

VALORISATION DES EFFLUENTS DE L'INDUSTRIE TEXTILE PAR INTEGRATION DU PROCEDE DE NANOFILTRATION

Nouha tahri¹, Emna Ellouze¹, Ghazza Masmodi¹, Amel jrad² and Raja Ben Amar¹
Corresponding author: Raja Ben Amar ; Email : raja.rekik@fss.rnu.tn

¹Laboratoire Sciences des Matériaux et Environnement, Faculté des Sciences de Sfax,
Route de Soukra Km 4, 3000 Sfax.

²Centre International de l'Environnement de Tunis (CITET), Bd du Leader Yassar Arafet, 1001 Tunis.

SUMMARY: The textile processing industries generate large volumes of waste water. In the case of the manufactories that produce cotton cloths using reactive dyes, it needs up to 150 L of water to dye 1 kg of cotton. The wastewater produced contains some suspended solids and dissolved substances such as dyes, salts and other auxiliary chemicals which lead to an organic as well as inorganic pollution.

The present work investigates the performance of Nanofiltration (NF) technology used in post treatment to coagulation-flocculation (CF) to process the total effluent streams (a mixture of all effluent sources resulting from the different dyeing process steps).

We first analyze the fluctuation in properties for the multiple effluent streams coming from the different cotton cloth treatment steps (dyeing, bleaching, washing ...). We then study the effects of operating conditions such as pressure and temperature on the permeate flux, retention rate of COD, color and salinity.

The combination between Microfiltration (MF) and Nanofiltration (NF) leads to a performance enhancement in filtration properties. The quality of the membrane-treated water was better than that obtained by Coagulation-flocculation/ Nanofiltration.

Key Words: textile industry, nanofiltration, decoloration, reutilisation reuse

I. INTRODUCTION

La gestion des ressources en eau conventionnelles et non conventionnelles, associée à la protection de l'environnement est devenue depuis longtemps un enjeu économique et politique majeur. En conséquence, le contexte environnemental et législatif devrait à l'avenir être un moteur important pour le développement de technologies adaptées au traitement de l'eau issue de différentes origines. Le développement de nouvelles technologies pour le traitement des eaux permettra de mieux produire et de moins polluer. En particulier, les techniques membranaires, utilisées seules ou combinées à d'autres procédés usuels de traitement des eaux, sont de plus en plus utilisées.

Les traitements physico-chimiques permettent aussi bien un bon abattement de la Demande Chimique en Oxygène (DCO) que de la matière colloïdale, cependant, leur utilisation ne permet pas d'abattre ni les bactéries et virus, ni les sels. De plus, le dosage des sels de fer et d'aluminium n'est pas toujours bien optimisé, ni maîtrisé. Il y a donc un risque de surcoût lié à une mauvaise utilisation, voire un risque environnemental [1-3]. Une combinaison d'un traitement biologique avec une oxydation chimique a donné également de bons résultats pour l'élimination de la couleur par le fait de la conversion des colorants non biodégradables en composés organiques biodégradables [4]. Relativement récentes, les techniques

membranaires n'ont réellement pris leur essor dans le monde industriel qu'au cours des années 70 et suscitent depuis d'importants efforts de recherche et de développement. Des combinaisons hybrides telles que la Coagulation-flocculation/Nanofiltration [5], le traitement biologique/ultrafiltration [6] ont aussi été envisagées pour le traitement des effluents textiles. Dans ce cadre, l'objectif de notre travail consiste en l'étude de l'amélioration des performances et l'optimisation d'une station existante de traitement des effluents textiles par coagulation-flocculation en vue d'un recyclage ou d'une réutilisation.

