

Année Universitaire : 2010-2011

Master Sciences et Techniques : CMBA
Chimie des Molécules Bio Actives



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
Pour l'Obtention du Diplôme de Master Sciences et
Techniques

Titre : optimisation de la station de nanofiltration

Présenté par:

Nom et prénom : ELHILALI ALAOUI Halima

Encadré par:

- Nom et prénom : **Pr. H. TOUZANI**
- Nom et prénom : **Pr. EH. ALILOU**

Soutenu Le 25 Juin 2011 devant le jury composé de:

- **Pr. H. TOUZANI**
- **Pr. EH. ALILOU**
- **Mr. S. OUTIFA**
- **Pr. F. OUZZANI CHAHDI**
- **Pr. Y. KANDRI**

Stage effectué à : COSUMAR

Mémoire de fin d'études pour l'obtention du Diplôme de Master Sciences et Techniques

Nom et prénom: Mlle ELHILALI ALAOUI Halima

Année Universitaire : 2010/2011

Titre: optimisation de la station de nanofiltration

Résumé

Dans un souci de respecter les normes environnementales ; l'entreprise à installer une station de nanofiltration pour traiter les effluents issu des régénérations basique des colonnes de décoloration, l'utilisation de ce type de filtration permet de concentrer les colorants et de produire une fraction riche en sel réutilisable pour la régénération des résines.

Le but de ce travail est d'analyser le processus de nanofiltration afin d'identifier les problèmes qui sont :

Le décalage de la fenêtre de la fraction de la saumure récupéré

La faible efficacité de la nanofiltration

La grande consommation des produits de nettoyage

A partir des analyses effectuées, nous avons constaté que l'unité de Nanofiltration a un effet bénéfique dans le fonctionnement sur la décoloration et diminution des rejets de saumure mais il faut prévoir certaines conditions pour la bonne marche de cette unité. Ainsi une procédure et un suivi pour l'amélioration continue de ce système

Mots clés: nanofiltration, membranes, filtration, résines, perméat.

Liste des tableaux

Tableau 1: Caractéristiques des différentes saumures	26
Tableau 2: Points à respecter pour une décoloration de qualité.....	28
Tableau 3 étapes de nettoyage de la nanofiltration	35
Tableau 4 : points à respecter pour le procédé de nanofiltration à COSUMAR.....	37
Tableau 5 : résultats des moyens de taux de conversion pour 26 cycles	41
Tableau 6 : résultats des flux de perméation pour 27 cycles	43
Tableau 7 : résultats des taux de rejets dans six cycles de nanofiltration	44
Tableau 8 : résultats des taux de rétention pendant six cycles	45
Tableau 9 : <i>valeurs e du taux de rétention pour chaque module de la nanofiltration</i>	46
Tableau 10 : caractéristique de la saumure basique	47
Tableau 11 : les concentrations en NaCl à la sortie des colonnes de décoloration.....	47
Tableau 12 : caractéristiques actuelles de la saumure récupérée	48
Tableau 13 : Suivie des caractéristiques de la saumure à traiter.....	49
Tableau 14 : concentrations en NaCl à la sortie des colonnes après modification	50
Tableau 15 : Résultats d'analyse de l'eau adoucie	52
Tableau 16 : résultats du pH pour chaque étape de nettoyage	53

Liste des figures

Figure 1 : Schéma générale de la production.....	18
Figure 2: Emplacement de la station de décoloration dans le procédé.....	21
Figure 3: Réseaux constitutif d'une colonne de décoloration.....	22
Figure 4: La composition d'une résine	23
Figure 5: Schéma des étapes de la régénération	28
Figure 6 : mécanisme de la nanofiltration.....	30
Figure 7: Emplacement de la nanofiltration dans le procédé.....	31
Figure 8: incidence de l'amont et conséquence sur l'aval	31
Figure 9: étape de la nanofiltration	32
Figure 10: composants d'un module de nanofiltration	33
Figure 11: le fonctionnement d'une colonne de filtration.....	34
Figure 12: Courbe de variation des moyennes des taux de conversions.....	42
Figure 13: courbe de variation des flux de perméation.....	44
Figure 14: Taux de rétention pendant 10 cycles	46
Figure 15: courbe de comparaison entre les 12 modules	47
Figure 16: courbe d'élution à la sortie des résines.....	48
Figure 17 : Evolution des caractéristiques de la saumure récupérée	50
Figure 18: Courbe obtenue après la modification.....	51
Figure 19: Evolution du débit perméat et la pression à l'entrée pendant deux cycles	52

Liste des abréviations

COSUMAR : Compagnie sucrière marocaine

P.D.A.H	:	Produit de dégradation alcaline des hexoses
CIMR	:	La Caisse Interprofessionnelle Marocaine de Retraite
FMP	:	Le Fond marocain de Placement
ONA	:	Omnium nord-africaon
SNI	:	Société national d'investissement
M.O	:	Matière organiques
N.F	:	Nanofiltration
E.R	:	Eaux recyclés

Sommaire

DÉDICACES	
REMERCIEMENT	
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	8
CHAPITRE 1 : GÉNÉRALITÉS SUR LE SUCRE	8
I. Présentation générale.....	8
1.1. Historique et situation actuelle de la COSUMAR.....	8

1.2.	Direction industrielle	9
1.3.	Données générales sur la production de la société COSUMAR.....	10
II.	Généralités sur le sucre	10
2.1.	Saccharose – sucre brut	10
2.2.	Composition des sucres bruts.....	11
2.3.	Détermination des valeurs des compositions des sucres bruts	12
CHAPITRE 2 : PROCESSUS DE FABRICATION DE SUCRE		13
I.	Introduction	13
1.1	Stockage de la matière première	13
1.2	Affinage du sucre brut	13
1.3	Epuration.....	14
1.4	Décoloration.....	16
1.5	Evaporation	16
1.6	Cristallisation.....	17
1.7	Conditionnement	18
II.	Contrôle et analyses du laboratoire	18
2.1	Rôle et importance du laboratoire	19
2.2	Travail au sein du laboratoire.....	19
2.3	Analyses effectuées	20
CHAPITRE 3 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA STATION DE DECOLORATION ET NANOFILTRATION		21
I.	Introduction	21
II.	Présentation de la décoloration	21
2.1.	Rôle de la décoloration	21
2.2.	Situation de la décoloration dans le processus	21
2.3.	Les réseaux constitutifs d'une colonne de décoloration	22
2.4.	Principe de fonctionnement de la colonne de décoloration	23
2.5.	Principe de rétention des colorants par les résines	23
2.6.	Comment la résine échangeuse d'ions retient-elle les matières colorantes ?	24
2.7.	Principe de régénération des colonnes de décoloration	25
2.8.	Les séquences de régénération des colonnes et leurs objectifs.....	27
III.	Points à maîtriser pour une décoloration de qualité	28
IV.	Nanofiltration.....	29
4.1.	Définition de la nanofiltration	30
4.2.	Rôle de la nanofiltration	30
4.3.	Situation de la nanofiltration dans le processus.....	30

4.4.	Incidence de l'amont et conséquences sur l'aval.....	31
4.5.	Etapes de la nanofiltration et leur rôle.....	31
4.6.	Le matériel de filtration : la colonne.....	33
V.	Principaux paramètres caractérisant le fonctionnement du procédé.....	35
5.1.	Taux de conversion:.....	35
5.2.	Flux de perméation.....	35
5.3.	Taux de rejet.....	36
5.4.	Taux d'échange.....	36
5.5.	Perméabilité d'une membrane (A).....	36
5.6.	Resistance d'une membrane (Rm).....	37
VI.	Points à maîtriser pour une nanofiltration de qualité	37
VII.	Le colmatage.....	38
7.1.	Généralités sur le colmatage.....	38
7.2.	L'effet du pouvoir ionique.....	38
7.3.	L'effet du pH de la solution à filtrer.....	39
7.4.	Flux de perméation initiale (JP0).....	39
CHAPITRE4 :	PARTIE PRATIQUE	40
	Objectifs.....	40
I.	Introduction.....	40
1.1.	Evaluation des paramètres :.....	40
1.2.	Conclusion.....	47
II.	Etude des éléments de la nanofiltration	47
2.1.	Causes.....	47
2.2.	Etudes des causes.....	47
2.3.	Etude des causes de colmatage.....	52
2.4.	Conclusion.....	53
	Conclusion et perspective	54



INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les résines échangeuse d'ions sont utilisées pour décolorer le sirop de sucre à canne, un volume donné de résine peut fixer une quantité limitée d'ions, lorsque ce seuil est atteint la solution en sortie de résine ressort sans que ses caractéristiques n'aient évolués la résine doit alors être régénérer pour retrouver sa capacité d'échange.

