selon le mécanisme de la séparation membranaire

Le transfert sélectif des espèces repose soit sur leur capacité à diffuser à travers le matériau membranaire, soit sur leur taille par rapport à celle des pores de la membrane, soit sur une exclusion ionique, ou encore sur une combinaison de ces différents mécanismes [14].

I.4.2. Classification des membranes

La classification des membranes peut se faire selon plusieurs critères tels-que : le mécanisme de séparation, la morphologie, la géométrie, la nature chimique, la nature physique.

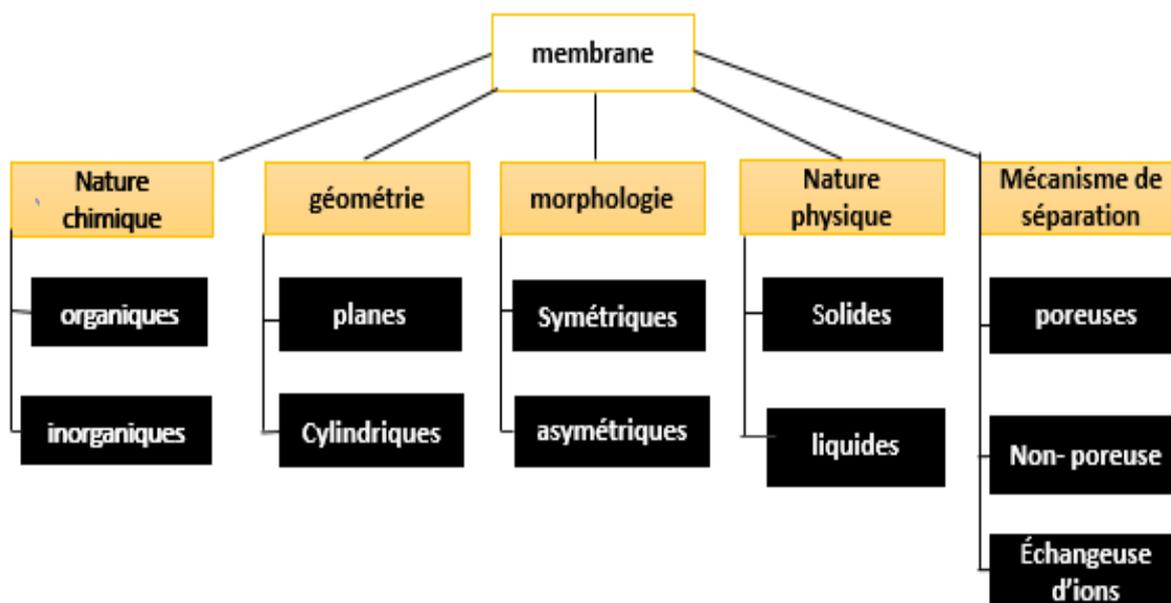


Figure I.4 : classification des membranes [13].

I.5. Les type des membranes

Il existe des différents types des membranes :

I.5.1. Les membranes solide

I.5.1.1. Membranes minérales (ou inorganique)

Ces membranes présentent une structure à la fois composite et asymétrique : elles sont composées d'un support macroporeux à base d'alumine ou de carbone sur lequel sont déposées un nombre variable de couches d'oxydes minéraux (Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 ...) [15].

Le rôle de ces couches filtrantes de faible épaisseur est d'assurer la séparation des solutés grâce à un rayon de pore adapté, alors que le support assure la résistance mécanique. Ces membranes peuvent travailler dans des conditions plus sévères que les membranes organiques grâce à leur résistance mécanique, chimique et thermique (jusqu'à $P=40$ bar, $T=120^\circ\text{C}$ et $\text{pH}=1-14$). Ceci justifie leur utilisation dans des applications mettant en jeu des milieux "agressifs" et/ou non aqueux. D'une manière générale les membranes minérales sont essentiellement sous forme tubulaire. Elles présentent l'avantage d'une bonne résistance, mais l'inconvénient majeur d'une faible compacité (surface filtrante par rapport au volume occupé).

I.5.1.2. Membranes organiques

Les membranes organiques sont les premières à avoir fait leur apparition sur le marché. On distingue généralement les membranes à base d'acétate de cellulose, les membranes à base des polymères de synthèse [16]. Elles sont fabriquées à partir de polymères organiques (acétate de cellulose, polysulfones, polyamides, etc). Les qualités de ces matériaux leur conférant une grande adaptabilité aux différentes applications. Environ 90% des membranes d'ultrafiltration et de microfiltration sont constituées de membranes organiques.

I.5.1.3. Membranes échangeuses d'ions

Ces types de membranes considérées comme un type spécial de membranes consiste dans des gels denses ayant une charge positive (échangeuses d'anions) ou négative (échangeuses de cations).

I.5.1.4. Membranes composites

Ces membranes sont caractérisées par une structure asymétrique dont la peau est beaucoup plus fine que celle des membranes classiques (non composites) et par une superposition de plusieurs couches différenciées soit par leur nature chimique, soit par leur état physique. Ces membranes peuvent être :

- Organiques (superposition de polymères organiques différents)
- Minérales -inorganique- (association de carbone ou d'alumine comme support et de métaux tels que l'alumine et le titane) ;
- Organo-minérales [17].

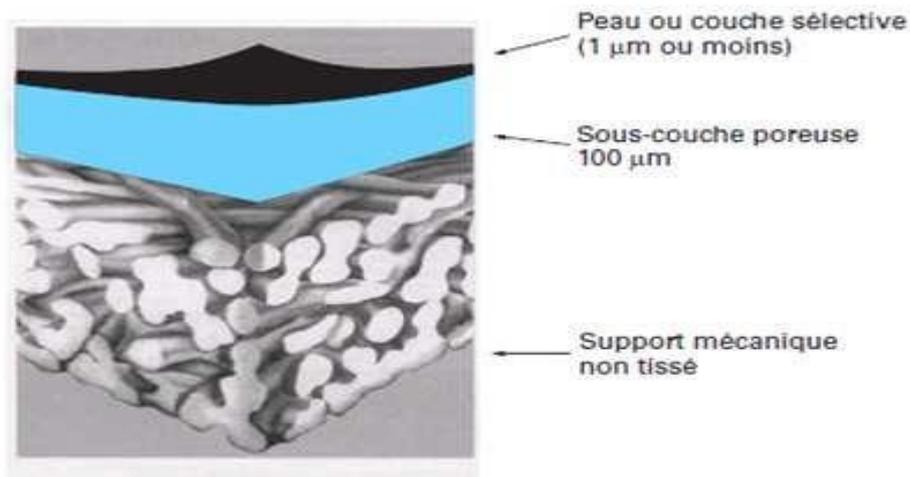


Figure I.5 : représentation schématique d'une membrane composite [18].

I.5.2. Les membranes liquides

La séparation de deux liquides homogènes complètement miscible (phase d'alimentation et phase réceptrice) par une phase organique (membrane) non miscible. Le transport à travers une membrane liquide est la combinaison des processus d'extraction et de réextraction en fonction du temps comme le montre la figure I.6.

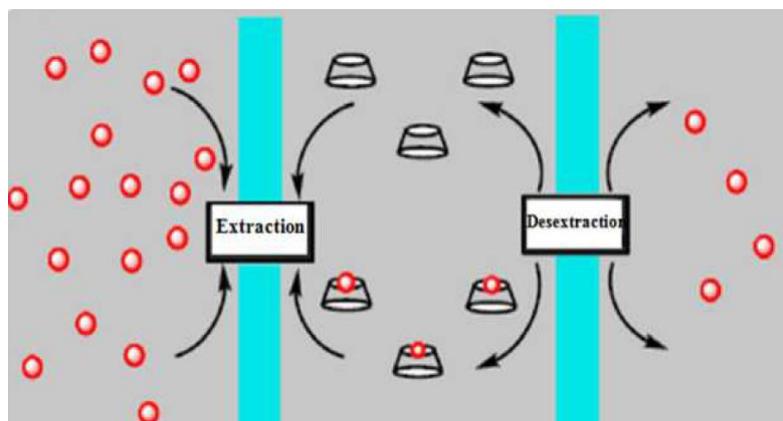


Figure I.6 : Schémas du transport à travers une membrane liquide.

I.6. Choix des membranes liquides

La membrane est utilisée pour isoler ou extraire une substance ou un groupe de substances d'un mélange. Elle est le principal facteur influençant l'efficacité de l'extraction.

Elle doit :

- être insoluble (ou peu soluble) dans l'eau, afin d'éviter la perte de la phase organique dans la phase aqueuse.
- avoir une bonne stabilité chimique (être chimiquement inerte et thermiquement stable).
- avoir une viscosité plutôt faible, afin de ne pas limiter le transfert de matière.
- avoir une faible tension interfaciale, afin d'assurer un bon contact entre les phases.
- avoir une pression de vapeur saturante faible.
- n'être ni toxique, ni inflammable.
- avoir une densité différente par rapport à celle de l'eau, afin que la phase aqueuse et la phase organique puissent se séparer par simple décantation [19].

I.7. Types des membranes liquides

Il existe trois types de membranes liquides : volumiques, à émulsion et supportées [18].

I.7.1. Membrane liquide épaisse ou volumique (MLV)

Ce type de membrane liquide consiste à mettre en contact une solution organique avec deux solutions aqueuses. L'étude du transport se fait au moyen du dispositif « pont de Schulman ». Dans ce type de système, le volume de la phase membranaire est important par rapport aux phases d'alimentation et réceptrice, ce qui implique l'utilisation d'une quantité considérable de l'agent transporteur [20,21].

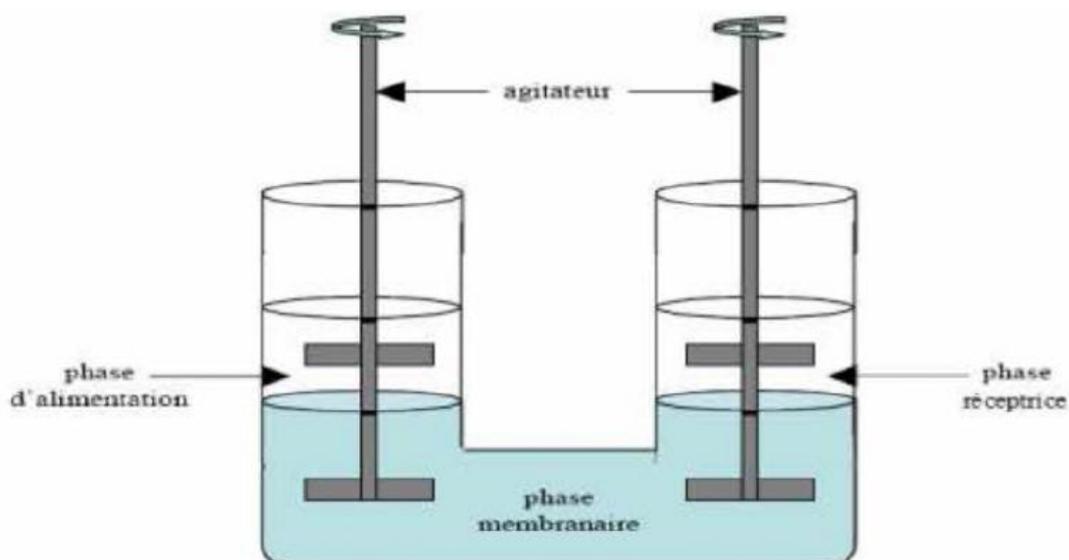


Figure I.7 : Membrane liquide volumique [22].

I.7.2. Membranes liquides émulsionnées

Elles sont élaborées en mettant en contact une première phase aqueuse (phase réceptrice) avec une solution organique constituée d'un solvant dans lequel sont dissous un tensioactif et un extractant. Le tensioactif est utilisé pour obtenir une émulsion qui assure l'encapsulation de la phase aqueuse dans la phase organique [23].

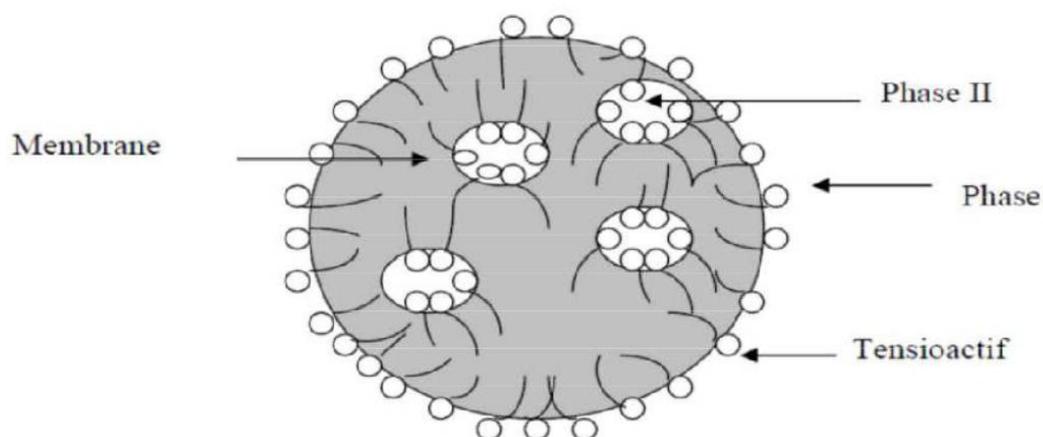


Figure I.8 : Schéma d'une membrane liquide à émulsion.

L'émulsion ainsi obtenue est mise en contact avec une deuxième phase aqueuse (phase d'alimentation). Le transfert des constituants se fait de l'extérieur de l'émulsion vers l'intérieur.

Ce type de membranes a été développé en 1968 et parmi les travaux réalisés, nous pouvons citer la récupération des métaux comme le zinc[24], le nickel, le palladium et le cuivre[24,25], la séparation du cobalt et le nickel par le D2EHPA, l'acide laurique, l'acide caprylique[26], le LIX70, le KELEX 100 comme extractants. Elles sont aussi utilisées dans la récupération d'éléments radioactifs [26], dans l'extraction sélective et la concentration de biomolécules comme les acides aminés [27] et les antibiotiques [28].

Malgré leur grande efficacité, les membranes liquides à émulsion sont peu utilisées car elles présentent des inconvénients liés à la formation, à la stabilisation de l'émulsion et à la récupération du soluté dans la phase réceptrice qui nécessite la déstabilisation de l'émulsion.

Les membranes liquides émulsionnées présentent plusieurs avantages tels que :

- + Vitesse de transport élevée à travers la couche organique (membrane) ;
- + Grande surface de contact ;
- + Flux élevés (la diffusivité est grande dans les liquides que dans les polymères) ;
- + Possibilité d'une récupération totale ;
- + Aptitude au traitement de différents éléments et composés dans un arrangement industriel à grandes vitesses et efficacités.
- + Pas de production de boue (technologie environnementale).