II. MATERIELS ET METHODES

2.1 Caractéristiques de l'effluent brut

Les effluents étudiés proviennent d'une usine traitant les pièces façonnées en coton situé à Ksar Hellal (Tunisie) produisant environ 800 m³/j d'effluent. L'assemblage des effluents générés par les ateliers de teinture, de délavage et par les autres opérations de finition, de rinçage conduit à l'obtention d'effluents globaux qui sont traités par la suite par coagulation-flocculation. Le tableau 1 présente les valeurs maximales et minimales des paramètres physico-chimiques d'un effluent global généré.

Tableau 1. Caractéristiques physico-chimique des effluents de l'entreprise

Paramètres	Valeur minimale	Valeur maximale
pH	6,45	7,5
Température (°C)	40	60
Turbidité (NTU)	31	85
Conductivité (mS/cm)	3,59	4,5
TDS (g/l)	1,8	2,26
Salinité (g/l)	1,3	3,1
MES (mg/l)	30	526
DCO (mg/l)	227	627
Dureté (°F)	80	120
HCO ₃ ⁻ (mg/l)	165	320
Cl ⁻ (mg/l)	880	1349

2.2 Description de l'unité utilisée

Des membranes de microfiltration et de Nanofiltration dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau 2 ont été utilisées.

Tableau 2. Caractéristiques des membranes utilisées.

Caractéristiques	Nanofiltration	Microfiltration
Surface	2,5 m ²	0,24 m ²
Seuil de coupure/diamètre des pores	200Da	0,1µm
Nature	polyamide	céramique
configuration	Spirale	Tubulaires (19 canaux)
pH	3-9	Sans limite
Pression maximale Tolérée	16 bar	3 bar
Perméabilité à l'eau	4 l/h.m ² .bar	1500 l/h.m ² .bar

La figure 1 présente les unités de NF et MF utilisées.

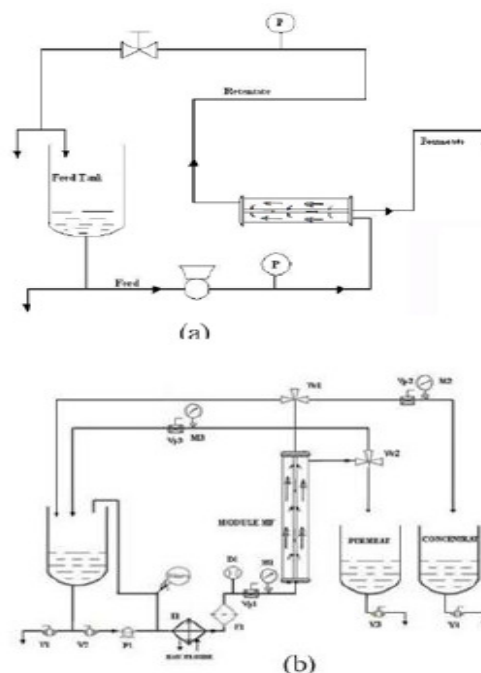


Figure 1: Unités expérimentales de (a) NF et (b) MF utilisées

2.3 Conduite des essais

Les conditions opératoires optimales (pression, vitesse de circulation et température) ont été fixées. Les performances de la MF et de la NF sont déterminées en termes de flux de filtration (J) exprimé en L.h⁻¹.m⁻² déterminé en utilisant une éprouvette graduée et un chronomètre. Les expériences ont été menées selon deux modes :

-En mode concentration constante : réalisé par recyclage du rétentat et du filtrat dans le bac d'alimentation. Ces essais sont effectués pour la détermination des paramètres hydrodynamiques optimaux.

-En mode concentration variable : ces essais permettent de se rapprocher des conditions industrielles. Dans ce cas, le perméat est recueilli conduisant à une augmentation de la concentration dans le bac d'alimentation. Le facteur de concentration volumique (FCV) a été considéré selon :

$$FCV = V_i / V_r ; (V_i = \text{volume initial} ; V_r = \text{volume du rétentat})$$

L'efficacité est exprimée en taux de rétention (TR_x) défini par : $TR = 1 - (C_x)_{\text{perméat}} / (C_x)_{\text{alimentation}}$, où x représente la substance retenue.