La régénération consiste à faire traverser la résine par une solution très concentrée en réactifs de manière à inverser la réaction. Cette opération doit être suivie d'un rinçage destinée à éliminer la solution régénérant imprégnant le lit de résine.

La régénération engendre des éluats très basiques dans certains cas des composés toxiques et des métaux qui présentent en général un grand danger pour l'environnement donc ils doivent être traité dans des centres de traitement spécialisés.

Pour contribuer à la protection de l'environnement la compagnie sucrière marocaine (COSUMAR) a installé un système de nanofiltration, Le traitement des éluats de régénération de résines de décoloration par nanofiltration sur membrane spirale organique permet de recycler la saumure usagée et de réduire le volume d'effluents polluants. A l'issue de cette étude, des implications du schéma de raffinage sont proposées et discutées.

- ✗** *Le premier chapitre donnera un aperçu général de la société COSUMAR*
- ✗** *Le deuxième chapitre parlera du procès de raffinage de sucre.*
- ✗** *Le troisième chapitre sera consacré à une étude bibliographique sur la station de décoloration et de la nanofiltration.*
- ✗** *Le dernier chapitre traitera la partie pratique du procédé de nanofiltration (suivie des paramètres de fonctionnement,...)*

CHAPITRE 1 : GÉNÉRALITÉS SUR LE SUCRE

I. Présentation générale

1.1. Historique et situation actuelle de la COSUMAR



La COSUMAR est une société nationale qui a comme activité de base le raffinage des sucres bruts et la commercialisation des produits finis (sucre raffiné et mélasse).

Fondée en 1929 sous le sigle COSUMA (Compagnie Sucrière Marocaine) par la société sucrière de "Saint-Louis de Marseille", pour une capacité de production quotidienne de 100 tonnes de sucre par jour.

Au 1^{er} janvier 1967, l'état marocain a pris une participation de 50% du capital, la production était de 900 tonnes par jour ; la société est devenue alors COSUMAR (Compagnie Sucrière Marocaine de Raffinage).

En 1985, l'Omnium Nord-Africain « ONA » a participé avec 67% du capital de COSUMAR, le reste étant détenu par :

- ❖ La Société Nationale d'Investissement SNI (11%).
- ❖ La Caisse Interprofessionnelle Marocaine de Retraite CIMR (10%).
- ❖ Le Fond marocain de Placement FMP (7%).
- ❖ AL WATANYA (1%).
- ❖ Les petits porteurs (4%).

La raffinerie de COSUMAR produit actuellement 650.000 tonnes de sucre par an dont :

- ❖ 57% sous forme de pains.
- ❖ 17% sous forme de lingots et morceaux.
- ❖ 26% sous forme de granulés.

Dans le marché national, les ventes de COSUMAR représentent 70% du marché local dont 88% pour les pains de sucre.

1.2. Direction industrielle

Objectif : Gestion de production des trois unités :

- Raffinerie de CASA.
- Sucrierie DOUKKALA.
- Sucrierie ZEMAMRA.

La direction industrielle « Unité de CASA » est composée de :

- Sous-direction études et ingénieries : Elle est chargée des études et réalisation des projets, et aussi des modifications au procédé.
- Sous-direction de la maintenance : Elle s'occupe des tâches de Maintenance, réparation et remise en état des machines de production ainsi que de l'Entretien préventif des machines, dépannage des machines en pannes.



- Sous-direction raffinage et énergie : Elle comprend,
 - le service qui assure le traitement du sucre brut et alimente les usines de conditionnement en sirop.
 - la centrale chaufferie, qui assure la production de l'énergie électrique et vapeur en fonction du besoin de l'usine. A noter que l'usine est autonome du point de vue électrique.
- Sous-direction pains coulés : Il assure la production du pain de sucre par égouttage naturel, la capacité de production est de 650 tonnes par jour.
- Sous-direction de pains turbinés, moules et granulés : Elle assure la production des pains par centrifugation, sa capacité est de 680 t/j. De plus, elle s'occupe de la fabrication des morceaux et des lingots (350 t/j) et aussi du granulé (350 t/j).
- Division laboratoire et contrôle : Elle s'occupe du contrôle des paramètres de marche du processus, du contrôle du poids et de la qualité des produits.

1.3. Données générales sur la production de la société COSUMAR

➤ Production annuelle

Avec la commercialisation d'un tonnage de 600 000 t/an, la COSUMAR contribue à la satisfaction d'environ 70% des besoins du marché national.

➤ Production journalière

La production journalière a progressé régulièrement pour atteindre actuellement 2000 t/j.

➤ L'énergie

La COSUMAR produit la quasi-totalité de ses besoins en énergie grâce à une centrale thermique.

➤ Les produits de la COSUMAR

Le sucre raffiné de la COSUMAR est présenté sous diverses formes pour la vente : * Pains de sucres de 2 Kg en cartons de 20 et 24 kg.

* Sucre en lingots, en boîtes de 1 kg ou en fardeaux de 5 kg.

* Sucres granulé en sachets de 1 à 2 kg ou en sacs de 50 kg.

II. Généralités sur le sucre

2.1. Saccharose – sucre brut

Le saccharose est un sucre ordinaire se rencontre dans certains végétaux : racines des betteraves et des carottes, tiges de la canne à sucre.

Le sucre brut provient de la cristallisation du saccharose dans une eau mère impure : sirop extrait des cannes ou des betteraves.



Les cristaux de saccharose de haute pureté sont entourés d'un film d'eau mère de basse pureté, adhérent à ces cristaux et contenant la plupart des impuretés. Certaines impuretés se trouvent cependant incluses dans le cristal lui-même

L'analyse du sucre brut permet de déterminer sa composition :

- Le sucre ou saccharose
- Les cendres
- Les sucres réducteurs
- Les non sucres organiques (acides organiques, acides aminés,...)
- L'eau

2.2. Composition des sucres bruts

2.2.1. Sucre ou saccharose

Le saccharose de formule chimique $C_{12}H_{22}O_{11}$, son poids moléculaire est de 342 g/mol et une densité de 1.6.

C'est le sucre raffiné, sa saveur est douce, très soluble dans l'eau et dans l'éther, il ne peut entrer en fermentation alcoolique qu'après inversion en glucose.

Cette propriété représente un grand avantage pour sa conservation. Les cristaux de saccharose fondent à une température de 160 ° C, si cette température est maintenue, il y aura altération et transformation en glucose.

2.2.2. Les cendres

Les cendres sont les matières minérales incluses dans les cristaux de sucre.

Elles se composent principalement de :

- | | | |
|---------------------|----------------------|------------------------|
| - 10 % de Calcium | - 2 % de Silice | - 22 % de Sodium |
| - 25 % de Potassium | - 2 % de Phosphates | - 3 % de Fer et Minium |
| - 3 % de Magnésium | - 11 % de Carbonates | |
| - 21 % de Sulfates | - 22 % de Chlorures | |

Et d'autres éléments qu'on trouve en très faibles quantités.

2.2.3. Les sucres réducteurs

Sous le nom de glucose sont désignés l'ensemble des sucres réducteurs ou encore les sucres non cristallisables.

2.2.4. Les non sucres organiques

Ce sont des éléments que l'on ne peut pas mesurer dans l'ensemble, mais on peut les décomposer par diverses opérations chimiques.

Les non sucres organiques ou matières organiques comprennent :

- Des acides organiques libres ou des sels.
- Des produits de la décomposition du saccharose provenant de la fabrication du sucre brut
- Des gommes, des résines et de cellulose.
- Des micro-organismes, les moisissures et des matières colorantes.

2.2.5. L'eau



Tout corps qui n'est pas déshydraté renferme de l'eau

2.3. Détermination des valeurs des compositions des sucres bruts

Pour déterminer des valeurs de ces compositions, trois moyens sont utilisés :

- ✓ Le Brix
- ✓ La Pureté
- ✓ La Polarisation

2.3.1. Brix

Le Brix indique la masse de matière sèche dissoute dans 100 g de solution sucrée. La matière sèche (MS) comporte l'ensemble de tout ce qui n'est pas eau.