I.7.3. Membrane liquide supportée (MLS)

Une membrane liquide supportée est un système constitué d'un support polymère microporeux inerte où les pores sont imprégnés avec un solvant organique immiscible à l'eau et contenant un ligand hydrophobe adéquat comme transporteur des espèces chimiques à séparer (figure I.9).

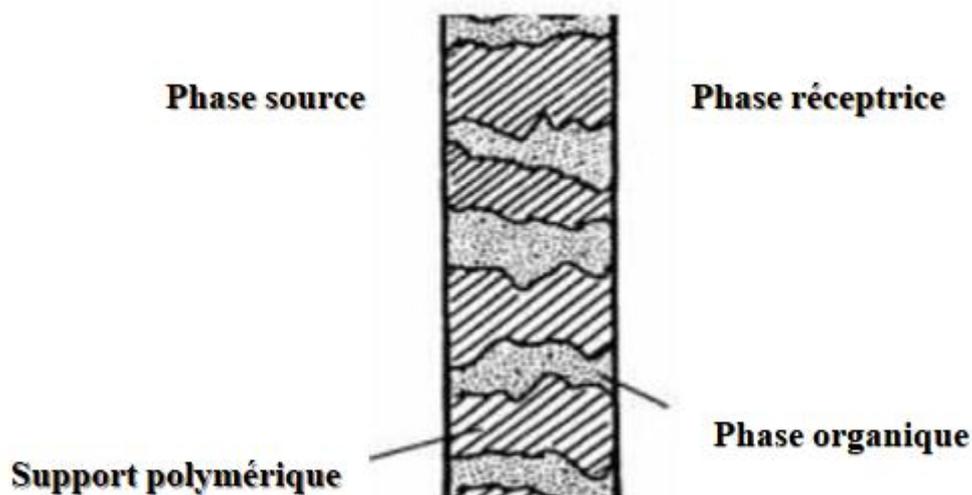


Figure I.9 : Membrane liquide supportée.

Elles sont applicables à la séparation et à la concentration de métaux toxiques à partir de solutions aqueuses diluées. Elles ont fait l'objet de plusieurs études à savoir la séparation et la récupération du platine et du rhodium par l'acide phosphorique Bis (2-éthylhexyl) (HDEHP) comme transporteur aussi dans le transport des cations métalliques tel que : le cadmium [18].

I.7.3.1. Principe de fonctionnement des MLS

La séparation par les MLS est basée sur le principe du transport facilité par des transporteurs spécifiques qui forment des complexes avec les espèces à transporter. Ces membranes sont une combinaison entre les membranes polymères conventionnelles et l'extraction par solvant. En effet, l'extraction par ce type de membranes, est chimiquement analogue à l'extraction liquide-liquide. La différence la plus importante est que l'extraction et la réextraction (stripping) sont exécutées en une seule opération avec les MLS (elles sont couplées). Le mécanisme de transport des espèces à travers des MLS consiste en un processus de diffusion facilitée, à travers la porosité de la membrane, combiné avec une réaction chimique [29].

I.7.3.2. Composants des MLS

a) Polymère support

Le polymère de base, inerte, hydrophobe et microporeux, utilisé comme support, est souvent le polypropylène (PP), en raison de sa grande porosité, qui génère les meilleurs flux de transport à travers les MLS. Cependant, d'autres polymères comme le triacétate de cellulose (TAC) ont été également utilisés. Il est nécessaire de noter que les supports de MLS peuvent être de matériaux inorganiques, tels que le verre et l'acier inoxydable poreux [18].

b) Extractant et diluant

Les membranes liquides peuvent contenir un extractant, un diluant qui est généralement un solvant organique inerte pour ajuster la viscosité et parfois un modificateur afin d'éviter la formation d'une troisième phase [18]

I.7.3.3. Les propriétés d'une membrane liquide supportée

L'applicabilité de la MLS en milieu industriel nécessite des propriétés particulières notamment :

- Une semi – perméabilité efficace qui permet une récupération quantitative.
- Une sélectivité élevée qui assure une séparation des métaux transportés.
- Une vitesse de transfert rapide.
- Une longue durée de vie qui définie par le temps pendant lequel la MLS garde sa semi-perméabilité et sa sélectivité.

Les trois premières propriétés sont liées au solvant et sont représentées par les valeurs des constantes d'extraction de toutes les espèces de la phase d'alimentation. La dernière dépend à la fois du support (capacité de rétention du solvant, porosité et épaisseur) et de la membrane liquide (solubilité du diluant et de l'extractant) [30].

I.7.3.4. Les paramètres fondamentaux influençant le transport

➤ Les paramètres liés au support sont :

- l'imprégnation du support (mode et durée).
- la nature du support (épaisseur, diamètre des pores et leur distribution).

- la composition de la phase organique (concentration de l'extractant).

➤ **Les paramètres liés aux phases aqueuses sont:**

- La concentration des ions métalliques
- Le pH de la solution
- Les volumes des deux phases aqueuses [30].

I.8. Les différents types d'extractants

L'extractant est un composé actif responsable du transfert d'un ou plusieurs solutés d'une phase à l'autre. Il détermine le flux et la sélectivité membranaire pour un soluté considéré par sa nature, sa concentration, son hydrophobicité et ses caractéristiques cinétiques, telles que les vitesses de complexation et de décomplexation.

On distingue trois catégories de transporteurs: acides, basiques et neutres selon leurs comportements chimiques [31,32].

I.8.1. Extractants solvatants

Un composé organique est dit solvant s'il possède un atome d'oxygène, de soufre, de phosphore ou d'azote susceptible d'engager un doublet électronique dans une liaison. L'extractant agit par le biais de son pouvoir donneur, c'est une base de Lewis hydrophobe donnant lieu à des interactions de type accepteur-donneur avec les espèces métalliques neutres de la phase aqueuse. L'espèce extraite se trouve solvatée sous forme moléculaire électriquement neutre. Les extractants solvatants les plus utilisés sont : les éthers, les cétones, les alcools, les composés phosphorylés tels que l'oxyde de la trioctylphosphine (TOPO).

I.8.2. Extractants acides ou échangeurs de cation

Ce sont des extractants chélatants ou non-chélatants contenant un ou plusieurs protons ionisables. L'extraction se produit par simple réaction de l'acide organique avec les cations (solutés à extraire) de la phase aqueuse, en échangeant ces derniers avec les propres protons de l'acide pour former un complexe neutre.

I.8.3. Extractants basiques ou échangeurs d'anion

Les extractants les plus courants sont les sels d'ammonium à haute poids moléculaire. Le soluté sous la forme d'une espèce anionique dans la phase aqueuse est extrait comme un ion par le sel d'ammine.

I.9. Les Contacteurs membranaires

I.9.1. Définition

Le terme contacteur membranaire identifie un système membranaire employé pour mettre en contact deux phases. Contrairement à l'idée traditionnelle voulant que les membranes réalisent la séparation grâce à leur sélectivité, les contacteurs membranaires n'offrent pas de sélectivité pour une espèce particulière par rapport à une autre, mais agissent simplement comme barrière entre les phases impliquées, en permettant leur contact selon une aire interfaciale bien définie [33].

I.9.2. Géométrie des modules

Les membranes se présentent sous forme de films plans (feuilles), de tubes ou de fibre creuses. Elles sont mises en œuvre dans des modules regroupant un ou plusieurs éléments de base.

Les différents types de modules développés au cours du temps se distinguent en termes de performance par leur coût, la surface filtrante par module, la consommation énergétique par unité de volume de perméat produit, la susceptibilité au colmatage, la facilité de nettoyage et l'aptitude à travailler dans les conditions de procédé (température, viscosité, pression, débit et pH, abrasion, résistance aux traitements de nettoyage). Les quatre types de module disponibles de nos jours pour des applications industrielles sont les suivants [34] :

- module à membrane plane;
- module à membrane tubulaire;
- module à membrane spiralée;
- module à fibres creuses.

I.9.2.1. Module plan

Cette configuration dérivée des filtres-presses est constituée d'un empilement de membranes sous forme de feuilles. Les membranes sont disposées parallèlement les unes aux autres et sont séparées par des grilles ou support. Le module plan est un assemblage de type filtre-presses. Dans le cas du module Ray-Flow la membrane est disposée à plat sur un support permettant l'écoulement et la collecte du perméat. L'écoulement de l'alimentation est tangentiel à la membrane et l'épaisseur de la veine liquide est assurée par l'épaisseur du joint qui rend étanche le montage (Figure I.10). Ce type de module est peu compact, mais facilement démontable pour le changement d'une ou plusieurs membranes [35].

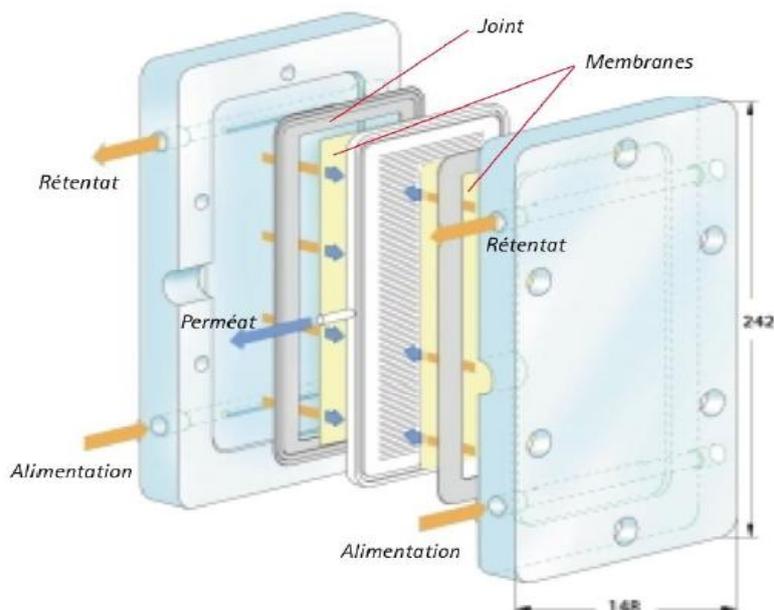


Figure I.10 : Schéma du module plan Ray-Flow X 100 (Orelis) [35].

I.9.2.2. Les modules spiraux

Une membrane plane est enroulée sur elle-même autour d'un tube poreux qui recueille le filtrat. On obtient ainsi un cylindre multicouche où le perméat s'écoule selon un chemin spiralé vers le tube poreux tandis que l'alimentation circule axialement dans les canaux. (Figure I.11) [33].

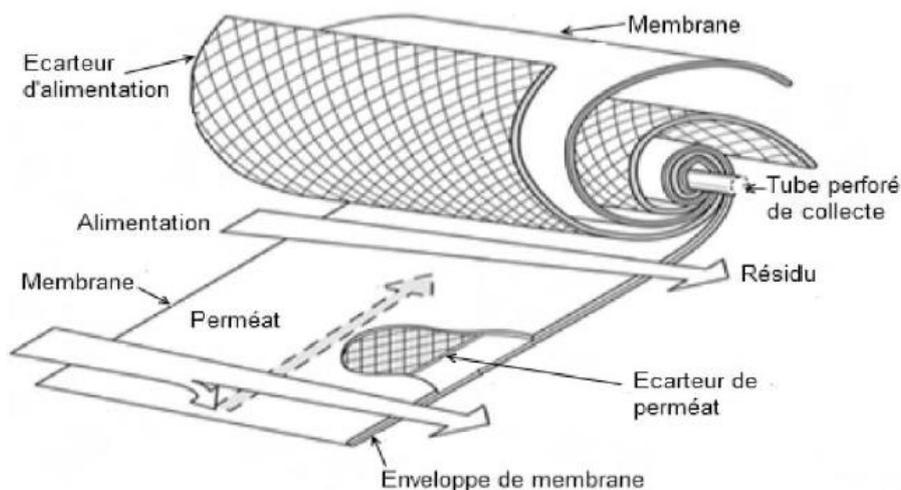


Figure I.11 : Les modules bobinés en spirale [33].

I.9.2.3. Modules tubulaires

Ils sont constitués d'une ou plusieurs membranes inorganiques ou organiques de forme tubulaire, ayant des diamètres internes entre 4 et 25 mm. Plusieurs tubes individuels peuvent être placés dans un module. Le module multicanaux fait d'assemblage de tubes parallèles dans une même matrice représente la forme optimisée actuelle (Figure I-12) [33].

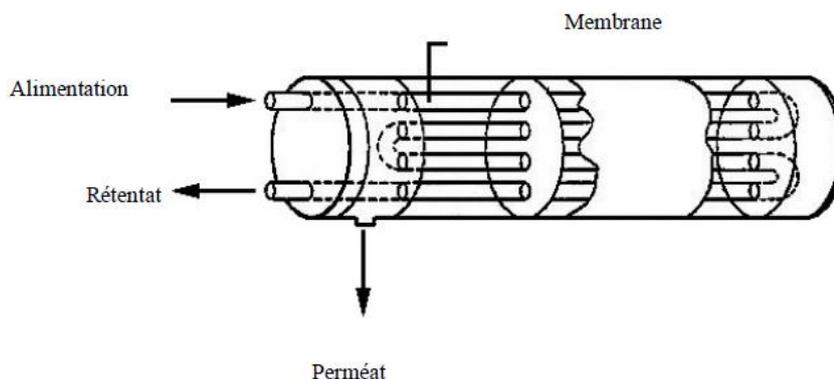


Figure I.12 : Module tubulaire [33]

I.9.2.4. Module à fibres creuses I

Similaires aux modules tubulaires, leur principale différence réside dans le diamètre des fibres inférieur à 2 mm et l'absence de support mécanique (contraintes matériaux et pressions limites) (Figure I.13). Quant à la couche de filtration, elle peut tout autant se situer à l'intérieur qu'à l'extérieur de fibres. Du fait de leur configuration (plusieurs centaines de fibres par faisceau), ils possèdent la plus forte densité d'écoulement par module. Elles sont majoritairement de nature organique. Leur principal avantage est leur faible coût, tant pour la production que pour la maintenance. Leur application se retrouve néanmoins limitée à des solutions à faible capacité de colmatage (eau à faible teneur en particules solides, lait entier, émulsion). [36].