2.4 Méthodes analytiques

Les caractéristiques physico-chimiques de l'effluent brut et du perméat ont été déterminées : turbidité (turbidimètre, HACH RATIO 2100A); conductivité (conductimètre, Tacussel model 123); pH (pH-mètre, Metrohm 744); couleur (lecture directe au spectrophotomètre à 620 nm: Perkin Elmer Lambda 20 UV/VIS Spectrophotomètre); ions

(chromatographie ionique : Metrosep anion dual 2 colonne:4.6 x 75 mm, avec diamètre de particules de 6 μm); Na^+ et K^+ (spectrophotomètre d'émission atomique : Genway PFP 7 spectrometer) ; Demande chimiques en oxygène (DCO) Selon la méthode normalisée norme NF-T-90-101 (à l'aide de dispositif de type « HACH COD REACTOR »); viscosité (viscosimètre TVE-05).

III. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Il est à rappeler que la coagulation-floculation permet une amélioration de la diminution de la turbidité de l'effluent ainsi qu'une faible élimination de la matière polluante organique. En revanche, ce procédé ne permet pas l'élimination de la couleur, ni de la salinité. La nanofiltration a été utilisée dans notre cas en post-traitement en aval de la coagulation-floculation pour la décoloration des effluents et l'amélioration de la qualité en termes d'élimination de la DCO et de la salinité.

3.1 Effet de la pression

La figure 2 montre l'établissement d'un palier au bout de 40 min de filtration qui correspond à flux stabilisé dont la valeur est plus importante à pressions élevées. Par ailleurs, le colmatage reste faible pour les faibles pressions, soit 4 et 6 bar.

La figure 3 montre une augmentation du flux de filtration en fonction de la pression pour les faibles valeurs, ensuite le flux tend à se stabiliser à partir d'une pression de 10 bars. Ce comportement est attribué à l'établissement de la couche de polarisation de concentration qui s'accroît avec l'augmentation de la pression conduisant au colmatage de la membrane et à la formation d'une couche de gel aux fortes valeurs de pressions.

Afin de déterminer la pression optimale, nous avons étudié la variation du flux de filtration en fonction de temps à différentes pressions. Les figures 2 et 3 illustrent la variation du flux de filtration à différentes pressions transmembranaires pour un effluent global prétraité par coagulation-floculation. La pression a été variée entre 4 et 16 bar.

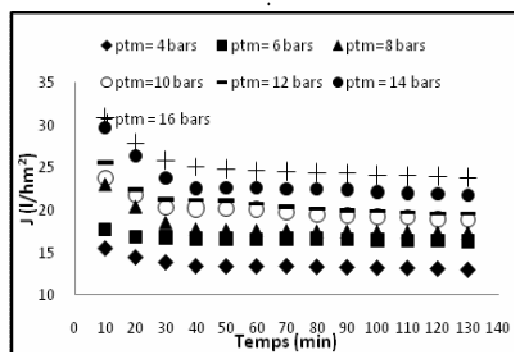


Figure 2. Variation de flux en fonction de la pression transmembranaire (T=25°C)

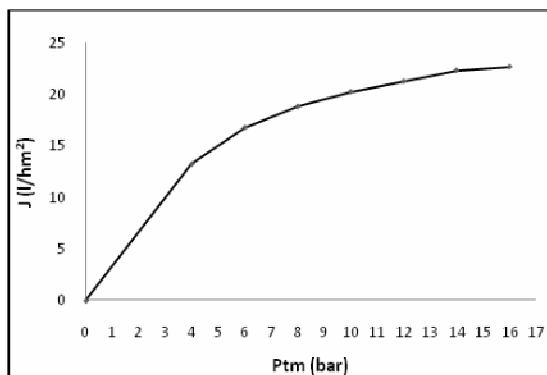


Figure 3. Variation de flux de perméat stabilisé (T=25°C, durée = 40min)