Solution sucrée = matière sèche + eau

On mesure le brix à l'aide d'un réfractomètre ; par mesure de la réfraction d'un rayon lumineux dans le produit, convenablement dilué si nécessaire.

2.3.2. Polarisation

La polarisation indique le poids du saccharose dissout dans 100 g de la solution sucrée, on mesure la polarisation à l'aide d'un polarimètre.

2.3.3. Pureté

La pureté indique le poids de saccharose contenu dans 100 g de matière sèche.

La pureté ne se mesure pas, elle se calcule : $\text{Pureté} = (\text{polarisation} * 100) / \text{Brix}$



CHAPITRE 2 : PROCESSUS DE FABRICATION DE SUCRE

I. Introduction

En raffinerie, il y a deux sortes de sucres qui nous intéressent : Le saccharose, qui est le sucre blanc que nous consommons, et le sucre inverti que nous trouvons dans les fruits et dans le miel. Afin d'obtenir un sucre de haute pureté, le brut doit préalablement passer par plusieurs étapes que nous allons traiter dans cette partie.

1.1 Stockage de la matière première

Le sucre brut est stocké dans un foyer appelé silo, ce dernier est composé de trois pièces (silo1, silo2 et silo3). Chaque pièce ayant une grille à son toit qui bloque les grandes parties du non-sucre et aussi pour gagner tout le volume du silo (déchargement du sucre, à travers les grilles, du toit vers le sol). Le transport du sucre brut, vers l'unité d'affinage, est assuré par des bandes transporteuses.

- Chaque bande est équipée d'un moteur asynchrone qui produit le mouvement et des fins de courses à leurs extrémités pour éviter la déviation accidentelle de ces bandes (débordement du sucre).
- Les cerveaux balances sont capables de peser chaque quantité de sucre venue du silo, la charge de ces balances est réglée actuellement sur 800Kg.
- Les trémies sous balances sont équipées de 4 sondes de niveau (très bas, bas, haut, très haut) pour le contrôle de niveau.
- La balance dynamique est liée à un variateur de vitesse qui agit directement sur la vitesse du moteur de la bande S pour régler le débit.
- Chaque bande est équipée d'une brosse tournante au sens contraire du transporteur afin d'éviter le retour du sucre sous les bandes.

1.2 Affinage du sucre brut

C'est le fait de débarrasser les cristaux de sucre brut de la pellicule séchée de mélasse ou d'égout impur qui les entoure (impuretés externes).

1.2.1 Empattage

❖ But :



Ramollir la gangue de sirop entourant le sucre brut et le décaper de cette gangue.

❖ Principe :

Au cours de cette opération, les non sucres contenus dans la gangue de sirop à une concentration supérieure de l'égout d'empattage vont diffuser dans cet égout.

L'empattage se fait dans deux empâteurs : c'est une auge à double enveloppe, permettant la circulation d'eau chaude pour le chauffage du mélange à une température de 50° et à l'intérieur de cette auge, il y a des bras mélangeant pour :

- Empâteurs nord : égout et sucre brut destiné au turbinage.
- Empâteurs sud : eau sucrée et sucre brut destiné à la fonte

Le mélange ainsi obtenu est appelé masse cuite d'empattage qui est réglé de façon à obtenir un brix de 90-92 brix.

1.2.2 Turbinage

❖ But :

Séparer les cristaux de sucre de l'égout, à partir de la masse cuite d'empattage.

❖ Principe :

On utilise des centrifuges qui permettent l'essorage de cette masse cuite c'est-à-dire l'égout passe à travers la toile de la turbine et le sucre reste dans le panier.

Il reste sur les cristaux une quantité de sirop, qu'on enlève avec des eaux sucrées : c'est le clairçage (le moment de clairçage et la quantité de l'eau sucrée varient suivant la qualité du sucre travaillé).

Le premier égout issu du turbinage est appelé égout pauvre tandis que le deuxième issu de clairçage est appelé égout riche produit au moment du clairçage issue de la dissolution de saccharose dans l'eau.

Ces deux égouts sont souvent mélangés à la sortie des turbines d'affinage pour donner un égout d'affinage dont une partie est utilisée comme égout d'empattage et l'autre partie est envoyée aux bas produits.

1.3 Epuration

C'est une opération qui vise à éliminer les impuretés incluses dans le système cristallin de sucre affiné, en ajoutant certains produits à la fonte pour rassembler les impuretés et faciliter la filtration.

1.3.1 Fonte

❖ But :

Défaire le système cristallin des cristaux de sucre et attaquer les impuretés internes.

❖ Principe :

Le sucre affiné subit une dissolution sous l'action des eaux sucrées sous-saturées qui ne contiennent pas de sels minéraux solubles.



Cette opération s'effectue dans deux fondoirs pour obtenir une fonte avec une concentration de 60 à 65 brix selon la qualité du sucre en contrôlant le débit des eaux sucrées.

L'eau dissolvant le sucre, doit être propre, d'un pH neutre, ne contenant pas de sels minéraux solubles qui risquent d'augmenter la concentration de la fonte.

1.3.2 Carbonatation

❖ But :

Il s'agit d'un procédé de précipitation du carbonate de calcium dans la fonte sous une forme gélatineuse ce qui permet la séparation des gommages, des résines et quelques cendres assurant ainsi une décoloration du sirop jusqu'à 60 %.

❖ Principe de base :

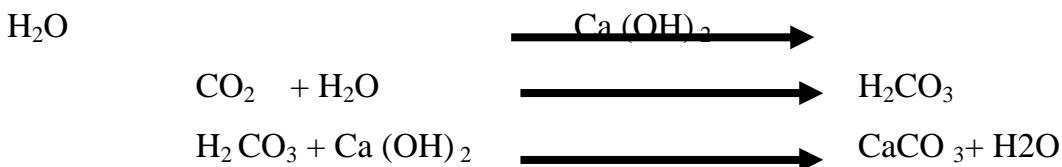
le précipité de carbonate de calcium, doué de propriété d'absorption entraînera la plupart des matières organiques et certaines impuretés, ce précipité est obtenu par une réaction entre l'acide carbonique H_2CO_3 et le lait de chaux $Ca(OH)_2$.

Avant de pomper la commune non carbonatée vers les chaudières, le sirop est réchauffé à $75^\circ C$, à l'entrée de la première chaudière on ajoute du lait de chaux.

On fait barboter à travers le liquide chaulé du gaz carbonique moyennant une vanne régulée située en haut de la chaudière.

Le gaz carbonique provenant de la combustion du fuel, doit être lavé dans un laveur de gaz à eau pour le débarrasser de l'anhydride sulfureux, de l'arsenic et d'autres matières indésirables, alors le gaz carbonique se combine avec l'eau pour former l'acide carbonique, lequel réagit immédiatement et neutralise le lait de chaux qui se dissout dans le sirop.

La réaction de précipitation du carbonate de calcium qui s'y produit est la suivante : $CaO +$



Remarque

- * La carbonatation se fait dans une série de batteries de chaudières et la température convenable se situe entre 65 à 75 °C
- * Si on travaille à une température très élevée, on peut détruire le saccharose, et si on travaille à une température faible, on fait ralentir la vitesse de la réaction.
- * On doit travailler à un pH basique car la réaction doit être maintenue alcaline.
- * La carbonatation enlève quelques cendres et décolore le sirop jusqu'à 60 %.
- * Une fois l'opération de carbonatation est terminée, le sirop est envoyé dans un malaxeur muni d'une agitation afin d'éviter la décantation du carbonate de calcium avant sa filtration.



1.3.3 Filtration

❖ But :

Éliminer des précipités contenus dans la commune carbonatée

❖ Principe:

Cela s'effectue en utilisant des toiles synthétiques filtrantes qui laissent passer que le sirop avec formation d'un gâteau de carbonate de calcium d'une certaine épaisseur qui facilite d'avantage la filtration.

En fait, le carbonate de calcium est utilisé comme adjuvant de filtration qui est une substance solide qui ne se dissout pas dans le liquide à filtrer et qui constitue un filtre et retient les particules solides. Si l'on n'ajoute pas, les substances en suspension se rassemblent sur le tissu filtrant et risquent d'obstruer les pores.