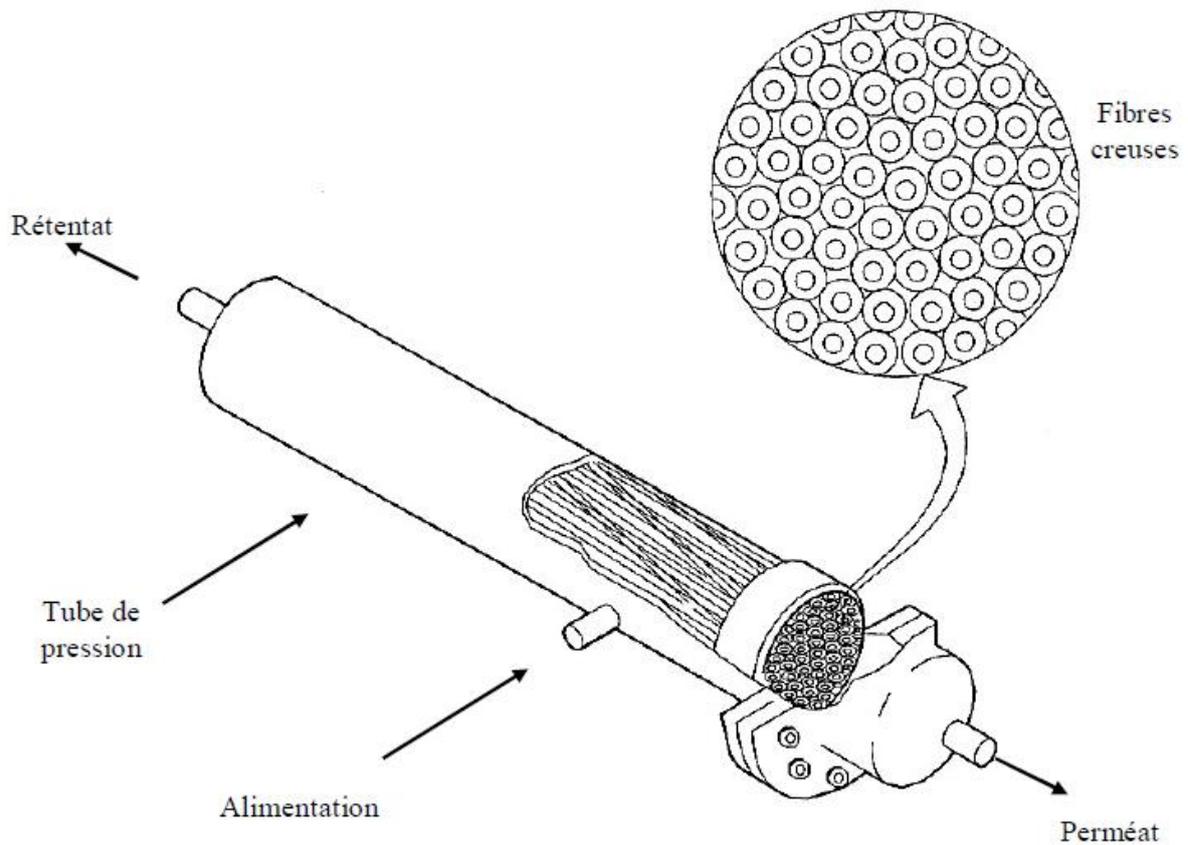


Figure I.13: Module fibres creuses [35].

I.9.3. Avantages et inconvénients des différents modules par géométries

Les principaux avantages et inconvénients des modules adaptés aux quatre géométries de membranes énoncées ci-dessus sont regroupés dans le tableau I ci-dessous :

Tableau I.1: Avantages et inconvénients des différents modules membranaires [33,36].

Géométrie	Avantages	Inconvénients
Plane	<ul style="list-style-type: none"> • Possibilité de récupérer le perméat produit par chaque élément membranaire 	<ul style="list-style-type: none"> • Nettoyage in situ assez difficile
Spirale	<ul style="list-style-type: none"> • Compacité, Faible coût d'investissement, • Prétraitement nécessaire 	<ul style="list-style-type: none"> • Nettoyage in situ très difficile.
Tubulaire	<ul style="list-style-type: none"> • Très peu d'exigences de prétraitement, • Nettoyage in situ facilité. 	<ul style="list-style-type: none"> • Consommation énergétique élevée • Compacité limitée
Fibre creuse	<ul style="list-style-type: none"> • Compacité élevée, • Faible consommation énergétique. 	<ul style="list-style-type: none"> • Prétraitement nécessaire en mode interne/externe, • Faible coût d'investissement

I.9.4. Choix du matériau

Bien que les membranes dans les contacteurs puissent être réalisées à partir de divers matériaux, dont ils sont à base de matériaux polymériques. Ce choix est motivé par les nombreux avantages que procurent ces polymères, à savoir leur disponibilité commerciale à des prix compétitifs et sous diverses géométries (film plan, spirale et fibre creuse), et structures variées (homogène, composite, poreuse et dense [33]).

Le choix du polymère constituant la membrane est un des paramètres clé de la conception d'une unité de contacteur membranaire. Ce choix est directement lié à la durée de vie du procédé. Quelle que soit l'utilisation qui en est faite, la membrane est toujours choisie pour une ou plusieurs des propriétés suivantes :

- sa résistance chimique ;
- sa résistance thermique ;
- sa résistance mécanique.

Ainsi, le polymère constituant la membrane est choisi pour :

- **sa perméabilité** : sa capacité à se laisser traverser par une espèce. Cette propriété est surtout importante lorsque les membranes utilisées sont des fibres denses ou des fibres composites ;
- **son inertie vis-à-vis des fluides en contact** : absence de réaction chimique entre le polymère et chacune des phases ;
- **sa résistance mécanique** ;

- **sa résistance au mouillage** : sa capacité à limiter l'entrée du liquide dans ses pores. Cette propriété est liée à l'hydrophobicité du matériau [37].

I.9.5. Les avantages et limites des contacteurs membranaires

Les contacteurs membranaires présentent l'avantage d'avoir une aire interfaciale entre les deux fluides constante et connue dès que l'on connaît la porosité de la membrane. De plus, les contacteurs membranaires pourraient offrir des perspectives intéressantes quant à l'intensification du procédé par leur flexibilité, leur modularité et l'élargissement du choix des solvants. En effet, la différence de densité entre les liquides qui limite les procédés dispersifs, n'est plus requise lors de l'utilisation de membranes.

Par ailleurs, les contacteurs membranaires sont des systèmes compacts avec des surfaces spécifiques pouvant atteindre $3000 \text{ m}^2.\text{m}^{-3}$. D'une manière générale, les modules sont en général 5 à 20 fois plus petits que les systèmes dispersifs [38].

En contre partie de ces avantages, la membrane peut diminuer le transfert de matière en créant une résistance supplémentaire au transfert qui n'existe pas dans le cas des systèmes dispersifs conventionnels. C'est pour cette raison que des membranes très fines et très poreuses sont plus adaptées. Les membranes polymériques présentent l'avantage d'être moins chères que les membranes en céramique, par contre, elles ont également une durée de vie limitée qui dépend des liquides utilisés et des protocoles de nettoyage appliqués [38].

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] PK. Parhi, E. Padhan, AK. Palai, K. Sarangi, KC. Nathsarma, KH. Park. Separation of Co (II) and Ni (II) from the mixed sulphate/chloride solution using NaPC-88A. *Desalination*, 267 (2011) 201-208.
- [2] J. Guillon, J.M Leger, P. Sonnet, S. Massip, C Jarry, Synthèse de nouveaux 25,27-dialkyloxy-calix[4]arènes-couronne-6, et leur utilisation pour l'extraction sélective du Césium 137, *B Soc Pharma Bordeaux*, 144 (2005) 97-116
- [3] S. Aitali, Amélioration des Propriétés Extractives Des Résines Imprégnées Etude et Application, mémoire de magister, Université Farhat Abbas de Setif, 2018.
- [4] A. Youness, Clarification de l'acide phosphorique 29% par des membranes organiques usées, Mémoire de master, Université Sidi Mohammed Ben Abdellah, 2016.
- [5] N. Sabba, O. Arous, D. Akretche, Extraction du plomb (II) par des membranes polymères à inclusion en utilisant l'Aliquat 336 comme transporteur, *Journal of Water Science*, 2020.
- [6] N. Djorfri, H. Derbal, Degré de potabilité de quelques sources municipales d'approvisionnement en eau potable dans la plaine de Guelma, Mémoire de Master, Université 8 Mai 1945 Guelma, 2015.
- [7] A. Hamidi, Etude bibliographique sur les techniques de la filtration membranaire, mémoire de Master, Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen, 2013.
- [8] A. Arzate, Ph.D, Procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire, *Revue de Littérature*, Centre de recherche, de développement et de transfert technologique acéricole inc, Québec, 2008.
- [9] S. Khelili, I. Laiche, Elaboration des membranes de dialyse à base de polysulfone par la technique d'inversion de phase, mémoire de master, 2019.
- [10] M. Mulder, Livre « Basic Principles of Membrane Technology », Center for Membrane Science and Technology. University of Twente. Kluwer academic publisher, 1991.
- [11] M. Metaiche, Livre « Technologie Membranaire », Université de Bouira, Algérie (2014).
- [12] A. Nechad, Elaboration d'une membrane de filtration d'eau à base polyéthylène basse densité et dégypse de bouzgaïa, Mémoire de Magister, Université Hassiba Benbouali de Chlef, 2019

- [13] L. Hamani, Récupération et séparation d'ions métalliques par la méthode de membranes liquides émulsionnées, mémoire de master, Université de Bejaia, 2016
- [14] A. Romdhane, Procédés de séparation membranaire pour la production en continu de nanocristaux de polysaccharides: approche expérimentale et modélisation, thèse de doctorat, université de Grenoble, 2014.
- [15] G.Noam, Réduction du colmatage membranaire par ozonation et filtration sur charbon actif, Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal, 2011.
- [16] P. Fievet, G.Crini, Ultrafiltration assistée par du chitosane pour complexer des ions métalliques. Méthode et intérêts Chitine et chitosane. Du biopolymère à l'application, Presses Universitaires de France-Compte,France, 2009.
- [17] J.M Berland, C. Juery, Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau- Document technique, FNDAE, France, 2002
- [18] Z.Ykene, Transport facilité des cations Zn^{2+} et Cd^{2+} à travers une membrane liquide supportée (MLS) et une membrane polymère plastifiée (MPP), Mémoire de magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2011.
- [19] E.Moamer, Purification des eaux polluées par du phénol dans un pertracteur a disques tournants, Thèse doctorat, Institut national des sciences appliquées de Rouen, 2011.
- [20] S.Schlosser, J.Martak, Separation of mixtures by pertraction or membrane- based solvent extraction and new extractants; Institute of Chemical and Environmental Engineering, Slovak University of Technology, 2009.
- [21] H.Jaouad, Propriétés complexantes, extractantes et de transport des calix arènes couronnes diamides en conformation cône Vis-à-vis des cations alcalins, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, (2004).
- [22] J.C.Remigy, J.C.Sandrine DESCLAUX, Filtration membranaire (OI, NF, UF) Présentation des membranes et modules, Techniques de l'ingénieur,2008.
- [23] J. Draxler, R. Marr, Phenomenon and Industriel Application, Part I, Chem.Eng.Process, 20, (1986), 319-329
- [24] N. N. Li, R. P. Cahn, D. Naden et R. W. M. Lai, Liquid membrane process for copper extraction, Hydrometallurgy 9, (1983),277-305.

- [25] T. Kakoi, M. Goto, K. Kondo et F. Nakashio, Extraction of palladium by liquid surface tant membranes using new surfactants, *J.Mem. Sci.*, 84(3), (1993), 249-258.
- [26] J. Strzelbicki et W. Charewicz, The liquid surfactant membrane separation of copper, cobalt and nickel from multicomponent aqueous solutions, *Hydrometallurgy*, 5(2-3), (1980), 243-254.
- [27] P. Dzygiel, P. Wieczorek, Extraction of amino acids with emulsion liquid membranes using industrial surfactants and lecithin as stabilizers. *J.Mem.Sci.*, 172 (2000) 223-232.
- [28] H. Habaki, R. Egashira, G. W. Stevens, J. Kawasaki, A novel method improving low separation performance for W/O/W ELM permeation of erythromycin. *Journal of Membrane Science*, 208(2002) 89-103
- [29] B. Dahdah, H. Senhadji, Etude de la stabilité des membranes à facilité du type membranes liquides supportées (MLS) et membranes polymères plastifiées (mpp), mémoire de magister, Université A.Mira-Bejaia, 2014.
- [30] O. Arous, Elaboration caractérisations physico – chimiques et propriétés de transfert de nouvelles membranes à sites complexants fixes, Thèse de doctorat, Université des Sciences et de Technologie Houari Boumediene USTHB, 2005.
- [31] A.K. Pabby, S.S.H. Rizvi, A.M. Sastre Handbook of membrane separations: chemical, pharmaceutical, food and biotechnological applications, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, USA, 2009.
- [32] Coté G. Extraction liquide-liquide, Bases Physico-chimie des procédés, Technique de l'ingénieur, J2761.
- [33] W. Brahmi, S. Hachemi, Extraction de Cr(VI) par des membranes polymériques à inclusion à base de PVC/Aliquat336, Mémoire de master, Université A.Mira, Bejaia 2018
- [34] A. Mellah, Développement de procédés de purification de l'acide phosphorique industriel. Extraction liquide-liquide et solide-liquide des métaux lourds, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas de Setif, 2007.
- [35] A. ABIDI, étude de mécanismes de transfert des orthophosphates à travers une membrane de nanofiltration en mode batch. Effet de la matrice expérimentale sur la sélectivité et modélisation phénoménologique, Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider – Biskra, 2014

- [36] L.Adjed, L. Benanoune, Etude de Colmatage des Membranes d’Osmose Inverse du Complexe de cevital-Bejaia, Mémoire de master, Université A. mira – bejaia, 2018.
- [37] E.Chabanon, Contacteurs à membranes composites et contacteurs microporeux pour procédés gaz-liquide intensifiés de captage du CO₂ en post-combustion : Expérimentation et Modélisation, thèse de doctorat, l’Ecole nationale supérieure des mines de Paris, 2011.
- [38] A. Dupuy. Stabilisation de l’interface liquide-liquide dans un contacteur membranaire : Application à l’extraction sélective de terpènes oxygénés d’huiles essentielles d’agrumes, thèse de doctorat L’institut des Sciences et Industries du Vivant et de l’environnement (AgroParisTech). 2010

CHAPITRE II

Contacteurs liquide-liquide à base des membranes

Chapitre II**Contacteurs liquide-liquide à base des membranes****Introduction**

Les contacteurs membranaires ont été étudiés depuis le milieu des années 1980 pour un large éventail d'applications, notamment la séparation de leucine racémique, l'élimination d'éthanol d'un bouillon de fermentation, l'extraction de l'acide mévinolinique d'un bouillon de fermentation pour l'industrie pharmaceutique, l'extraction d'ions métalliques de déchets industriels d'effluents hydrométallurgiques, la récupération de composés sulfurés des eaux usées de l'industrie alimentaire. Les contacteurs membranaires peuvent également être employés pour l'extraction liquide-liquide, la concentration en jus/distillation osmotique, et la réduction d'alcool. Les contacteurs membranaires gaz-liquide peuvent être employés dans diverses opérations industrielles où des transferts de gaz doivent être réalisés [1].