La caractérisation du perméat obtenu à chaque pression transmembranaire montre que la rétention de la matière en suspension est totale. La rétention en matière polluante dissoute organique et minérale augmente en fonction de la pression. A partir d'une pression de 10 bar, la rétention varie très peu (figures 4a et 4b). Les taux de rétention enregistrés en termes de DCO, dureté et salinité sont alors approximativement de 47%, 60% et 30% respectivement. La rétention des ions bivalents est nettement supérieure à celle des ions monovalents et est peu affectée par la variation de la pression (environ 50% (Ca^{2+}) et 60% (Mg^{2+})). Alors que la rétention des ions monovalents se stabilise à partir d'une pression de 10 bar : environ 37,5% (K^+) et 24% (Na^+). Par ailleurs, la détermination de la

réétention des anions en termes de bicarbonate et chlorure montre que les meilleures réétentions sont obtenues à une pression de 10 bar, les valeurs enregistrées sont d'environ 47,5% (HCO_3^-) et 18,6% (Cl^-). Les résultats obtenus montrent qu'une pression de 10 bar peut alors être retenue comme pression optimale.

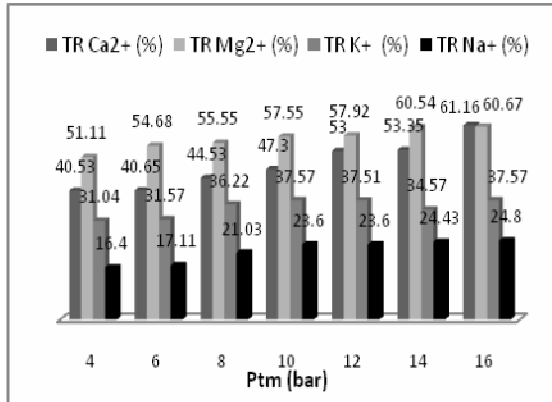


Figure 4a: Evolution du taux de rétention des cations en fonction de la pression transmembranaire

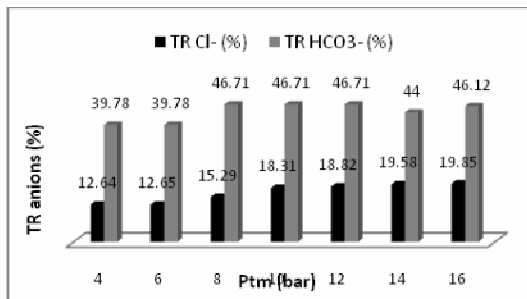


Figure 4b: Evolution du taux de rétention des anions en fonction de la pression transmembranaire

3.2 Détermination de la température

Pour la détermination de la température optimale, on fixe la pression à 10 bar et on fait varier la température de 25°C à 40°C pour un même effluent.

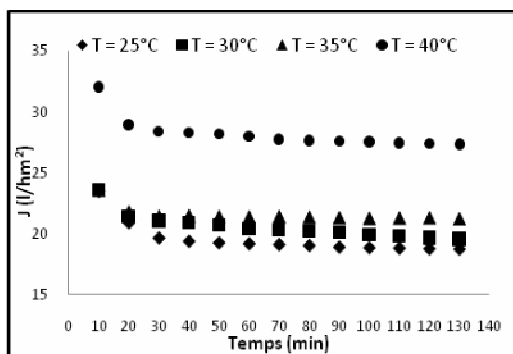


Figure 5. Variation du flux de filtration en fonction du temps à différentes températures

La figure 5 montre que l'augmentation de la température de 25°C à 40°C fait accroître le flux de filtration. Le flux stabilisé varie de 19 à 28 l/h.m². Par ailleurs, on constate que l'augmentation du flux de filtration enregistrée est nettement plus importante entre 35 et 40°C : 21,42% contre 13,6% quand la température varie entre 25 et 35°C.