Le carbonate de calcium influe sur le débit en diminuant la résistance à la filtration et influe aussi sur la qualité parce qu'il constitue une couche supplémentaire de filtration qui arrête un bon nombre d'impuretés.

1.4 Décoloration

❖ But :

Éliminer les colorants de la commune filtrée.

❖ Principe :

Le sirop carbonaté filtré contient encore des colorants qui ont échappé à la filtration mécanique. Ce sirop va alors être décoloré sur résine.

La station de décoloration sur résine comporte trois colonnes. Chaque colonne est divisée en deux compartiments (bas et haut). Le travail des colonnes se fait de la façon suivante :

- ◆ La première colonne est en production ;
- ◆ la deuxième est en finition
- ◆ La troisième en régénération ou en attente.

Lorsque la résine de la première colonne est saturée, elle passe en régénération, la colonne de finition passe en tête et la colonne régénérée passe en finition et ainsi de suite.

1.5 Evaporation

❖ But :

Après décoloration de la commune filtrée, on obtient de la raffinade (sirop décoloré) à une pureté de l'ordre de 99.5 et un brix autour de 65. La raffinade est envoyée à la station d'évaporation pour concentration. La station est munie d'un bouilleur, deux corps évaporateurs à



flux tombant (CEFT), un corps pour la concentration de la raffinade pains coulés CEFT-PC et l'autre pour pains turbinés CEFT-PT.

❖ *Principe:*

On fait chauffer l'eau contenue dans le bouilleur par la vapeur d'échappement provenant de la centrale thermique. Ce bouilleur contient des faisceaux laissant circuler la vapeur.

Celle-ci est produite par le bouilleur à une température de l'ordre de 123°C, pour alimenter les deux CEFT en cascade. Les corps d'évaporation travaillent en série sur la vapeur parallèle sur la raffinade.

1.6 Cristallisation

❖ *But :*

Epurer le sirop évaporé en produisant des cristaux de sucre.

❖ *Principe:*

Elle permet d'enlever une grande partie de l'eau et d'extraire le sucre.

Le sirop décoloré (raffinade) subit une cristallisation dans des cristallisoirs, le sucre mélangé avec le sirop est appelé : masse cuite. Si l'on concentre un sirop, on arrivera à une solution saturée puis sursaturée, et on verra apparaître dans la masse liquide des germes cristallins, puis passe à l'état mi-solide.

Malaxage

C'est une opération qui consiste à agiter la masse cuite afin de compléter la formation des cristaux et de pousser à l'appauvrissement de l'eau mère c'est-à-dire avoir le maximum de sucre possible.

La masse cuite issue des cristallisoirs se trouve à une très forte sursaturation. Au repos, le sucre contenu dans l'eau mère continue à se déposer sur les cristaux.

Au bout d'un certain temps, la cristallisation s'arrêterait puisque la couche de l'eau mère empêcherait les molécules de sucre plus éloignées de circuler et de passer à proximité des cristaux, c'est pourquoi on agite la masse cuite afin de modifier constamment les positions relatives de toutes les particules d'eau mère et des cristaux de sucre.

La masse cuite est turbinée à une température d'environ 45 °C.

Séparation sucre eau mère :

A la COSUMAR, on rencontre différents procédés de séparation solide-liquide. Ces procédés varient en fonction du type de produit qui lui-même diffère selon le sirop utilisé pour sa confection.

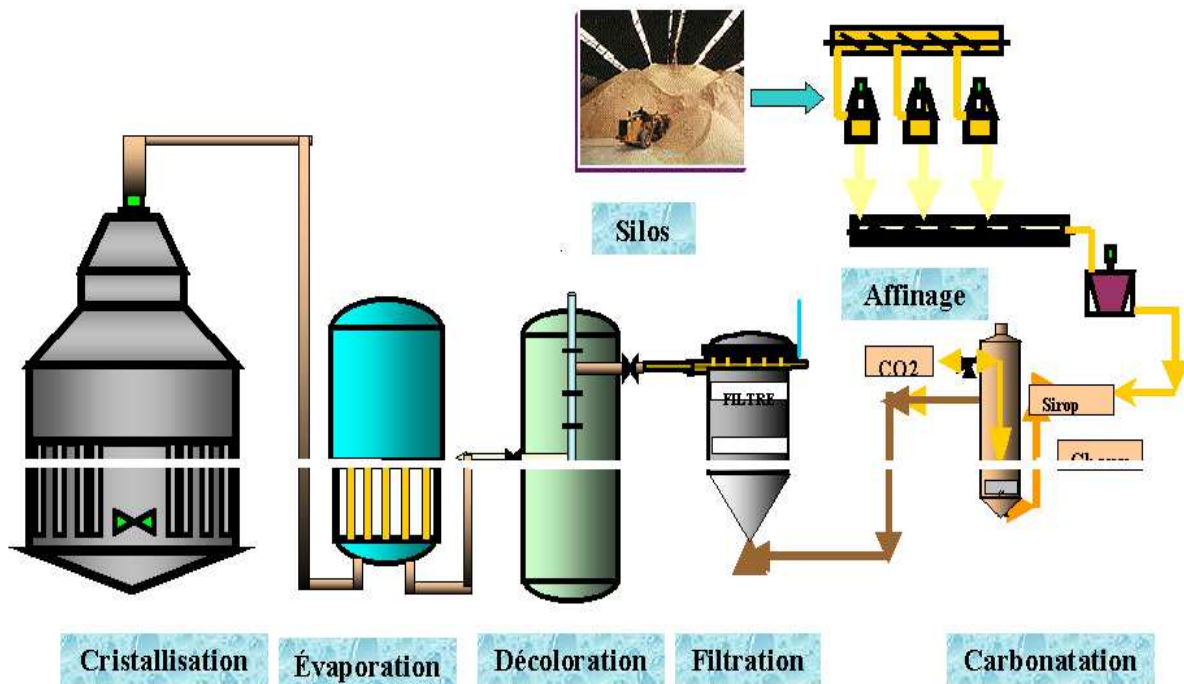


Figure 1 : Schéma générale de la production

1.7 Conditionnement

Pains :

Les pains sont emballés avec du papier violet. Ils sont ensuite étiquetés, mis en carton pour la commercialisation. Le poids des cartons est contrôlé avant leur expédition.

Lingots et morceaux :

On opère une séparation physique des impuretés : corps étrangers et grumeaux de sucre. Le sucre passe alors à travers un tamis vibreur pour la séparation des grumeaux, puis à travers un aimant pour l'élimination des corps étrangers ferriques. Il est humidifié pour favoriser le mélange. Le mélange, effectué dans les mouleuses, donne la forme et le poids au sucre. Le sucre est stocké avant la mise en boîte puis stocké pendant 24h au niveau du magasin avant son expédition.

Granulé :

Sucre granulé en sacs de 50 Kg ou en sachets de 1 et 2 Kg Commercialisés sous la marque PANTHERE.

II. Contrôle et analyses du laboratoire



2.1 Rôle et importance du laboratoire

Le laboratoire joue un rôle dynamique au sein de l'usine en dirigeant plusieurs paramètres rentrant dans la production pour garantir au client un produit de qualité.

Allant dans le sens de cette importance primordiale, la COSUMAR a équipé depuis ses premières années d'activité son unité de production d'un laboratoire en vue d'un contrôle rigoureux. Ce service a le pouvoir d'accepter ou de refuser tout arrivage de sucre brut s'il ne répond pas aux exigences requises dans le cahier de charge comme il a le pouvoir d'arrêter la chaîne de fabrication s'il le juge nécessaire.

L'activité de contrôle s'effectue soit de manière directe et touche les différentes étapes du raffinage allant du sucre brut jusqu'au sucre raffiné en passant par les produits intermédiaires (sirop, commune, masse cuite etc....), soit de manière indirecte exerçant sur d'autres produits dont la non-conformité aux exigences peut avoir des répercussions sur le produit fini tel que l'eau et la chaux, ou encore sur l'hygiène tel que les produits de désinfection. Ce contrôle s'exerce également sur tous les produits fournis à la COSUMAR et ce dans un but de s'assurer de leur correspondance aux conditions pré-établis dans le contrat tel que la vérification de la concentration de certains produits (soude, etc....). La décision du laboratoire est prise en considération aussi bien par les responsables de la production (chef d'unité, ouvrier etc....) que par les autres services.