Le présent chapitre sera consacré à la description des contacteurs membranaires et à la théorie des contacts gaz-liquide impliquées dans les procédés de séparation ainsi que l'extraction liquide-liquide à base des membranes.

II.1. Les contacteurs à membrane

Une attention particulière est accordée à l'application industrielle de contacteurs à membrane [2]. Entre autres de nouvelles opérations unitaires impliquant des membranes, des contacteurs à membrane devraient jouer un rôle décisif dans le développement des procédés propres et viables [2]. Ces procédés consistent à utiliser un support microporeux ou dense (organique ou inorganique) qui permet de créer une interface pour le transfert de masse et/ou une réaction chimique entre deux phases [2,3]. Ces contacteurs peuvent remplacer efficacement les contacteurs traditionnels (démouleuses, épurateurs, centrifugeuses, colonnes), et leur efficacité dépend des propriétés des membranes, de leur configuration et des conditions opératoires. Selon la nature des phases, on distingue trois principaux systèmes : les systèmes liquide-gaz (vapeur), les systèmes liquide-liquide et les systèmes solide-liquide (Figure II.1) [2-4].

.

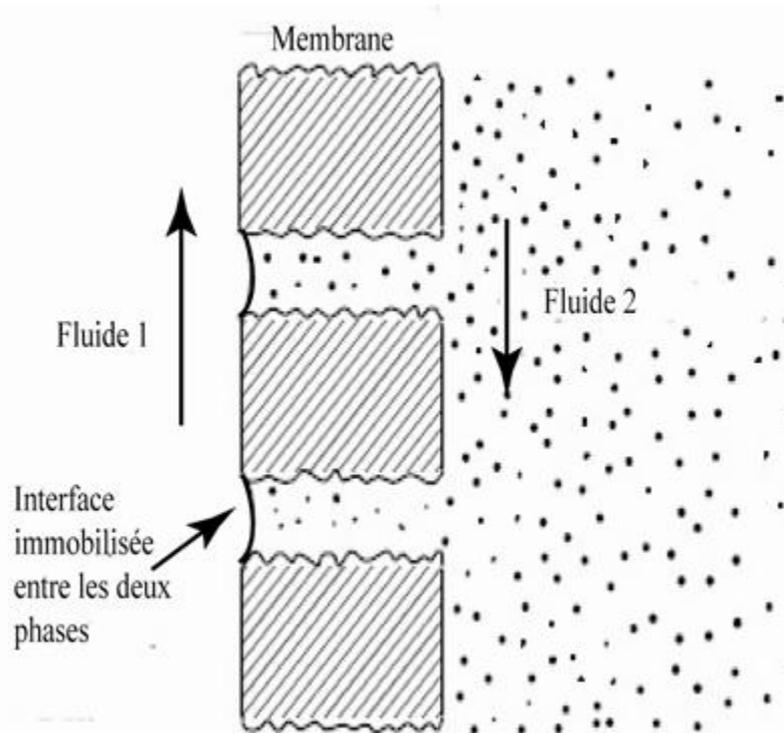


Figure II.1. Schéma représentatif des contacteurs à membrane [3]

II.2. Architecture des membranes

Une membrane est une barrière, en matériau organique ou inorganique, séparant deux fluides et susceptible de permettre le transfert de matière d'un compartiment vers l'autre sous l'effet d'une force de transfert tel qu'illustré par la figure II.2 [1].

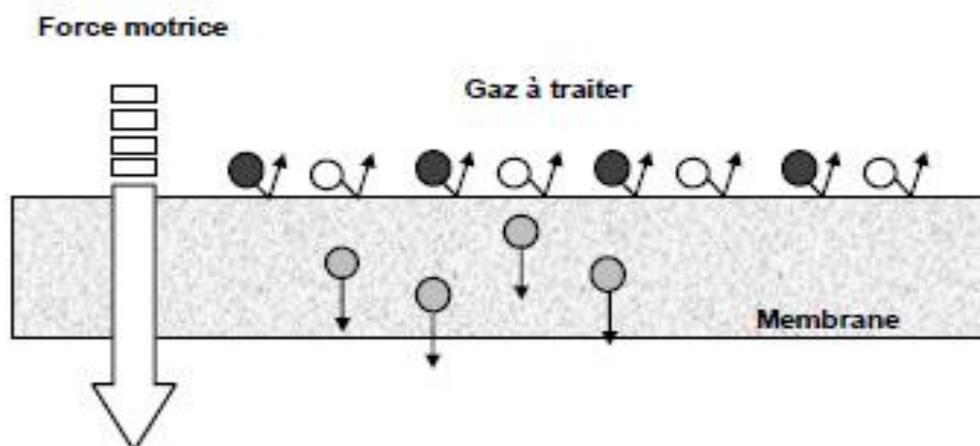


Figure II.2 : Schéma de principe de fonctionnement d'une membrane [1].

Les membranes peuvent également être classées en fonction de la structure des différents matériaux qui la composent. On distingue deux grandes familles de membranes, les

membranes isotropes qui peuvent être denses ou poreuse, et les membranes anisotropes où l'on distingue des membranes homogènes (composées d'un seul matériau) et des membranes composites [1]

II.3. Description des contacteurs membranaires

D'après leur aspect extérieur, les contacteurs membranaires semblent similaires aux autres membranes de l'appareil. Cependant, les membranes utilisées dans les contacteurs sont fonctionnellement très différentes. Elles sont le plus souvent non sélectif et microporeux. Les contacteurs membranaires peuvent être fabriqués à partir de feuilles plates qui ont certaines applications commerciales. Toutefois, les membranes commerciales les plus courantes les contacteurs membranaires sont fabriqués à partir de fibres creuses microporeuses de petit diamètre (ou capillaires) avec de fins pores (Figure II.3) qui vont de la surface intérieure à la surface extérieure de la paroi en fibre creuse [5]

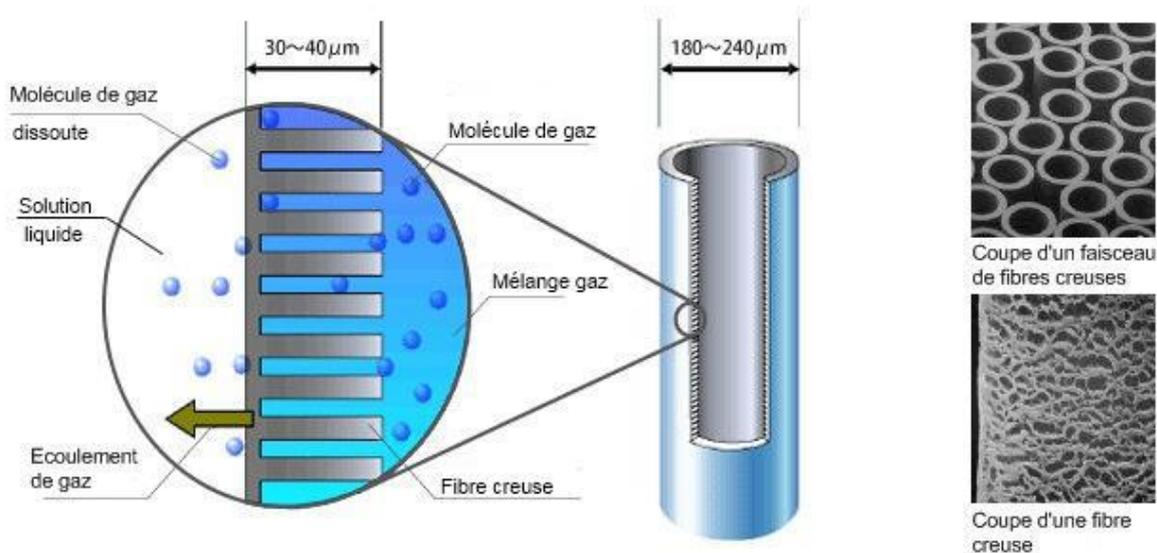


Figure II.03 : Représentation schématique d'un contacteur membranaire.

Il existe une grande diversité de membranes qui se différencient les unes des autres par leur géométrie, leur structure et leur nature. Les caractéristiques chimiques et structurales de ces matériaux leur confèrent des performances de séparation clairement identifiées les rendant ainsi aptes à réaliser des séparations spécifiques dans divers secteurs de l'industrie (traitement des eaux usées, des effluents industriels, des fluides alimentaires...) [1].

II.4. Propriétés hydrophobes et hydrophiles des membranes

Généralement microporeuses et symétriques, les membranes peuvent être hydrophobes ou hydrophiles. Les deux phases étant séparées par la paroi membranaire, aucun mélange ni

phénomène de dispersion ne se produisent entre elles, et les espèces sont transférées d'une phase à l'autre seulement par diffusion.

Dans le cas des matériaux hydrophobes, les pores de la membrane peuvent être remplis de gaz ou liquide, car la phase aqueuse ne peut pas pénétrer dans les pores. Il est possible, ainsi, de définir l'aire de contact par rapport à l'embouchure des pores. Afin d'éviter le mélange des deux phases, un contrôle rigoureux des pressions dans les deux compartiments s'avère impératif. Tout d'abord, la pression de la phase aqueuse doit être égale ou supérieure à la pression de la phase de mouillage. Cela permet d'écarter toute éventualité de dispersion d'une phase vers l'autre.

En outre, l'aire interfaciale ne peut être établie à l'embouchure des pores que si la pénétration de la phase aqueuse dans les pores de la membrane est évitée [1,6].

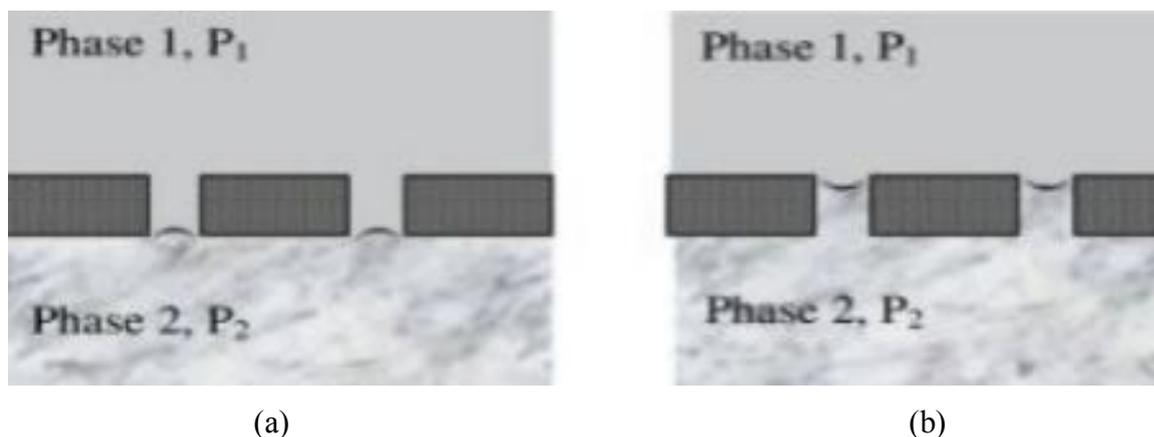


Figure II.4 : Contact entre la phase 1 et la phase 2 à travers un contacteur membranaire [2]

(a) : support hydrophile.

(b) : support hydrophobe.

II.5. Techniques d'extraction de membranes poreuses et non poreuses

Dans les techniques de membranes poreuses, les liquides sur chaque côté de la membrane sont connectés physiquement à travers les pores [8].

Un nombre de techniques en micro et nanofiltration appartient au domaine des techniques de membranes poreuses. Cependant, les techniques de membranes poreuses ne sont pas strictement des techniques d'extraction [8].

➤ Le mouillage des membranes poreuses

Dans le cas des membranes poreuses ou le transfert de matière se fait uniquement sous forme de gaz au travers de la membrane, il est indispensable d'éviter le mouillage des pores

afin d'assurer l'intégrité de leurs performances sur le long terme. En effet, le mouillage progressif des pores de la membrane initialement hydrophobe engendre une migration progressive de la phase liquide vers la phase gaz détruisant alors la «barrière» gazeuse au sein de la membrane.

Pour empêcher ce mouillage, il est nécessaire d'assurer une pression du liquide inférieure à sa pression limite d'entrée P_{lp} , elle-même définie par l'équation de Young-Laplace [7] :

$$P_{lp} = -\frac{4\sigma_l}{d_p} \cos(\alpha) \quad (\text{II.1})$$

σ_l : Tension de surface du liquide	(N.m ⁻¹)
d_p : Diamètre du pore	(m)
α : Angle de contact entre la membrane et le liquide	(rad)

➤ Techniques d'extraction de membranes non poreuses

Les techniques d'extraction de membranes les plus puissantes peuvent être développées en utilisant les membranes non poreuses. Une membrane non poreuse est une phase liquide ou solide (polymère) qui est placée entre deux autres phases, généralement liquide mais des fois gazeuse. Une de ces phases est l'échantillon qui va être traité (phase d'alimentation). Sur l'autre cote de la membrane est la phase d'épuration, où les espèces extraites sont collectées et transférées à l'instrument analytique [8].

II.6. Caractéristiques des membranes

II.6.1. Structure des membranes

Dans le cas d'un contacteur membranaire les membranes utilisées en fonction de ces configurations internes, il est possible de les répartir en différentes catégories (Figure II.5) [7] :

- les membranes symétriques,
- les membranes asymétriques.

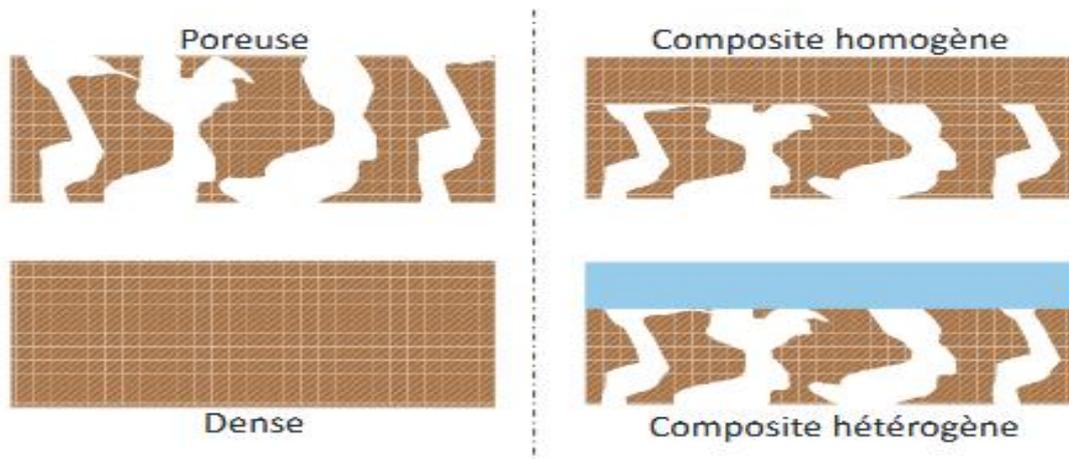


Figure II.5 : Les différentes structures internes des membranes : membranes symétriques (gauche), membranes asymétriques (droite) [7]

II.6.1.1. Les membranes symétriques

Les membranes symétriques, également appelées membranes isotropes, font référence aux membranes dont la structure interne est homogène dans l'intégralité de l'épaisseur. En fonction du diamètre de pore moyen de ces membranes, on distingue alors par ordre décroissant :

- ✚ **les membranes macroporeuses** : le diamètre de pore est relativement large, supérieur à $1\mu\text{m}$. Le mécanisme de transfert est purement convectif [9,7];
- ✚ **les membranes microporeuses et mésoporeuses** : le diamètre de pore est compris entre 1 et 10 nm [9,7];
- ✚ **les membranes denses** : elles ne présentent aucun pore. Des cavités d'échelle moléculaire, présentes entre les chaînes de polymères, appelées volumes libres, permettent le passage des gaz et des vapeurs. Lorsque la membrane ne comporte pas de support assurant la résistance mécanique, elle est dite autosupportée [10,7].