Parallèlement, les meilleurs taux de rétention en termes de DCO sont obtenus à une température de 40°C : des valeurs dépassant les 50% ont été observées. La rétention de la salinité reste constante (32%) alors que pour la dureté, la valeur maximale est enregistrée à partir de la température de 35°C (56%) ; au-delà elle reste constante. Les différentes essais sont alternés par des séquences de nettoyage chimique utilisant l'ultrasil (2%) à T=45°C et l'acide citrique (2%) à T=40°C.

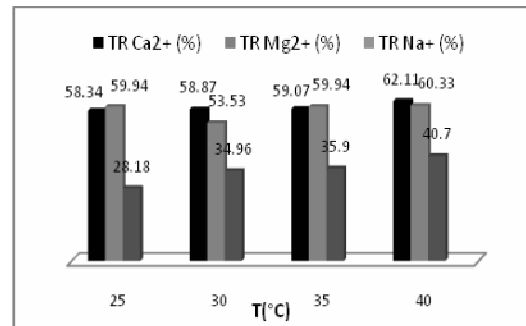


Figure 6a. Evolution du taux de rétention des cations en fonction de la température

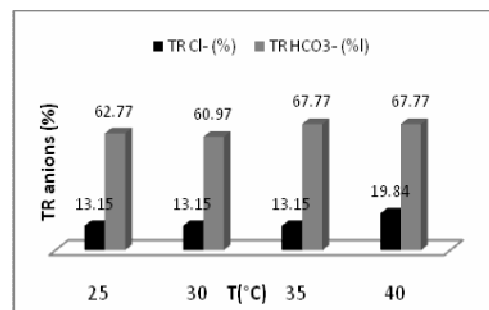


Figure 6b. Evolution du taux de rétention des anions en fonction de la température

Les figures 6a et 6b montrent une faible variation de la rétention en ions monovalents et bivalents en fonction de la température jusqu'à 35°C. Au-delà, on décèle une légère augmentation de la rétention pour une température de 40°C.

Pour expliquer l'effet de la température sur l'augmentation du flux de filtration, la variation de la viscosité de l'effluent en fonction de la température a été déterminée (figure 7). Il s'avère que la viscosité initialement de 6 mPas diminue

légèrement en fonction de la température jusqu'à 5,8 mPa.s à 35°C, au-delà, la viscosité chute à 5,1 mPa.s à 40°C. Les résultats sont en concordance avec la variation de flux, en effet le flux augmente quand la viscosité diminue. L'écart enregistré entre les valeurs de flux obtenu à 40°C et à une température comprise entre 25°C et 35°C peut être attribué à un changement de régime d'écoulement.

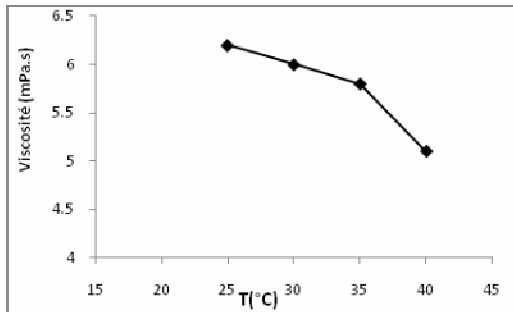


Figure 7. Evolution de la viscosité en fonction de la température

L'effet de la température sur le flux de filtration peut alors s'expliquer par une diminution de la viscosité de l'effluent. Une température de 40°C a donc été retenue. Une augmentation de la température au-delà de 40°C peut conduire à une détérioration de la membrane de Nanofiltration.

3.3 Traitement par nanofiltration à concentration variable

Pour améliorer la qualité des eaux épurées à la sortie de la station, l'intégration de la Nanofiltration en post traitement de la coagulation-floculation a été envisagée. Deux cas de figures ont été adoptés : soit utilisation de la NF directement ou bien utilisation de la NF précédée de la MF.