2.2 Travail au sein du laboratoire

Le prélèvement des échantillons constitue pour toute analyse un élément extrêmement important. L'analyse peut être aussi précise que l'on veut, un échantillonnage incorrect donnera toujours un résultat contestable, cela est particulièrement vrai en sucrerie où les échantillons sont en plus sujets à une altération chimique et microbienne.

Conscient de l'importance de l'échantillonnage les laborantins accordent un grand intérêt à leur échantillon en respectant les règles d'échantillonnage qui leur permettent d'avoir un échantillon représentatif du lot qui est immédiatement analysé afin d'éviter toute menace d'altération.

Les laborantins procèdent de manière régulière à intervalle fixe au prélèvement d'échantillons dans différents services, à différentes étapes du procédé de raffinage. Ces prélèvements se font dans des récipients propres rincés à deux reprises par la solution à analyser pour les prélèvements de nature liquide. Quant aux prélèvements solides ils se font dans des récipients propres et secs.

Les échantillons sont analysés très peu de temps après leur prélèvement. Et ne nécessite par conséquent aucun autre entreposage. Cependant certains échantillons peuvent être gardés après analyse pour des raisons de vérification des résultats.

Les résultats sont enregistrés par les laborantins sur différents supports, le support papier est le plus utilisé. Actuellement, le support informatique prend de plus en plus d'ampleur en vue de répondre aux normes universellement reconnues dans les domaines du contrôle et de la qualité.



2.3 Analyses effectuées

Afin de suivre le sucre dans ses différentes étapes de transformations, le laboratoire est amené à faire un certain nombre d'analyses qui concernent le sucre brut pour prévoir la qualité du sucre blanc qu'il donnera et déterminer son prix d'achat, on analyse notamment : La polarisation, le taux de cendre, le taux de réducteurs, la coloration, le pH, le taux de dextrane, le taux d'amidon, l'humidité.

Les produits intermédiaires sont suivis de près par les laborantins, ils contrôlent ainsi le brix, le pH, la coloration, la pureté, les cendres et le glucose.

Ces produits sont : Egout riche d'empattage, masse cuite d'empattage, commune avant carbonatation, commune carbonatée, commune filtrée, commune décolorée ou raffinade, raffinade concentrée, masse cuite, sirop 1, sirop 2, sirop 3, Egout B, Mélasse.

Le sucre raffiné : Que ce soit les pains de sucre, morceaux ou sucre granulé ils sont tous sujets à divers contrôles qui sont : la coloration, la teneur en SO_2 , les cendres, le glucose, la pureté, l'humidité et le pH.

CHAPITRE 3 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA STATION DE DECOLORATION ET NANOFILTRATION

I. Introduction

Les sirops de canne contiennent généralement de nombreux composés organiques qui donnent de la couleur au sucre cristallisé et réduisent aussi le rendement de cristallisation. On utilise pour cette application des résines échangeuses d'ions macroporeuses permettant d'éliminer des molécules de forte masse moléculaire, et l'on régénère ces résines avec de la saumure. La meilleure solution consiste à utiliser deux colonnes en série, la première remplie de résine acrylique qui fait le plus gros de la décoloration.

II. Présentation de la décoloration

2.1. Rôle de la décoloration

L'objectif de la phase de décoloration est d'éliminer du sirop des non sucres d'origine organique tels que les caramels, les hexoses, les PDAH, les flavones provoquant la coloration du sirop. La décoloration est effectuée sur un sirop ayant une concentration située entre 60 et 65 Brix, une pureté élevée (99,5 à 99,8) et une température d'environ 80°C.