II.6.1.2. Les membranes asymétriques

À l'inverse, les membranes asymétriques sont caractérisées par une structure interne fortement hétérogène avec en surface une couche dense ou de faible porosité, de faible épaisseur et une sous-couche, plus épaisse, de plus grande porosité. La première fabrication de ce type de membrane est décrite dans les années soixante, par Loeb et Sourirajan, pour des applications de type osmose inverse [11,7].

Cette combinaison entre membrane dense et membrane poreuse est généralement préférée car le flux transmembranaire est supérieur à celui d'une membrane dense, tout en maintenant une bonne résistance mécanique. Le flux est d'autant plus important que la couche dense est fine. Une nouvelle distinction est faite, au sein de cette deuxième catégorie, en fonction de la nature de la membrane (Figure II.5):

- ✚ les membranes asymétriques homogènes font références aux membranes composées d'un seul et même matériau présentant une porosité différente dans l'épaisseur [9,7].
- ✚ les membranes asymétriques hétérogènes pour lesquelles une couche dense d'un premier polymère est déposée sur un support poreux d'un second matériau [9,7].

II.7. Limitations des performances

Les contacteurs membranaires offrent une nouvelle approche pour résoudre nombre de ces problèmes (en particulier les deuxième et troisième types) de contact entre deux phases différentes, dont l'une doit être un fluide. Essentiellement, une membrane poreuse, le plus souvent sous forme de fibre creuse, est l'élément de base d'un tel dispositif. Toute membrane en fibre plate ou spiralée, en fibre creuse ou sous toute autre forme à deux interfaces puisqu'elle a deux côtés. Cependant, les procédés de séparation classiques impliquent généralement une interface dans un système à deux phases, par exemple, gaz - liquide, vapeur - liquide, liquide - liquide, liquide - fluide supercritique, gaz - solide, liquide - solide, et autres. Les contacteurs membranaires permettent la création d'une interface de phase immobilisée entre deux phases participant à la séparation par l'intermédiaire de la membrane poreuse. Trois types d'interfaces de phase immobilisée dans des configurations à deux phases sont pertinents [4] :

1. Deux phases fluides en contact : gaz - liquide, liquide - liquide, vapeur - liquide, fluide supercritique - fluide (contacteurs membranaires en phase fluide).
2. Une phase fluide en contact avec une phase solide : liquide - solide ; gaz/vapeur - solide ; fluide supercritique – solide.
3. Le système de membrane à deux interfaces de phase immobilisée ; chaque interface se trouve entre deux phases fluides non miscibles, par exemple, gaz - liquide et liquide – gaz, liquide - liquide et liquide - liquide (contacteur à membrane à interface multiphasique).

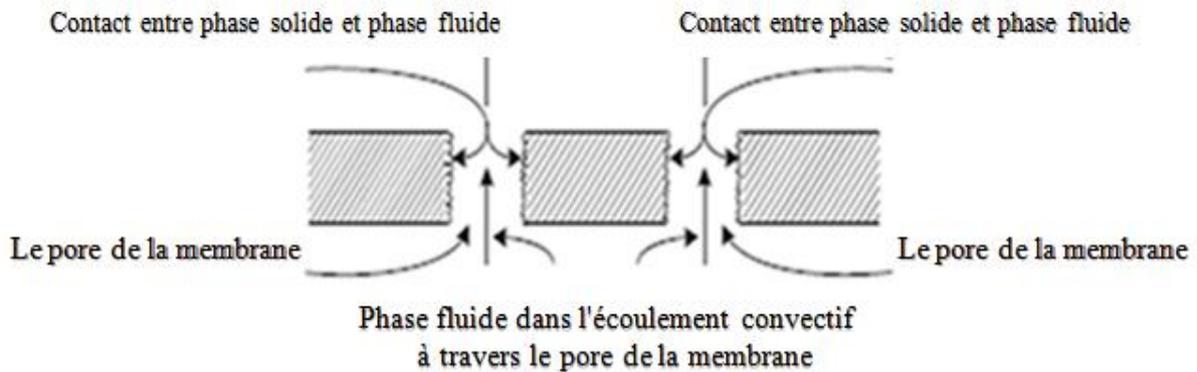


Figure II.6 : Contacteur membranaire pour le contact de la phase solide-liquide [4]

II.8. Contacteurs membranaires Gaz/Liq et Liq/Liq

Dans les contacteurs membranaires gaz-liquide ou liquide-liquide, il n'y a pas de flux convectif d'une quelconque phase à travers la membrane. Le transfert de matière s'effectue uniquement par diffusion à travers la phase gazeuse immobilisée dans les pores. La direction du transfert de matière de tous les constituants moléculaires dépend de la force motrice de concentration maintenue à travers la membrane pour ce constituant. La présence de la phase stationnaire dans les pores de la membrane crée, en outre, une résistance de transfert supplémentaire à la diffusion de matière. Toutefois, il peut être démontré que, dans de nombreux cas, la résistance de la membrane est négligeable, et que dans la plupart des cas, la grande surface active de transfert de matière créée à l'intérieur d'un contacteur membranaire compense largement la résistance introduite par la membrane additionnelle au transfert de masse. [12].

II.8.1. Cas des contacteurs membranaires liquide-liquide

A l'échelle industrielle, l'extraction liquide-liquide reste la technique la plus utilisée pour la purification des rejets industriels. Dans ce procédé, un soluté en solution aqueuse ou organique est extrait dans un solvant immiscible (organique ou aqueux) par dispersion d'une phase immiscible, sous forme de gouttelettes dans une autre phase [3].

L'extraction liquide-liquide sans dispersion de phase ou à base de membrane consiste à mettre en contact les deux phases (organique et aqueuse) à travers une membrane microporeuse. Cette dernière peut être hydrophobe ou hydrophile. Dans le cas où le support

membranaire est hydrophobe, la mouillabilité du support se fait instantanément par la phase organique et passe à travers les pores vers la phase aqueuse [3].

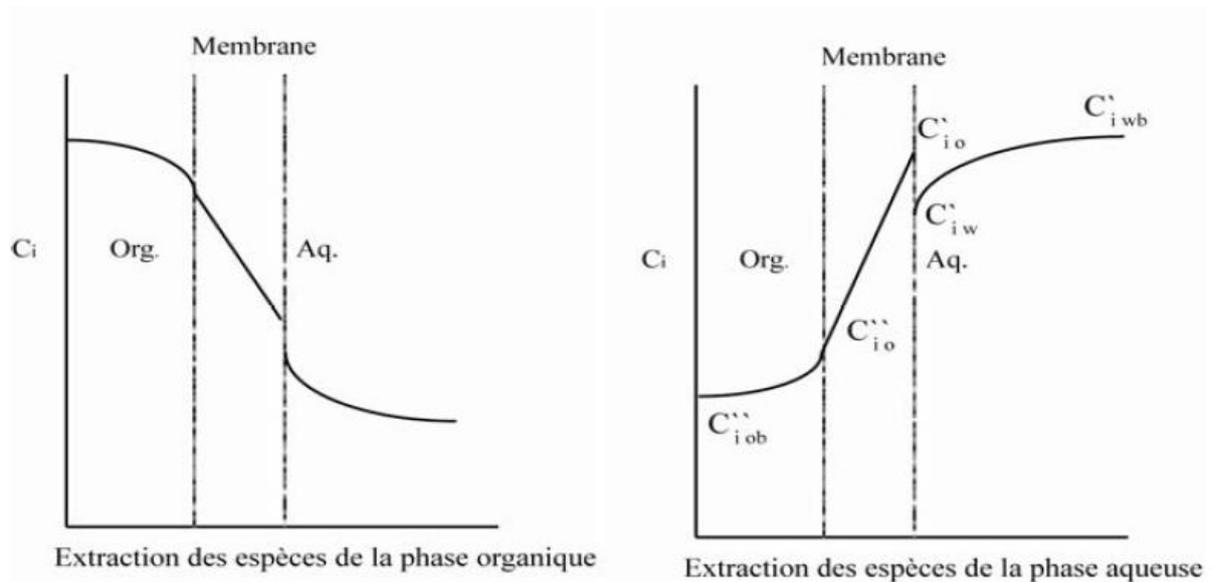


Figure II.7. Profil de concentration dans les contacteurs à membrane hydrophobe [3]

I.8.2. Transfert de matière dans les contacteurs à membrane hydrophobes

Dans les cas des membranes microporeuses hydrophobiques, le profil de concentrations de soluté (i) extrait à partir d'une phase aqueuse est représenté sur la figure II.7. Les hypothèses suivantes sont émises :

1. l'état stationnaire de transfert de matière est établi à travers l'interface des phases;
2. l'interface phase aqueuse-phase organique est de côté de la phase aqueuse ;
3. uniformité de diamètre des pores et de la mouillabilité du support;
4. effet négligeable de la déformation de l'interface phase aqueuse-phase organique sur le coefficient de distribution, la vitesse de transfert et la surface de l'interface ;
5. absence de la réaction chimique ;
6. le transport de soluté dans la phase aqueuse ou la phase organique obéit aux lois de transport à travers la couche de Nerst;
7. le coefficient de transfert k_{imo} est calculé à base de toute la surface de la membrane (partie poreuse et dense de la membrane) ;
8. absence de transport dans les parties non poreuses de la membrane ;
9. la résistance des couches de diffusion des phases aqueuses et organiques est combinée avec celle de la membrane ;
10. le coefficient de distribution m_i est constant et les deux liquides sont immiscibles [3].

Autres que les membranes hydrophobes, des membranes hydrophiles peuvent être utilisées, où les pores sont mouillés par la phase aqueuse [3].

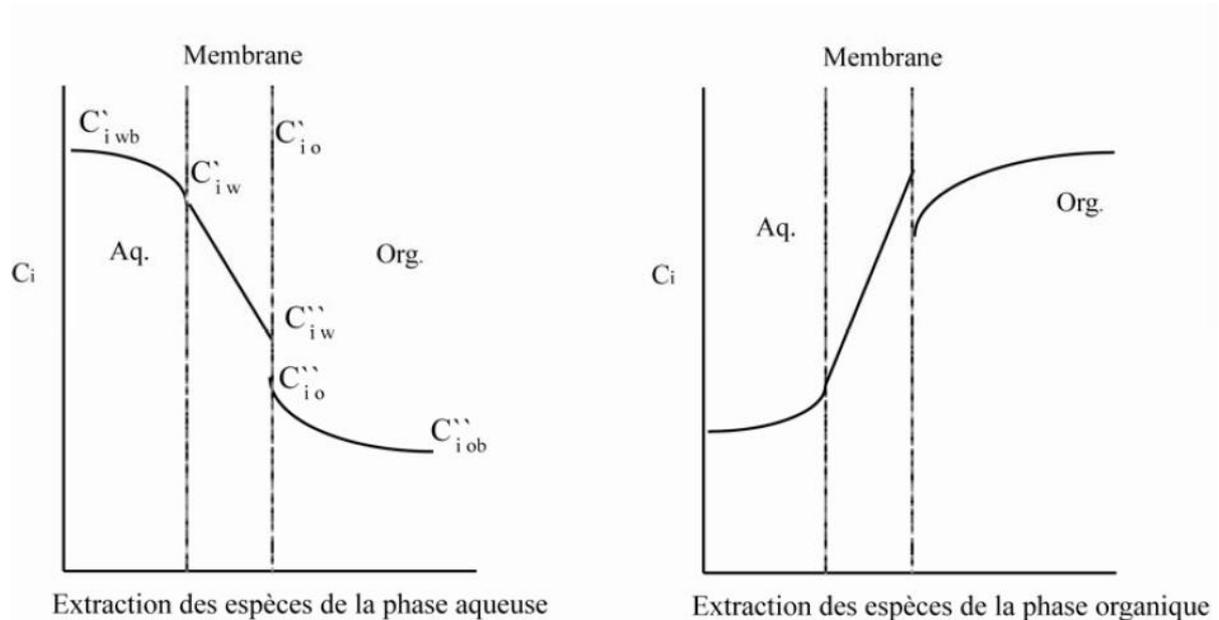


Figure II.8 : Profil de concentration dans les contacteurs à membrane hydrophile [3]

Dans le cas des membranes hydrophiles avec la phase aqueuse dans les pores (Figure II.8), les hypothèses émises de 1 à 10 pour les membranes hydrophobes restent valables à l'exception de 2 et 7 doivent être changées tenant compte de la mouillabilité du support par la phase aqueuse [3].

I.8.3. Principe de l'extraction liquide-liquide à base des membranes

Le principe de la technique est identique à celui de l'extraction liquide-liquide et présente la spécificité d'une interface stabilisée dans les pores d'une membrane. La membrane a uniquement un rôle de support permettant la stabilisation de l'interface et n'apporte pas de sélectivité. Les pores de la membrane sont remplis par l'une des deux phases (dite phase mouillante) en fonction de l'affinité entre le matériau et le liquide (Figure II.3). Afin d'éviter le passage de la phase mouillante au travers de la membrane et par conséquent l'apparition d'une émulsion dans l'autre phase, une légère surpression est appliquée côté liquide non mouillant afin de stabiliser l'interface. Les contacteurs membranaires sont particulièrement adaptés aux systèmes qui ont tendance à former des émulsions stables. Il s'agit d'un avantage considérable puisque aucune étape supplémentaire de séparation des phases, par décantation ou centrifugation, n'est nécessaire [4].