Dans la suite du texte, deux effluents ont été considérés : l'effluent 1 correspond à l'effluent global prétraité par coagulation-floculation et l'effluent 2 qui correspond à l'effluent global prétraité par microfiltration.

Les conditions des essais pour les deux types d'effluents : une température de 40°C et une pression transmembranaire de 10 bar.

La variation du flux de filtration en fonction de FCV des deux effluents est illustrée par la figure 8. Une diminution importante du flux de filtration en fonction du FCV est observée. Cette diminution est due au phénomène de colmatage des pores par les particules présents dans les eaux rejetés. Le flux de filtration stabilisé est de l'ordre 13 l/h.m² pour l'effluent prétraité par coagulation-floculation et de 34 l/h.m² pour l'effluent prétraité par MF. Par ailleurs, la diminution du flux est plus importante pour l'effluent 1 : 70% contre 50% environ pour

l'effluent 2. Pour les deux effluents, un FCV de 8 a été atteint.

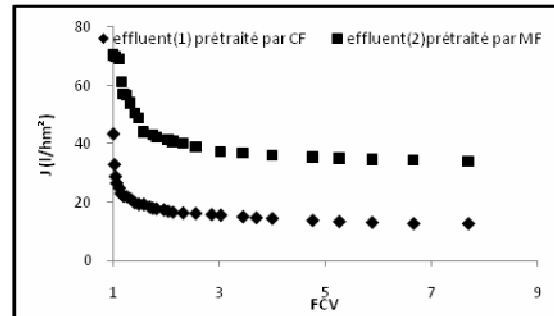


Figure 8. Evolution du flux de filtration en fonction du FCV pour les deux types d'effluents (1 et 2)

L'utilisation de la microfiltration comme prétraitement conduit à une légère amélioration de la qualité du perméat en terme de rétention de la DCO et de la salinité qui diminuent d'une manière importante dans les deux cas à partir d'un FCV égal à 3 (figures 9a, 9b).

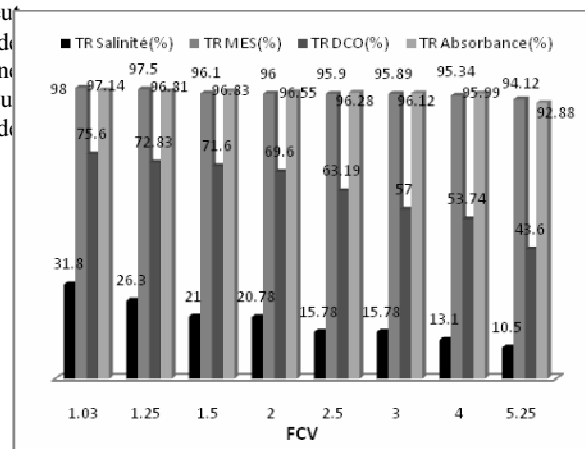


Figure 9a. Evolution du taux de rétention des différents paramètres en fonction de FCV de l'effluent 1 prétraité par coagulation-floculation (CF)

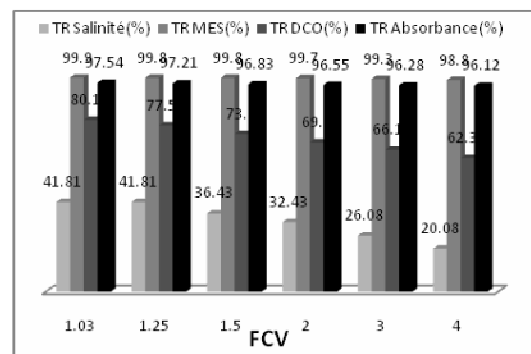


Figure 9b. Evolution du taux de rétention des différents paramètres en fonction de FCV de l'effluent 2 prétraité par microfiltration (MF)

Pour l'effluent prétraité par CF, les meilleures performances particulièrement en termes de salinité sont obtenues pour un FCV égale à 2. La détermination du taux de rétention des différents ions par la membrane de nanofiltration montre que la rétention des ions bivalents est nettement supérieure à celle des ions monovalents (entre 40 et 65%) contre (entre 18,5 et 21%) à FCV optimal.