2.2. Situation de la décoloration dans le processus

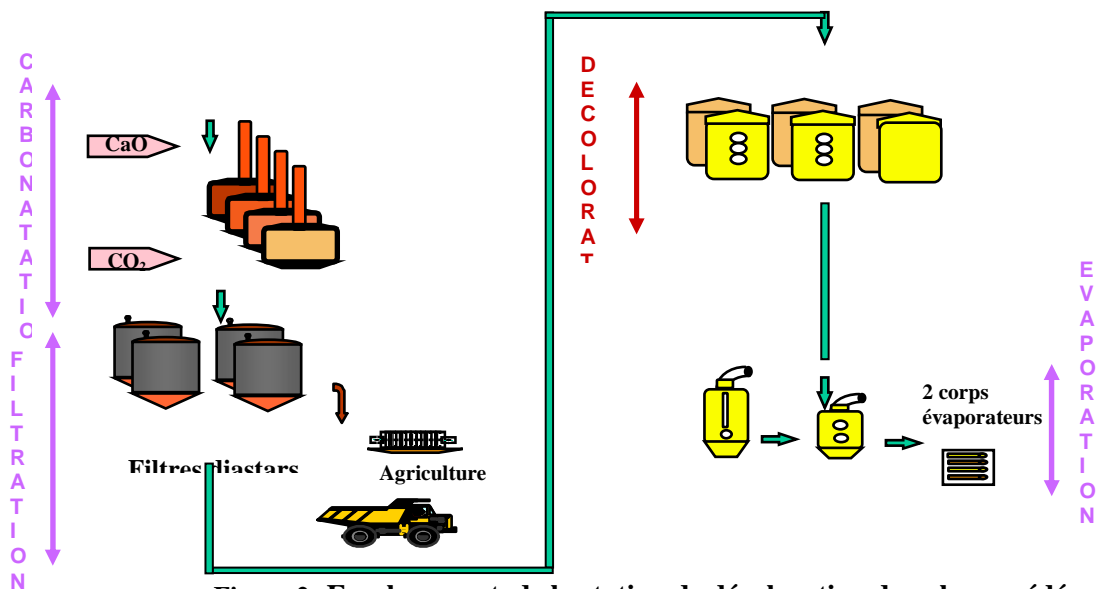


Figure 2: Emplacement de la station de décoloration dans le procédé

2.3. Les réseaux constitutifs d'une colonne de décoloration

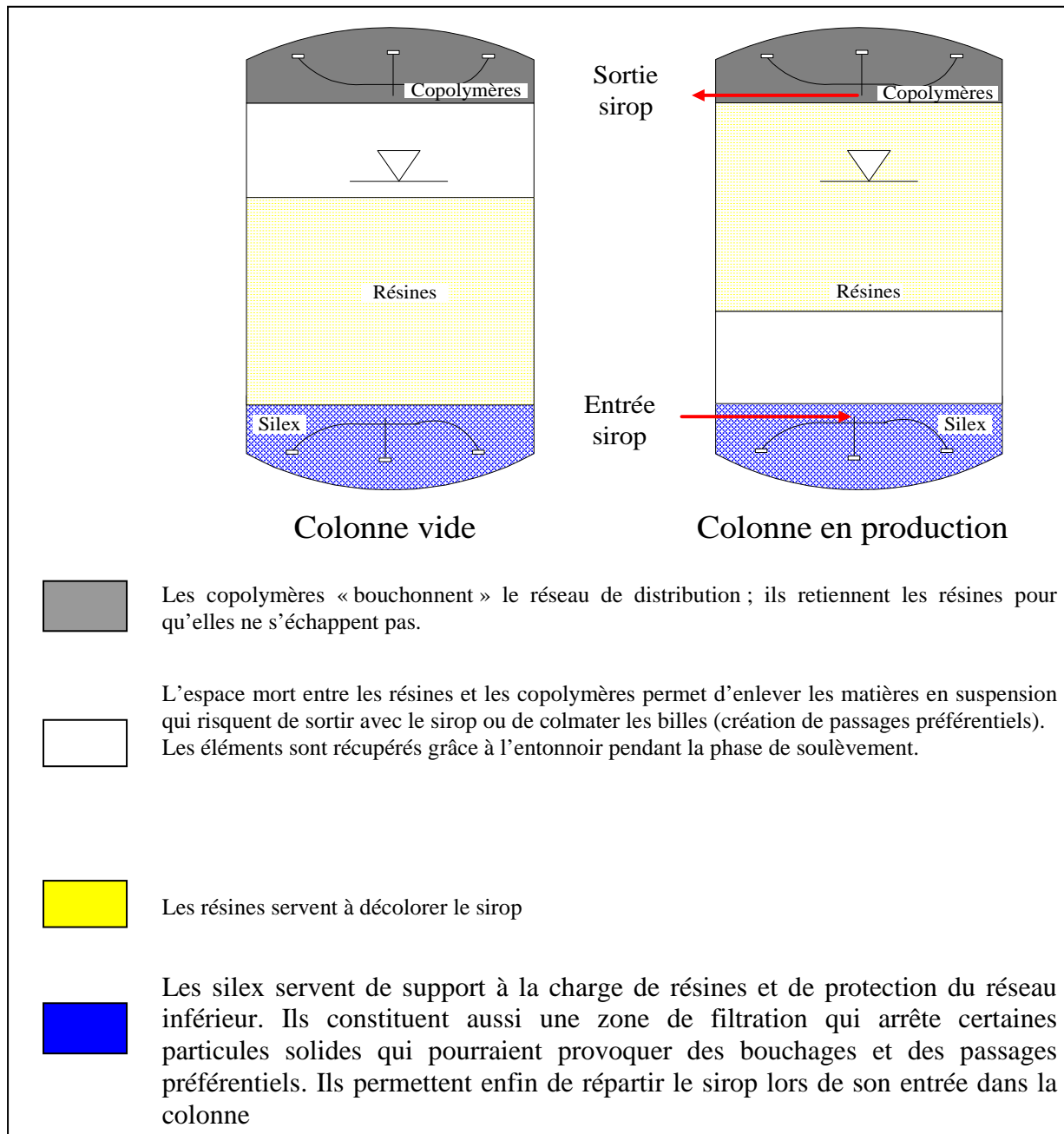


Figure 3: Réseaux constitutif d'une colonne de décoloration

2.4. Principe de fonctionnement de la colonne de décoloration

Durant la phase de production,

- ❖ le sirop entre dans la colonne par le réseau inférieur
- ❖ il traverse en premier lieu les silex, puis les résines qui retiennent les matières colorantes
- ❖ le sirop sort de la colonne par son réseau supérieur, après avoir traversé le lit de copolymères

Notons que

Densité copolymères < densité eau < densité résine < densité sirop,

2.5. Principe de rétention des colorants par les résines

❖ Qu'est-ce qu'une résine ?

C'est un échangeur d'ions présenté sous forme de bille macroporeuse

- Les résines utilisées sont des échangeurs d'anions (Cl^-) à caractère fortement basique avec un groupement ammonium quaternaire (chargé positivement et relié à l'anion Cl^-)

❖ Quelle est sa composition ?

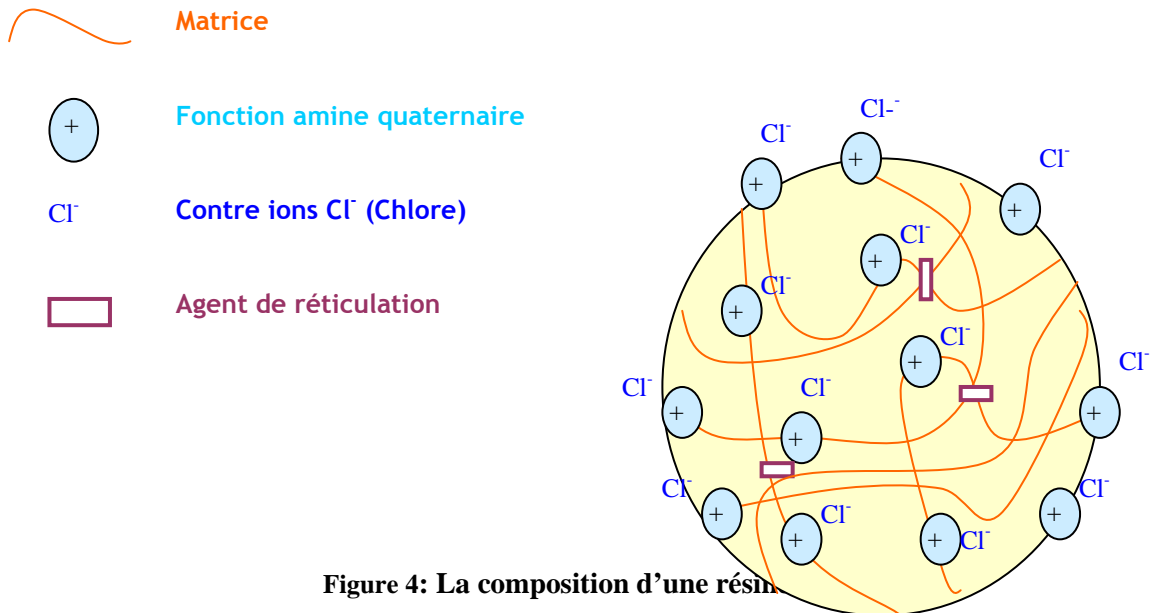


Figure 4: La composition d'une résine



- Une matrice organique (polymère inerte styrénique très hydrophobe) constitue le support de l'échangeur. La porosité de la matrice est élevée, ce qui permet d'avoir une surface d'échange maximale. Des agents de réticulation permettent de donner plus de cohésion à la structure.

- Des fonctions amines quaternaires sont fixées sur la matrice organique. Elles interviennent dans les échanges d'ions (c'est-à-dire dans les phénomènes de rétention des matières colorantes).

- Des contre ions mobiles peuvent être échangés contre des matières colorantes.

2.6. Comment la résine échangeuse d'ions retient-elle les matières colorantes ?

2.7.1. Caractéristiques des matières colorantes

Il s'agit de macromolécules qui ont un comportement d'acide faible :

- ❖ 50% de P.D.A.H : Les hexoses, chauffés dans un milieu alcalin, se décomposent en divers acides organiques (acétique, lactique, oxalique...) et en colorant brun. Les composés obtenus dépendent de la température, de la durée de chauffage, de la nature de l'alcalin employé, de la composition des hexoses obtenus par décomposition du saccharose
- ❖ 30 % des caramels : Ils sont obtenus par la dégradation du saccharose quand il est chauffé au-delà de la température de fusion. L'évaporation progressive des molécules d'eau, au cours de cette surchauffe, conduit à l'apparition d'une multitude de produits dégradés de couleur brune, solubles dans l'eau, accompagnés de divers dérivés du Furfural, d'aldéhyde et même de gaz carbonique
- ❖ 18 % de mélanoïdines La réaction de condensation entre les sucres réducteurs et les aminoacides est connue sous le nom de réaction de Maillard. Elle est influencée par:
 - ✚ La nature des réactifs (acides aminés, sucres réducteurs)
 - ✚ La température
 - ✚ Le pH
 - ✚ Les métaux

La réaction aminoacides/sucre réducteur produit des colorants jaune clair, puis des colorants bruns.



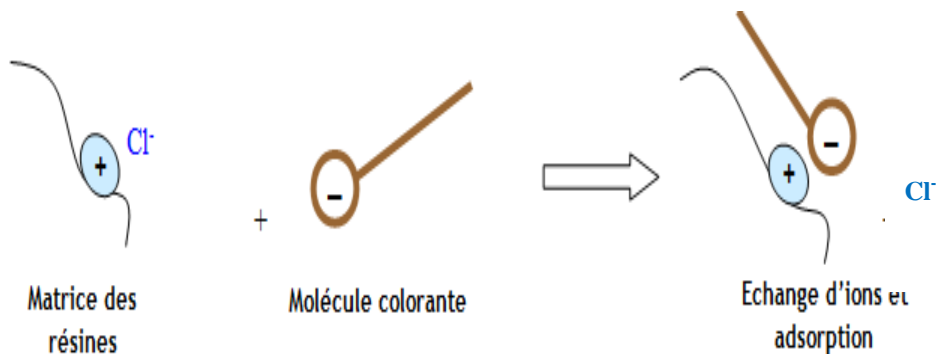
- ❖ 2 % des flavones ce sont des colorants naturels, composés anthocyaniques caroténoïdes, existant dans la cellule de la canne à sucre, et que l'on retrouve dégradés en toute petite quantité.

La rétention des matières colorantes par les résines

La bille de résine adsorbe les matières colorantes par échange d'ions. Le phénomène est réalisé par l'intermédiaire de sa surface d'échange active.