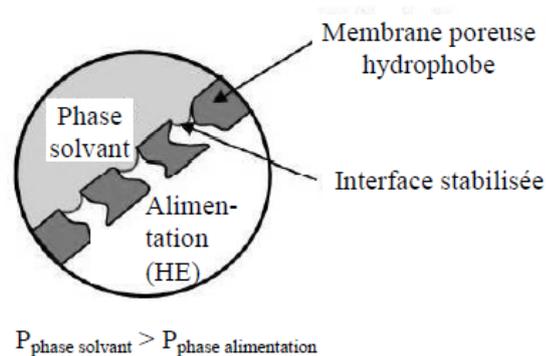


Figure II.9 : Schéma de principe de l'extraction liquide-liquide à membrane [5,6]

II.9. Cas des contacteurs membranaires gaz-liquide

L'utilisation de contacteurs membranaires gaz-liquide permet de combiner les avantages de l'absorption chimique et de la membrane. Cette dernière assure entre autre une facilité de mise en œuvre et une compacité de l'installation [13].

Les contacteurs membranaires gaz-liquide représentent une technologie hybride combinant les avantages de l'absorption avec réaction chimique et des techniques membranaires comme la compacité et la simplicité d'utilisation [14].

- **Principe**

Dans un contacteur membranaire gaz-liquide, la membrane fonctionne comme une barrière entre la phase gazeuse et la phase liquide permettant ainsi une séparation physique : il n'y a pas de mélange des fluides qui peuvent donc être contrôlés de manière indépendante. Par ailleurs, une séparation de gaz peut avoir lieu car un (ou plusieurs) composé(s) de la phase gazeuse sont susceptibles de passer d'un fluide à l'autre sous l'effet d'un gradient de pression partielle à travers une aire interfaciale bien précise. Les membranes polymères microporeuses (dont les pores sont remplis de gaz) sont souvent employées car cette structure permet d'obtenir des flux de transfert de matière très importants. Néanmoins un contrôle précis des pressions est nécessaire pour maintenir une interface gaz/liquide stable à l'entrée des pores côté liquide (voir figureII.10) [14,15].

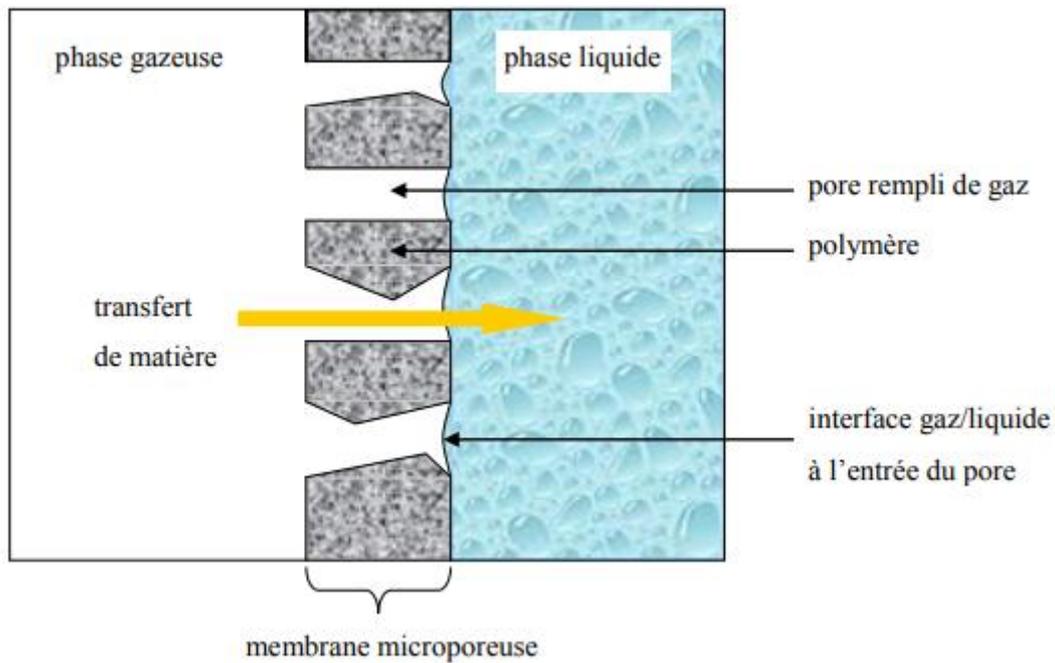


Figure II.10 : Illustration du transfert de matière dans un contacteur gaz-liquide à membrane microporeuse [1,14]

Dans la plupart des opérations gaz-liquide, l'utilisation des contacteurs membranaires ne nécessite pas que la membrane soit sélective. En effet, cette sélectivité est apportée par le solvant chimique (similaire à celui employé dans les colonnes d'absorption) circulant d'un côté de la membrane et ayant une forte affinité avec la molécule à extraire de la phase gazeuse. La membrane, quant à elle, assure le rôle de promoteur d'interface tout en maintenant les deux phases physiquement séparée.

Un contacteur membranaire peut être constitué simplement par un assemblage de membranes planes ou bien par des fibres creuses ; du point de vue procédé, ce second cas est de loin le plus favorable car il permet de démultiplier la surface d'échange entre les deux phases. Les schémas de la figure II.11 illustrent ces deux types de configurations [14].

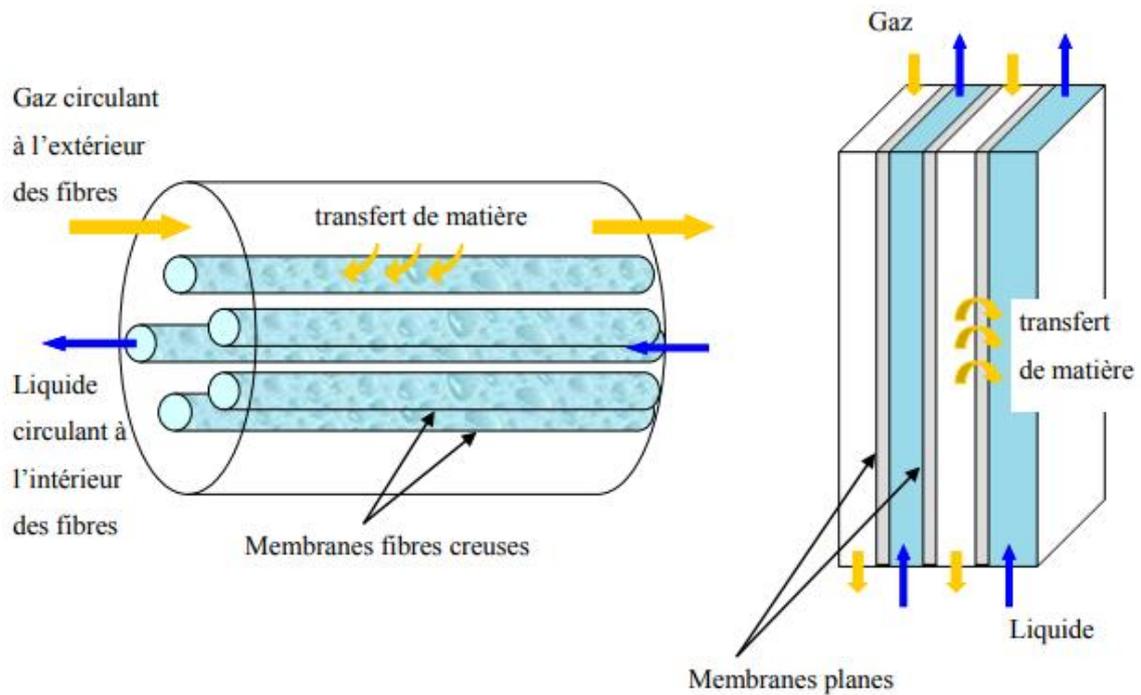


Figure II.11 : Schémas de contacteurs membranaires gaz-liquide à fibres creuses (à gauche) et à membranes planes (à droite) [14]

Les principaux critères de sélection d'une membrane pour la réalisation de contacteurs membranaires gaz-liquide sont présentés à la figure II.12.

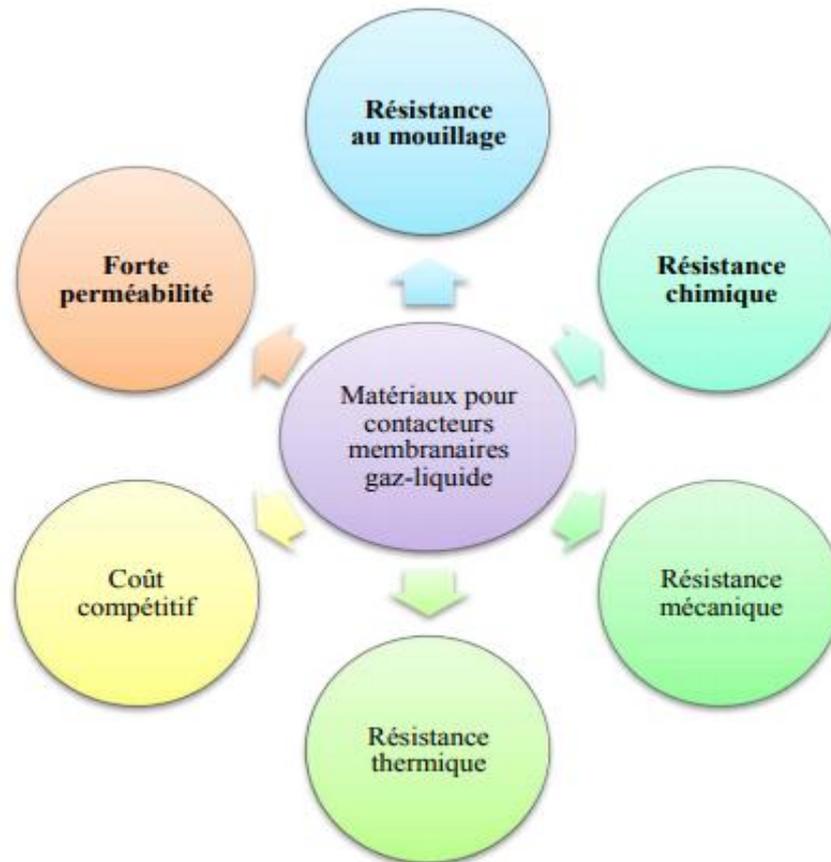


Figure II.12 : Récapitulatif des critères de sélection d'une membrane pour la réalisation de contacteurs membranaires gaz-liquide [14]

II.10. Cas des contacteurs membranaire gaz-gaz

II.10.1. Les mécanismes de transport de gaz à travers des membranes

Les types de membranes les plus communs utilisés présentement dans l'absorption de gaz sont encore les matériaux polymères denses où le transport prend place selon un mécanisme de solution-diffusion dont le flux est basé sur la loi de Fick (équation II.2). Pour les membranes microporeuses (inorganiques ou hybrides), les mécanismes de transport peuvent être conformes à l'un des mécanismes suivants ou à leur combinaison : la solution-diffusion, la diffusion de Knudsen, ou le tamisage moléculaire tel que schématisé dans la figure II.13. La taille moyenne des pores et leur distribution sont importantes puisqu'ils permettent de prédire le mécanisme de transport qui prévaut dans la séparation d'un mélange de gaz donné dans un matériau défini tout en tenant compte des conditions opératoires du processus.

La loi de Fick permet de calculer le flux de matière à travers une surface perpendiculaire à la direction de l'écoulement [1]:

$$J_i = D_{ij} \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (\text{II.2})$$

où J_i est le flux du composant i en ($\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})$)

D_{ij} est le coefficient de diffusion (m^2/s)

$\frac{\partial c_i}{\partial x}$ est le gradient de concentration pour la composante i sur la longueur x en ($\text{mol}/(\text{m}^3\text{m})$).

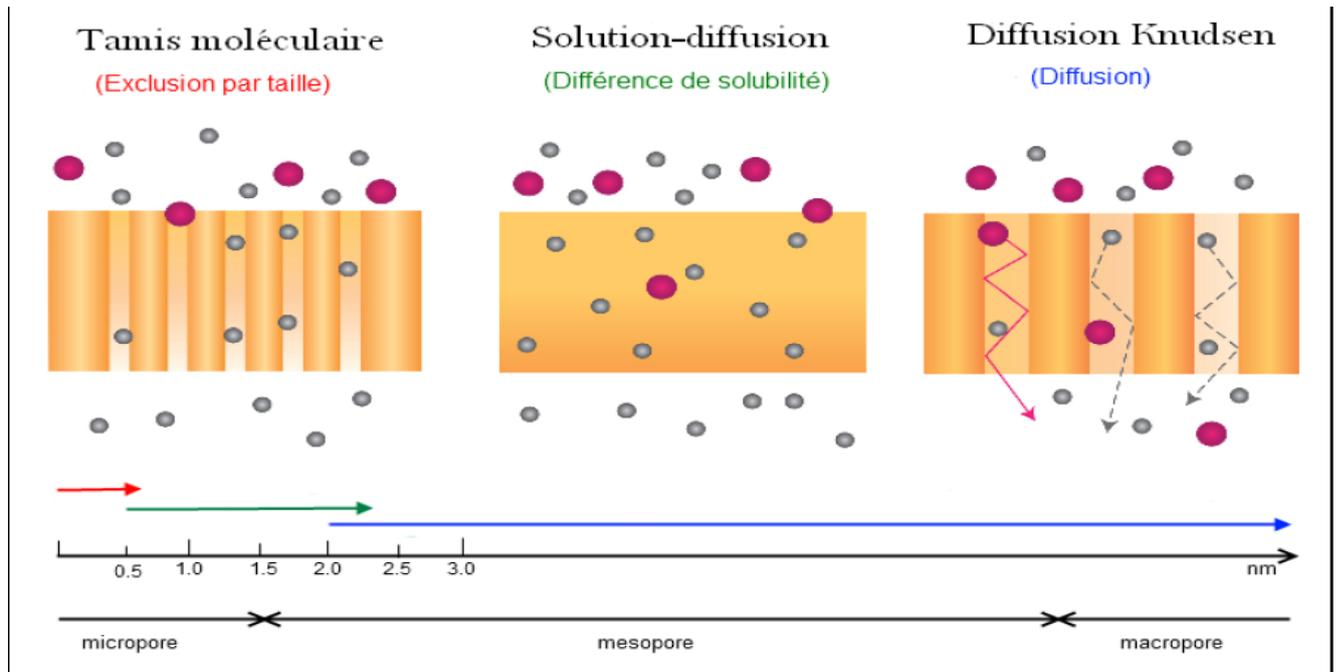


Figure II.13 : Illustration des divers types de diffusion à travers des membranes poreuses [1]

II.11. Le transfert de matière dans des contacteurs membranaires à fibres creuses

Le transfert de matière dans un contacteur gaz-liquide prend successivement place dans trois compartiments différents, à savoir : la fibre, à travers la paroi membranaire et la calandre. Le transport du constituant A d'une phase gazeuse vers une phase liquide, et vice versa, implique un équilibre gaz-liquide et les résistances au transfert de matière peuvent être calculées par le biais des coefficients de transfert de masse. On rapporte les bilans massiques à travers la membrane. L'analyse présentée ci-après est générale et peut être étendue à toutes les applications de contacteurs membranaires où un gaz et un liquide sont impliqués, tels que La purification de flux gazeux, l'ozonation de l'eau, la désoxygénation de l'eau et autres procédés similaires [1].