Les deux filières envisagées concernant l'utilisation de procédés hybrides de traitement : CF/NF et la combinaison de procédés membranaires : MF/NF ont conduit à des performances presque identiques en terme de qualité d'eau traitée. Cependant, les flux de perméat étaient plus importants dans le cas de l'utilisation de la microfiltration comme prétraitement en amont de la NF. En conclusion il est démontré que la coagulation-floculation utilisée comme prétraitement en amont de la NF peut être substituée par la microfiltration. Quelles sont les conditions d'entretien de la membrane MF? Comment gérez-vous son encrassage? Ceci permettra, de plus de diminuer la taille de la station d'épuration et d'éviter l'ajout de produits chimiques, notamment en termes de sel d'aluminium utilisé usuellement comme coagulant.

VI. CONCLUSION

Cette étude a montré que l'utilisation de la nanofiltration dans le traitement des effluents textiles constitue une démarche très intéressante puisque une importante amélioration de la qualité a été enregistrée avec des performances en terme de flux de filtration compétitives.

Le traitement par nanofiltration a été utilisé dans un premier temps directement en post-traitement en aval du traitement usuel par coagulation-floculation de l'effluent global, ceci afin d'améliorer la qualité du perméat à la sortie de la station en terme de décoloration et rétention aussi bien de la DCO que des sels. Dans ce cas, l'optimisation des conditions de filtration en terme de performances (flux de filtration) et de qualité

(taux de rétention) a conduit à considérer une température de 40°C et une pression transmembranaire de 10 bar. Il est important de noter que l'intégration de la nanofiltration a conduit à une rétention quasi-totale de la couleur.

La substitution de la coagulation – floculation par la microfiltration comme prétraitement a permis une amélioration des performances de la nanofiltration en terme de flux de filtration et de taux de rétention.

Les perméats ainsi récupérés peuvent être déversés directement dans le réseau d'assainissement conformément à la norme NT 106-02 ou bien réutilisés soit dans l'industrie textile soit dans d'autres activités parallèles. Une étude technico-économique permettra par la suite de valider la démarche proposée dans ce travail.

REFERENCES

- [1] D. jming and G. John, Influence of silica on coagulation by aluminum sulphate, *Colloids and surfaces .A: Physicochemical and Engineering*, vol. 107, pp.309-319, 1996.
- [2] A. Pinoti and N. Zaritzky, Effect of aluminum sulphate and cationic polyelectrolytes on the destabilization of emulsified wastes, *Waste Management*, Vol. 21, pp. 535-542, 2001.
- [3] M. Kabsch-Korbutowicz, Impact of pre-coagulation on ultrafiltration process performances, *Desalination*, vol. 146, pp.433-437, 2002.
- [4] K. Hamada, M. Nishizawa, D. Yoshida and M. Mitsubishi, Degradation of an azo dye by sodium hypochlorite in aqueous surfactant solutions, *Dyes and Pigments*, vol. 36, pp. 313-322, 1998.
- [5] A. Sghaier. Traitement des eaux résiduaires de la SITEX, 2ème école d'été Franco-Maghrébiene, Science et Technologies à Membranes. STM. Monastir 2005.
- [6] F. Harrelkas, A.Z Aziz, A.R. Yaacoubi, A. Benhammou and M.N. Pons, Treatment of textile dye effluents using coagulation-floculation coupled with membrane process or adsorption on powdered active carbon, *Desalination*, vol. 235, pp. 330-339, 2009.
- [7] C. Fersi, LGzara and M. Dhabbi, Treatment of textile effluents by membrane technologies, *desalination*, vol. 185, pp. 399-409, 2005.