Deux phénomènes ont lieu à cette occasion (à pH basique) :

- ❖ Un échange d'ions entre les colorants (chargés négativement) et les ammoniums quaternaires de la résine (chargés positivement), ce qui entraîne la libération des contre ions Cl^-
- ❖ Un phénomène d'adsorption selon le poids moléculaire des particules et la taille des pores des résines



2.7. Principe de régénération des colonnes de décoloration

2.7.1. La régénération basique

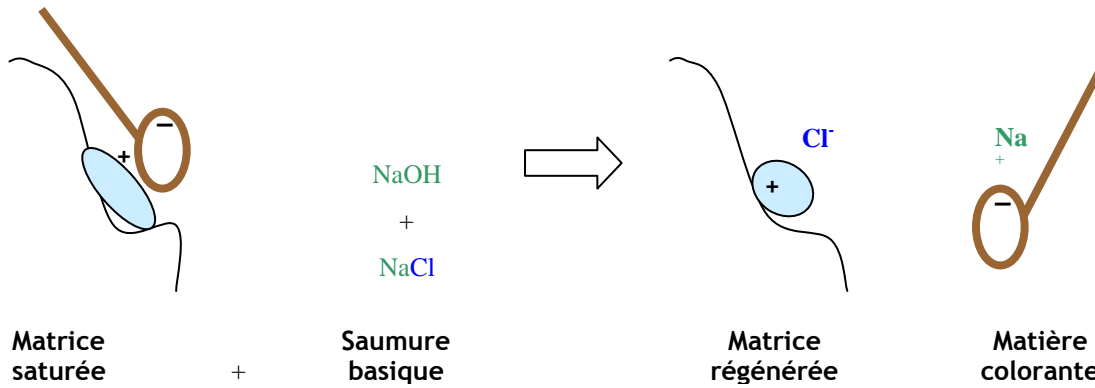
La saturation de la bille de résine en matières colorantes signifie que tous les contre ions Cl^- présents initialement sur la bille de résine ont été remplacés par des molécules colorantes.

Une fois que la bille de résine est saturée en matière colorante, on la met en contact avec une solution de saumure basique afin de la régénérer, c'est à dire d'éliminer les colorants et de les remplacer par de nouveaux contre ions Cl^- .

Les deux phénomènes qui ont lieu à cette occasion sont :

- ❖ Une action chimique : les ions Cl^- de la saumure se fixent sur les fonctions amines quaternaires de la résine, ce qui libère les matières colorantes

- ❖ Une action physique : la bille de résine se rétracte au contact de la saumure, la taille des pores diminue et la bille largue les matières colorantes qu'elle retenait



La circulation de la saumure se fait à contre-courant dans la ligne régénérée.

La saumure basique, un mélange de sel et de soude concentré puis dilué avec de l'eau au niveau du mélangeur statique, elle est soit fraîche, soit recyclée par nanofiltration

Les caractéristiques de ces différentes saumures sont :

Tableau 1: Caractéristiques des différentes saumures

	Saumure concentrée	Saumure fraîche	Saumure recyclée
Concentration en sel (g / L)	280	100	100 à 120
Concentration en soude (g / l)	21	7	4 à 7

2.7.2. La régénération acide : intérêt et principe

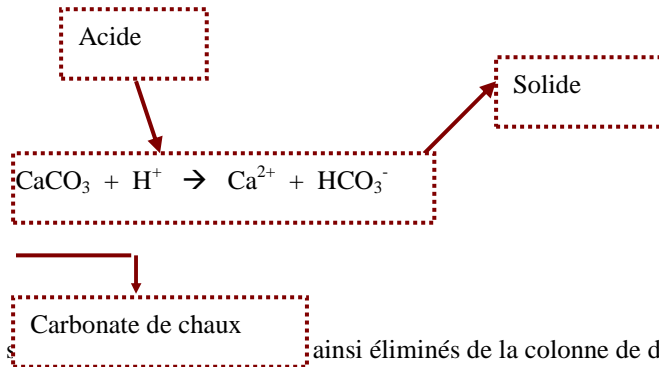


Le but de la régénération acide est de détruire le carbonate de calcaire et autres sels qui n'ont pas été retenus par les filtres, mais qui par contre ont été arrêtés par un élément de la colonne de décoloration.

Cette régénération permet ainsi de nettoyer et de détartrer les résines et les réseaux

Les régénérations acides sont effectuées toutes les 7 à 8 régénérations basiques.

La réaction chimique qui a lieu durant cette régénération est la suivante :



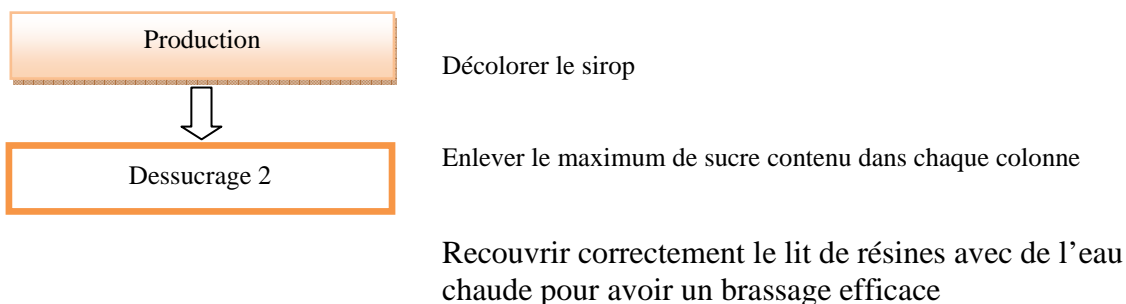
Comment faire une régénération acide ?

La régénération acide se fait en série en passant par le réseau supérieur des colonnes, c'est à dire que le produit passe à contre-courant. L'acide utilisé est mélangé à de l'eau chaude (débit de 24 m³ / h) avant utilisation, pour obtenir une concentration de 5 à 7 g d'acide / L d'eau environ.

Une régénération acide est toujours suivie de deux régénérations basiques :

- la première appelée « post acide » neutralise le pH
- la seconde a pour objectif de rétablir un pH basique dans les colonnes

2.8. Les séquences de régénération des colonnes et leurs objectifs



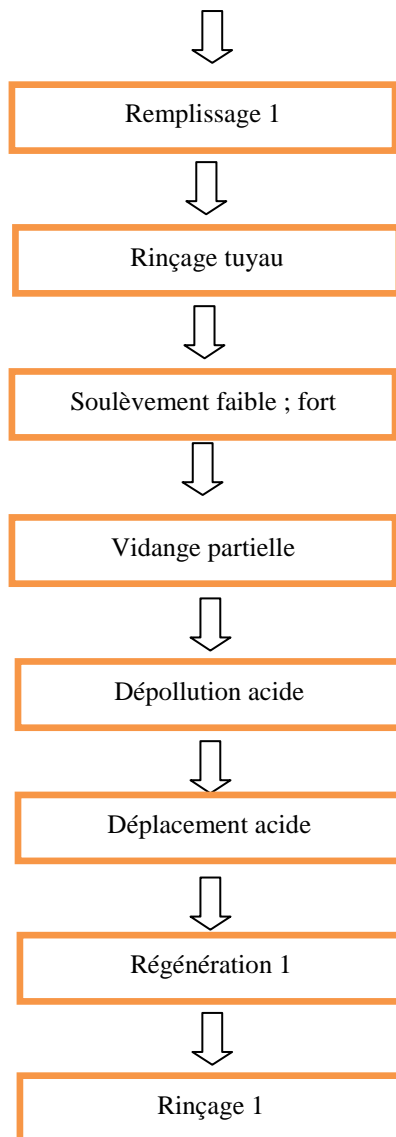


Figure 5: Schéma des étapes de la régénération

III. Points à maîtriser pour une décoloration de qualité

Tableau 2: Points à respecter pour une décoloration de qualité

POINTS A MAITRISER	POURQUOI ?
--------------------	------------



Débit sirop	<p>Il faut savoir optimiser le débit du sirop dans les colonnes, afin d'obtenir un sirop correctement décoloré</p> <p>→ le débit doit être situé entre 25 et 35 m³ / h maximum (colonne 35) 110 débit 70 m³/h</p> <p>→ si le débit dans les colonnes est trop grand, le sirop ne sera pas correctement décoloré</p>
Trouble du sirop	<p>Plus le sirop est trouble, plus il est riche en impuretés (carbonates entre autres) susceptibles de limiter la durée de vie des résines.</p> <p>Il est important que les filtres en amont de la décoloration fassent correctement leur travail pour préserver les résines décolorantes.</p>
pH du sirop	<p>Si le pH du sirop est trop acide, il y a des risques d'inversion du sirop. Le sirop est alors rougeâtre et pose des problèmes au niveau de la cristallisation.</p> <p>Si le pH est trop basique, il y a des risques de recoloration chimique (présence de chaux non précipitée)</p>
Température du sirop	<p>Si le sirop est trop chaud, les résines risquent d'être brisées par choc thermique</p> <p>Si le sirop est trop froid, sa viscosité augmente.</p> <p>Le circuit risque alors de monter en pression, et les réseaux d'être abîmés</p>

IV. Nanofiltration

4.1. Définition de la nanofiltration

^[6] La nanofiltration est un système qui permet de séparer les composants de la saumure de régénération au niveau des membranes des colonnes.