II.11.1. Le modèle des résistances en séries

Comme déjà expliqué plus haut, les deux membranes microporeuses hydrophobe et hydrophile peuvent être utilisées pour mettre en contact un gaz avec un liquide. Des membranes composites (microporeux -dense ou hydrophobe - hydrophile) peuvent également être utilisées à cette fin [1].

La figure II.14 montre les profils de concentration qui sont formés, en raison de la résistance au transfert de matière, lorsqu'un constituant A est transféré de la phase gazeuse à la phase liquide au travers d'une membrane hydrophobe de forme cylindrique. Si le constituant A est transféré de la phase gazeuse vers la phase liquide, le profil de concentration est celui représenté à la figure II.14 [1].

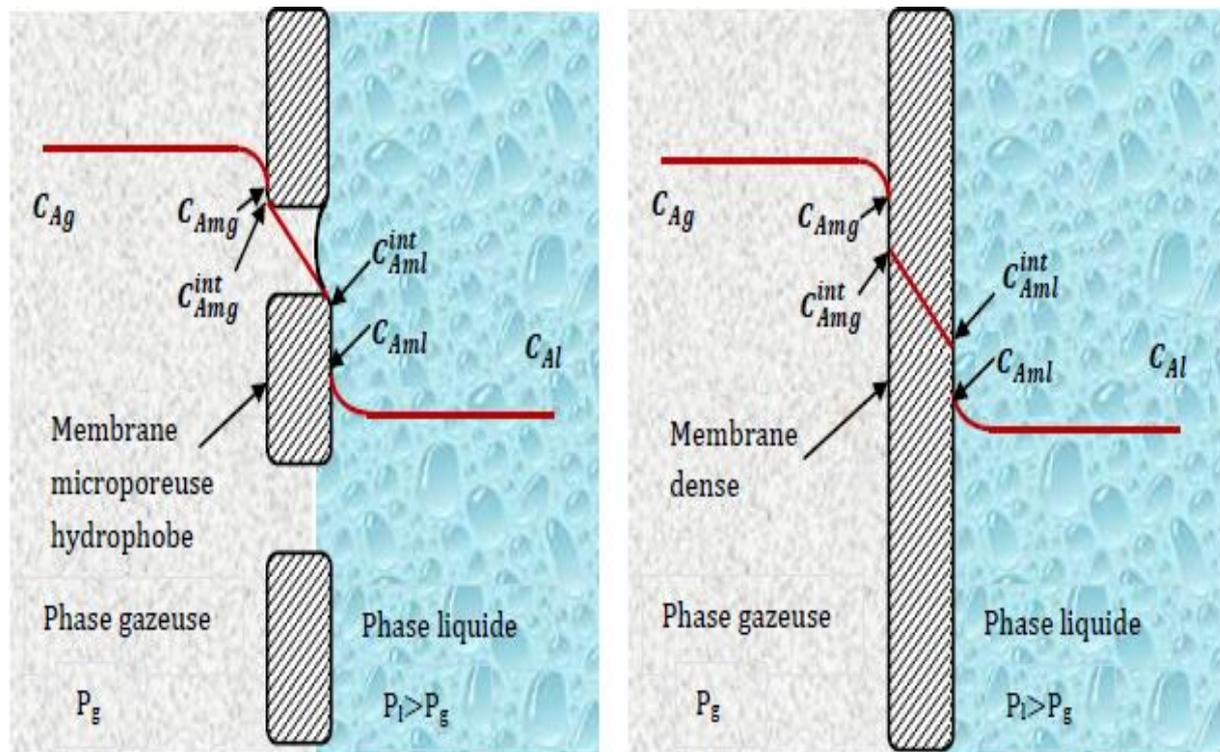


Figure II.14 : Illustration des profils de concentration dans une membrane poreuse (gauche) et dans une membrane dense (droite) [1].

Les résistances au transfert de matière dans les deux cas sont celles créées par les couches limites dans les deux phases et la membrane et peuvent être évaluées, comme dans la figure II.14, d'une manière analogue aux résistances électriques [1].

$$J_A = k_{Ag} (C_{Ag} - C_{Amg}) = k_{Am} (C_{Amg}^{int} - C_{Aml}^{int}) = k_{Al} (C_{Aml} - C_{Al}) \quad (II.3)$$

Où J_A est le flux molaire de transfert de matière du composé A [mol/s]

C_{Ag} est la concentration du soluté A dans la phase gazeuse [mol/m³]

C_{Amg} est la concentration du soluté A à l'interface gaz-membrane côté gaz [mol/m³]

C_{Amg}^{int} est la concentration du soluté A à l'interface gaz-membrane côté membrane [mol/m³]

C_{Aml}^{int} est la concentration du soluté A à l'interface membrane-liquide côté membrane [mol/m³]

C_{Aml} est la concentration du soluté A à l'interface membrane-liquide côté liquide [mol/m³]

C_{Al} est la concentration du soluté A dans la phase liquide [mol/m³]

Il est possible de relier les concentrations aux interfaces en supposant la présence d'un équilibre thermodynamique. On appliquera la loi de Henry pour représenter l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase liquide et on utilisera le coefficient de solubilité à l'interface gaz-membrane dans le cas d'un matériau dense. Si le matériau est poreux et non mouillé, on supposera que l'aire d'échange est égale à l'aire géométrique et comme les pores sont remplis de gaz, il n'y a pas de discontinuité à l'interface gaz-membrane. Les conditions aux interfaces sont récapitulées au tableau II.2 [14].

Tableau II.01 : Relations entre concentrations aux interfaces gaz-membrane et membrane-liquide [1,14].

Interface gaz-membrane		Interface membrane-liquide	
Membrane poreuse	Membrane dense	Membrane poreuse	Membrane dense
$C_{Amg} = C_{Amg}^{int}$	$C_{Amg} = C_{Amg}^{int} / SRT$	$C_{Aml} = \frac{RT}{H} C_{Aml}^{int}$	$C_{Aml} = C_{Aml}^{int} / SH$

Où S représente le coefficient de solubilité [mol/m³ Pa]

H représente le coefficient d'Henry [$\text{Pa m}^3 / \text{mol}$]

R représente la constante des gaz parfaits [J/mol K]

T représente la température [K]

II.11.2. Expression du coefficient global de transfert de matière

On peut écrire une expression générale du flux transféré en régime permanent :

$$J = K \Delta C \quad (\text{II. 4})$$

Avec

J : flux molaire transféré [$\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$]

K : coefficient global de transfert de matière [m/s]

ΔC : différence de concentration de part et d'autre de la membrane [mol/m^3]

Le coefficient global de transfert de matière K peut être déterminé en calculant les coefficients individuels de transfert de matière qui le compose, en utilisant le modèle des résistances en série. On peut ainsi écrire en géométrie cylindrique [14] :

- si on prend comme référence la phase liquide circulant à l'extérieur des fibres

$$\frac{1}{K_L} = \frac{d_e}{d_i} \frac{1}{H_{\text{adim}} k_g} + \frac{d_e}{d_{\text{lm}}} \frac{1}{H_{\text{adim}} k_m} + \frac{1}{k_l} \quad (\text{II.5})$$

- si on prend comme référence la phase gazeuse circulant à l'intérieur des fibres

$$\frac{1}{K_G} = \frac{d_e}{d_i} \frac{1}{k_g} + \frac{d_e}{d_{\text{lm}}} \frac{1}{k_m} + \frac{H_{\text{adim}}}{k_l} \quad (\text{II.6})$$

Avec :

K_L : coefficient de transfert de matière global par rapport à la phase liquide [m/s]

K_G : coefficient de transfert de matière global par rapport à la phase gazeuse [m/s]

k_g : coefficient de transfert de matière dans le gaz [m/s]

k_m : coefficient de transfert de matière dans la membrane [m/s]

k_l : coefficient de transfert de matière dans le liquide [m/s] ($k_l = k_l^0$ dans le cas d'une absorption sans réaction chimique)

d_e : diamètre externe de la fibre [m]

d_i : diamètre interne de la fibre [m]

d_{lm} : diamètre moyen logarithmique de la fibre [m] calculé de la manière suivante :

$$d_{lm} = \frac{(d_e - d_i)}{\ln\left(\frac{d_e}{d_i}\right)} \quad (\text{II.7})$$

H_{adim} : constante de Henry adimensionnelle définie par :

$$H_{\text{adim}} = \frac{H}{RT} \quad (\text{II.8})$$

- **Le coefficient de transfert de matière dans la fibre**

Le coefficient de transfert de matière dans la fibre k_{Af} peut être déterminé par la corrélation suggérée par Kreulen et collaborateurs [1] et qui est valide sur une très large plage de nombre de Graetz. :

$$\text{Sh}_{Af} = \frac{k_{Af} d_i}{D_{Af}} = [3.67^3 + 1.62^3 \text{Gr}_{AF}]^{0.33} \quad (\text{II.9})$$

Sh : Nombre adimensionnel de Sherwood

Gr : Nombre adimensionnel de Graetz

II.11.3. Transfert de matière dans la membrane

La résistance au transfert de matière dans une membrane microporeuse k_{Am} , qui est principalement due à la structure de la membrane et à la présence d'un film stagnant dans les pores, est généralement décrite par la loi de Fick et exprimée par [1] :

$$\frac{1}{K_{Am}} = \frac{\delta\tau}{\varepsilon D_{Am}} = \frac{\delta\tau}{\varepsilon} \left(\frac{1}{D_{Af}} + \frac{1}{D_A} \right) \quad (\text{II.10})$$

La tortuosité est liée à la porosité par la relation suivante [1]

$$\tau = \frac{(2-\varepsilon)^2}{\varepsilon} \quad (\text{II.11})$$

Avec :

D_{Am} est le coefficient de diffusion effectif de la membrane dont les pores sont remplis de gaz et qui est une combinaison de la diffusion en continu D_{Af} qui est déterminée par les différentes interactions entre les molécules et la diffusion de Knudsen D_{AK} qui prend en compte les interactions entre les molécules au sein de la paroi du pore.

❖ Calcul de k_m [m/s] pour une membrane poreuse dont les pores sont remplis de gaz (condition de non mouillage) :

Il est couramment admis que le coefficient de transfert de matière dans une membrane poreuse non mouillée s'écrit [14] :

$$k_m = \frac{D_g \varepsilon}{\tau e} \quad (\text{II.12})$$

Avec

D_g : coefficient de diffusion du composé transféré dans le gaz [m^2/s]

ε : porosité de la membrane

τ : tortuosité de la membrane

e : épaisseur de la membrane [m]

❖ Calcul de k_m [m/s] pour une membrane dense

Le coefficient de transfert de matière dans une membrane dense peut s'exprimer de la manière suivante :

$$k_m = \frac{D_{\text{effm}}}{e} \quad (\text{II.13})$$

Avec :

D_{effm} : coefficient de diffusion effectif dans la membrane [m^2/s]

e : épaisseur de la membrane [m]

Pour déterminer D_{effm} , il est nécessaire d'écrire le flux molaire J en $\text{mol}/(\text{m}^2.\text{s})$: par la loi de Fick .

II.12. Extraction des métaux lourds par les contacteurs membranaire à extraction liquide-liquide

Introduction

Dans cette partie de notre travail, nous allons présenter les différents résultats obtenus dans les différentes expériences de transport des ions métalliques(zinc, cuivre et cadmium, chrome, arsenic ...) à travers des différents types de techniques membranaires en utilisant des extractants qui peut être défini comme étant un agent d'extraction appelé aussi complexant, responsable du transport et de la séparation des ions qui peut être neutre, acide ou basique. De nos jours, les contacteurs membranaires prennent de plus en plus d'importance dans la recherche pour remédier aux problèmes rencontrés dans l'extraction liquide-liquide. En littérature, plusieurs systèmes sont développés pour améliorer l'extraction de ces systèmes ainsi que leur durée de vie.

Semghouni et col. [16] ont réalisé l'extraction du Cr(VI) par l'Aliquat-336 dans un module à plusieurs plaque parallèles où 98% de Cr(VI) a été extraite différents paramètre ont été utilisé à savoir la pression transmembranaire, le nombre de plaque, la concentration du Cr(VI) et le volume de chambre. L'optimisation des paramètres par le plan d'expériences a révélé que la concentration d'Aliquat-336 et le paramètre le plus important. D'autres systèmes à savoir les membranes fibres creuses ont été également utilisées. En effet, Galan et col. [17] ont étudié la stabilité de l'extraction de Cr(VI) par les contacteurs à membranes fibres creuses hydrophobiques (Liqui-Cell polypropylène X-30) et Aliquat-336 comme extractant. Ils ont conclu que le système est très stable et efficace à 40°C pour plus de 700 heures. Dans une autre étude [18], ils ont comparé les différentes technologies d'échange d'ions pour la récupération de Cr(VI) telles que l'extraction par solvant sans dispersion de phase, les résines échangeuse d'ions et la pertraction à émulsion. Ils ont observé que ces trois technologies permettent une réduction considérable de Cr(VI) dans les effluents ainsi que sa concentration dans la phase réceptrice. La combinaison entre les résines échangeuses d'ions et la pertraction à émulsion assure des facteurs d'enrichissement et de séparation élevés. Hossain et col. [19] ont étudié l'extraction et la réextraction simultanée de Cr(VI) par les contacteurs à membranes fibres creuses hydrophobes (Polypropylène Celgard X-30). Ils ont observé que le système d'extraction est efficace à pH=11 et un débit de 7 l/h. Par contre, la régénération de la phase organique est meilleure à pH=4 avec une solution de NaCl à 0,4 M. Dans une autre étude, Alguacil et col. [20] ont proposé le transport de Cr(VI) par la pertraction utilisant une amine tertiaire Hostarex A327. BEY et col [21] ont rapporté l'extraction du Cr(VI) par les membranes asymétriques hydrophiles à base de polyéther éther cétone modifié (PEEK-WC)

dont l'extraction dépasse les 98%. Afin d'améliorer la cinétique d'extraction, l'augmentation de la température à 40 °C était favorable à l'extraction.

Autre que le chrome (VI), d'autres ions métalliques ont été étudiés à savoir l'arsenic. Bey et col [22] ont réalisé l'extraction de l'As(V) par les contacteurs membranaires à extraction liquide – liquide à base des membranes fibres creuses asymétriques de PVDF. Ils ont rapporté qu'à faible vitesse de la phase aqueuse (0,48 ml/min) et de la phase organique (1,47ml/min), le système montre une grande stabilité traduite par l'absence de dispersion d'une phase dans une autre. Par ailleurs, l'extraction de l'As(V) a été affectée par certains paramètres tels que le pH de la phase source et l'épaisseur de la membrane. En effet, l'extraction est meilleure à pH neutre et à faible épaisseur de la membrane. Il est à noter aussi que le système a présenté des taux d'extraction élevé pour toutes les concentrations en As(V) étudiées. Ces taux d'extraction peuvent être améliorés par l'extraction et la réextraction simultanée de l'As(V).

Sabba et col [23] ont réalisé extraction du plomb (II) par des membranes polymères à inclusion en utilisant l'Aliquat 336 d'où une très bonne élimination du plomb à été réalisée de pourcentages d'extraction varier entre 80 à 94 %. Différents paramètres ont été étudié à savoir ces influences sur l'extraction de plomb: le temps d'agitation, la nature de l'eau, la concentration de l'extractant Aliquat 336, pH de solution. Ils ont montré que la bonne extraction se fait avec un temps d'agitation de 8min et une vitesse d'agitation 2400 tours par minutes et que la concentration en extractant est relativement faible 10^{-5} - 10^{-3} M.

Jean et col. [24] ont réalisé l'extraction du Cd (II), Hg (II) et Cr (III) à partir de milieu acide par iOMim D2EHP (isooctylméthylimidazolium bis-2-éthylhexylphosphate), ce dernier est synthétisé sous micro-ondes caractérisé par sa masse volumique et sa viscosité et sa stabilité thermique en utilisant les membranes liquides supportés (MLS) où les ions Hg(II) sont réduit à 32% et celle des ions cd(II) est de 26% et Cr est de 58%. C'est ce qui confirment que les ions métallique dans un mélange en compétition d'où l'ordre d'extraction était donc : Cd (II) > Hg (II) > Cr (III). Le transport des ions a été étudié dans différents conditions de fonctions à savoir la concentration et le pH et la quantité du support dans le SLM et la température.

Sahi et col. [25] ont réalisé l'extraction Cr(VI) par l'Aliquat 336 et 2-NPOE comme plastifiant en utilisant des membranes polymères à inclusion (MPI) à base de triacétate de cellulose (TAC) et de Chlorure de Polyvinyle (PVC) où 90% de Cr(VI) à été extraite avec les deux types des membranes étudié. Différents paramètres ont été étudié à savoir la concentration du transporteur dans la membrane, profils des concentrations en fonction du

temps, la nature du plastifiant, pH de la phase source. Ils ont montré que PVC semble donner de MPI légèrement plus efficaces pour le transport du Cr(VI) en comparant la perméabilité de deux types des membranes.

Koumarianou et col. [26] ont réalisé l'extraction de $^{177}\text{Lu(III)}$ par l'acide di- (2-éthylhexyl) phosphorique (DEHPA) en utilisant des membranes liquide supportée d'où plus 99% de $^{177}\text{Lu(III)}$ est extraite. Différent paramètre été étudié ont une influence sur l'extraction : les influences de la concentration des porteurs et le débit et le ph du donneur lors de l'extraction de $^{177}\text{Lu(III)}$.

Fouad et col. [27] ont effectué l'extraction de Zinc par L'acide di (2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA) en utilisant des membranes liquides en émulsion(ELM) où une bonne extraction du Zinc à été monté. Divers paramètres ont une influences sur l'extraction du zinc on cite: des paramètres hydrodynamiques et chimiques tels que la variation du pH de l'alimentation, concentration de Zinc dans aliments, la variation de la concentration de D2EHPA, la variation des rapports volumiques alimentation et émulsion ont été étudié. Il a était montré dans cette étude que l'extraction à fibre creuse semble d'offrir des avantages significatifs par rapport aux contacteurs liquide-liquide conventionnels dans cette séparation car les fuites d'émulsion et le gonflement sont pratiquement éliminés même lors du traitement.

Tableau II.2 : Tableau récapitulatif de l'extraction des ions métalliques par les contacteurs membranaire à extraction liquide-liquide

Ions Métalliques	Système		Membranes	Rendement %	Références
	Qorg	Qaq			
C(VI)	Aliquat(336)	[C(VI)]=10 ppm Q ₀ =0.28ml/s pH=4.5	Module à plusieurs plaques	98	[16]
Plomb(III)	Aliquat(336)	$2.10^{-6} \leq \text{Pb(III)} \leq 30.10^{-6}$ $1 \leq \text{pH} \leq 2$	Membrane polymère	94	[23]
Cd(II) Hg (II) Cr(II)	iOMim D2EHP	pH=3	Membrane liquide supporté	74 68 42	[24]
Cr(VI)	Aliquat(336)	pH=1.2	Membrane polymère à inclusion	90	[25]
¹⁷⁷ Lu (III)	DEHPA	$5 \leq \text{pH} \leq 5.5$ [¹⁷⁷ Lu (III)]=2mol/m ³	Membrane liquide supporté	98	[26]
Zinc	D2EHPA	Q ₀ =200ml/min [Zn]=100ppm	Membranes liquides en émulsion	90	[27]

II.13. Application des contacteurs membranaires dans l'industrie

Les contacteurs à membrane sont intéressants, et cela dans plusieurs domaines tels que [28]:

a. En industrie chimique

Pour la séparation et la récupération des différents composés organiques ou minéraux tels que:

- ❖ Séparation et extraction des dérivés aromatiques ;
- ❖ Récupération du phénol ;
- ❖ Transport des peptides ;
- ❖ Séparation du fructose à partir d'un mélange de sucre;
- ❖ Transport et extraction des sucres;
- ❖ Transport des colorants textiles à partir des huiles végétales;
- ❖ Séparation d'énantiomères d'acides aminés;
- ❖ Séparation du lignosulfonate (sous-produit issu de la production de pâte de bois);
- ❖ Dessalement de l'eau de mer

b. Traitement des eaux

Ces dernières années, les contacteurs membranaires ont suscités un intérêt dans le domaine de traitement des eaux polluées par les métaux lourds dans différents effluents industriels [28] :

- ❖ L'industrie nucléaire pour la séparation et/ou la concentration d'éléments radioactifs.
- ❖ La récupération des traces d'éléments précieux.
- ❖ L'extraction des métaux toxiques à partir des eaux usées industrielles.

c. Séparation des gaz

- ❖ Séparation du biohydrogène à partir de mélange de gaz ;
- ❖ Séparation du CO₂ et du méthane ;
- ❖ En industrie pétrochimique pour la séparation d'un mélange propylène/propane.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] N.Boucif, Modélisation et simulation de contacteurs membranaires pour les procédés d'absorption de gaz acides par solvant chimique, thèse de doctorat, Université De Lorraine, 2012.
- [2] A. Criscuoli. Membrane Operations. Innovative Separations and Transformations. Basics in Membrane Contactors (Part 3, chapter 20). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany (2009).
- [3] S. Bey, Préparation et caractérisation des membranes polymériques modifiées. Etude et application. Thèse doctorat. Université A. Mira-Bejaia. 2011
- [4] Kamallesh k. Sirkar. Advanced Membrane Technology and Applications. Membrane Contactors (Chapter 26). John Wiley, Hoboken New Jersey. 2008.
- [5] Aurélie Dupuy, Stabilisation de l'interface liquide-liquide dans un contacteur membranaire: Application à l'extraction sélective de terpènes oxygénés d'huile essentielle d'agrumes. Thèse de doctorat, AgroParisTech, 2010.
- [6] S.Benhamla, S.Benlatreche, extraction des ions du chrome (VI) par les contacteurs membranaires à extraction liquide-liquide, mémoire de master, Université A. Mira – Bejaia 2017
- [7] Maïte Michaud. Contacteur membranaire innovant pour la cristallisation : application aux systèmes de type diffusion / réaction, thèse de doctorat, Université de Lyon, France, 2019.
- [8] A. Kadous; Extraction de l'ion Uranyle par procédés d'extractions Solide- Liquide & membrane liquide supportée, thèse de doctorat, Université Abou Bekr Belkaid – Tlemcen 2011.
- [9] R. Kieffer. Contacteurs à Membrane pour la Précipitation du BaSO₄ : simulations numériques et résultats expérimentaux. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, 2008.
- [10] G. Mauviel, J. Berthiaud, C. Vallières, D. Roizard, and E. Favre. Dense membrane permeation: From the limitations of the permeability concept back to the solution-diffusion model. *Journal of Membrane Science*, 266 (2005), 62–67.
- [11] S. Loeb, S. Sourirajan Sea Water Demineralization by Means of an Osmotic Membrane. *In Saline Water Conversion-II*, ACS Publications, 38 (1962) 117–132.
- [12] Z. Qi and Cussler E. L, "Microporous Hollow Fibers for Gas Absorption II. Mass Transfer Across the Membrane. *Journal of Membrane Science*, 23 (1985) 333-345.

- [13] E.CHABANON, Contacteurs à membranes composites et contacteurs microporeux pour procédés gaz-liquide intensifiés de captage du CO₂ en post combustion: Expérimentation et Modélisation, Thèse de doctorat, paris, 2011
- [14] Phuc Tien Nguyen. Contacteurs à membranes denses pour les procédés d'absorption gaz-liquide intensifiés : application à la capture du CO₂ en post combustion. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine, France, 2011.
- [15] Phuc Tien NGUYEN, Contacteurs à membranes denses pour les procédés d'absorption gaz-liquide intensifiés: application à la capture du CO₂ en post combustion, Thèse de doctorat, paris, 2018
- [16] H. Semghouni, S.Bey, A. Figoli, A.Criscuoli, M. Benamor, E. Drioli, Chromium (VI) removal by Aliquat-336 in a novel multiframe flat sheet membrane contactor, Contents lists available at ScienceDirect, Chemical Engineering & Processing: Process Intensification,147(2020) 107-769.
- [17] B. Galan, M. Calzada, I. Ortiz. Recycling of Cr(VI) by membrane solvent extraction : Long term performance with the mathematical model. ChemicalEngineering Journal 124 (2006) 71–79
- [18] B. Galan, D. Castaneda, I. Ortiz. Removal and recovery of Cr(VI) from polluted ground Waters : A comparative study of ion-exchange technologies. Water Research 39 (2005) 4317-4324
- [19] Md. M. Hossain, T. Ru. Hollow-Fibre Membrane Technology for Removal and Recovery of Chromium from Waste Waters. Integrated Concepts in Water Recycling (2005) 289-298.
- [20] F. J. Alguacil, M. Alonso, F. Lopez, A. Lopez-Delgado. Uphillpermeation of Cr(VI) using Hostarex A327 as ionophore by membrane-solvent extraction processing. Chemosphere 72 (2008) 684–689
- [21] S. Bey, A. Criscuoli, A. Figoli, A. Leopold, S. Simone, M. Benamor, E. Drioli. Hydrophilic PEEK-WC fibre membrane contactors for chromium (VI) removal. Desalination 183 (2011) 16-24
- [22] S.Bey, Alessandra Criscuoli, Alberto Figoli, Agnieszka Leopold, Silvia Simone, Mohammed Benamor, Enrico Drioli. Removal of As(V) by PVDF hollow fibers membrane contactors using Aliquat-336 as extractant. Desalination 264 (2010) 193–200

- [23] N. Sabba, O. Arous, D. Eddine Akretche , Extraction du plomb (II) par des membranes polymères à inclusion en utilisant l'Aliquat 336 comme transporteur, *Revue des sciences de l'eau* ,*Journal of Water Science*, 26 (2013),107–117.
- [24] E. Jean, D. Villemin, M. Hlaibi, Laurent Lebrun . Heavy metal ions extraction using new supported liquid membranes containing ionic liquid as carrier, *Separation and Purification Technology*, Elsevier, 201(2018), 1-9
- [25] O. Kebiche senhqdji, S.Sahi, N.Kahloul, S.Tingry, M.Benamour, P.Seta, Extraction du Cr(VI) par les membranes polymères à inclusion, *Sciences & Technologie*, 27 (2008), 43 -50
- [26] K. Kumric, T.Trtic-Petrovi, E. Koumarianou, S .Archimandritis , J. Comor, Supported liquid membrane extraction of $^{177}\text{Lu}(\text{III})$ with DEHPA and its application for purification of ^{177}Lu -DOTA-lanreotide, *Science Direct, Separation and Purification Technologie*, 51(2006) 310-317.
- [27] E.A. Fouad, H.-J. Bart, Emulsion liquid membrane extraction of zinc by a hollow-fiber contactor, *Science Direct, Journal of Membrane Science* 307 (2008), 156-168.
- [28] Z. Ykene, Transport facilité des cations Zn^{+2} et Cd^{+2} à travers une membrane liquide supportée (MLS) et une membrane polymère plastifiée(MPP), Thèse de Magister, Université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou, 2011.

CONCLUSION

Conclusion

Les techniques membranaires gagnent de plus en plus de place parmi les procédés de séparation et s'imposent comme des procédés propres et moins polluants. En effet, la mise en place des nouveaux procédés membranaires tels que l'extraction liquide-liquide à base des membranes (sans dispersion de phases) est une opportunité pour remédier aux difficultés rencontrées dans l'extraction liquide-liquide (utilisation de grandes quantités de solvant, pertes du solvant, formation des émulsions qui nécessite une étape supplémentaire de séparation, choix des phases immiscibles etc.). Ces techniques sont largement utilisées pour la récupération des métaux lourds à savoir le Chrome, le cadmium, l'arsenic, le plomb.... Et pour d'autres composés organiques tels que le gaz et les composés organiques volatiles (COV).

A l'échelle industrielle, leur utilisation reste tributaire du développement de nouvelles configurations appropriées avec chaque industrie (pharmaceutiques, minières, ...). Un grand travail attend les scientifiques pour la proposition des solutions durables pour ces nouveaux procédés.

Résumé

Afin de remédier aux difficultés rencontrées dans l'utilisation de l'extraction liquide-liquide tels que la formation des émulsions stables, utilisation de grandes quantités de solvant, pertes de solvant dans les rejets, les scientifiques essayent de proposer des procédés propres et économiques. Ces dernières décennies ont vu l'apparition de nouvelle technique d'extraction c'est l'extraction liquide-liquide à base des membranes qui utilise des membranes organiques ou inorganiques très sélectives pour la purification des solutions polluées et pour la séparation d'espèces chimiques .Le transfert de matière se fait d'une phase liquide vers une autre phase liquide (les deux phases sont séparées par une membrane) où la matrice polluée est un liquide. Ces techniques qui connaissent de nombreuses applications présentent l'avantage de réaliser une extraction en une seule étape et d'être particulièrement économes en eau et en réactifs. Ces contacteurs peuvent être liquide-liquide, gaz-liquide ou gaz-gaz.