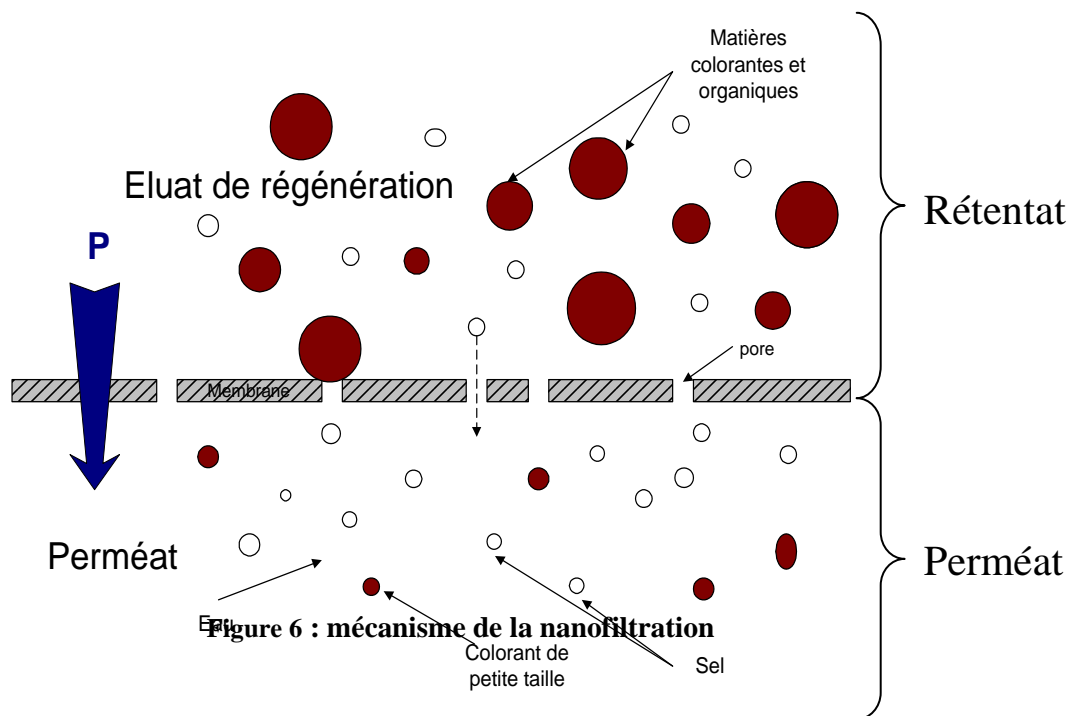
Le système de séparation mis en œuvre dépend de la taille des composants : seules les particules dont la taille est proche du nanomètre peuvent traverser les membranes

4.2. Rôle de la nanofiltration

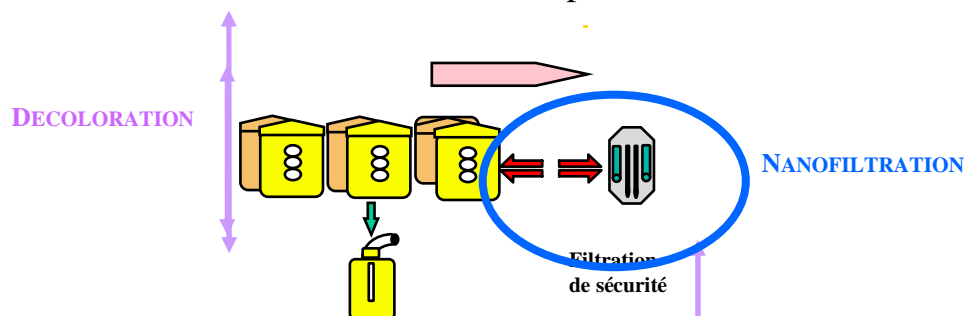
Le but de l'installation de nanofiltration est de recycler la saumure de régénération de la décoloration, et ainsi de récupérer la majeure partie du sel contenue dans ceux-ci.

La saumure usagée est filtrée pour séparer le sel des colorants :

- La fraction saline peut ensuite servir à régénérer à une nouvelle régénération des résines (économie de sel et de soude puisque la fabrication d'une nouvelle saumure de régénération n'est pas nécessaire)
- La fraction contenant les colorants est traitée par la station d'épuration : le système de nanofiltration permet de diminuer les volumes à traiter.



4.3. Situation de la nanofiltration dans le processus



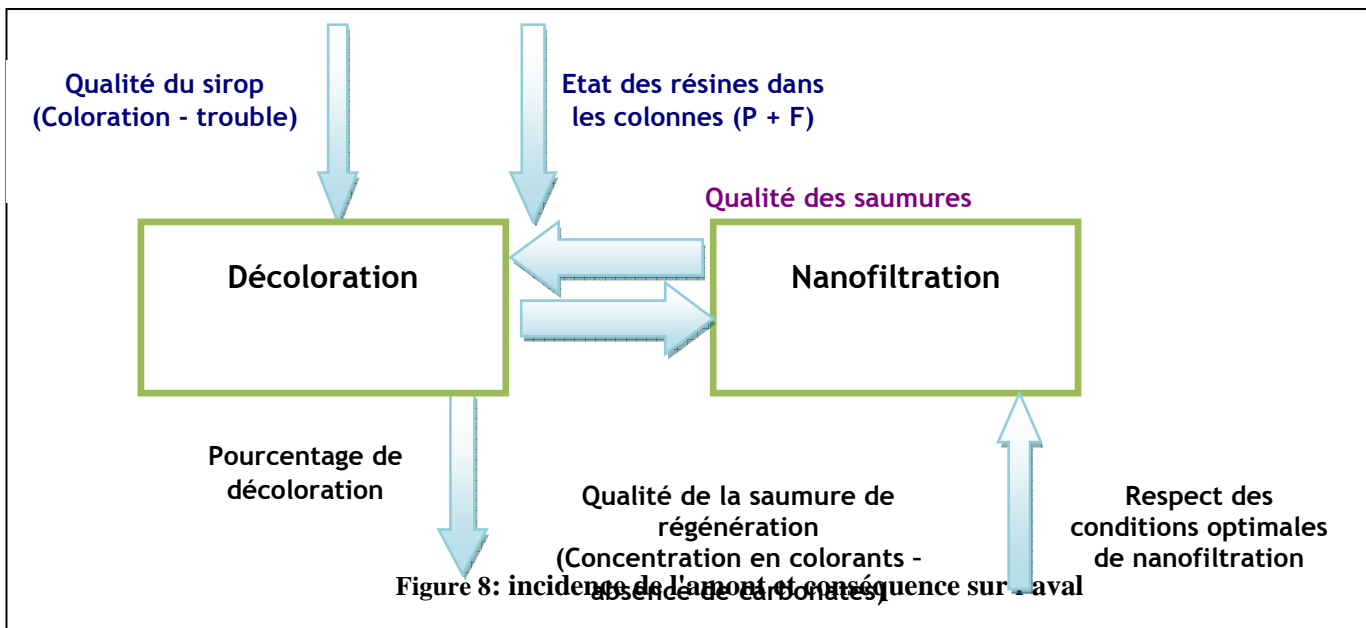


EVAPORATION

Figure 7: Emplacement de la nanofiltration dans le procédé

4.4. Incidence de l'amont et conséquences sur l'aval

La qualité de sirop (coloration, trouble) ainsi que l'état des résines dans les colonnes (Primaire + Finisseuse) ont un impact sur le pourcentage de décoloration et sur la qualité des saumures de régénération à recycler par la nanofiltration

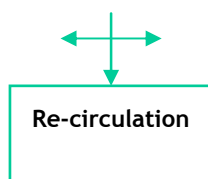


4.5. Etapes de la nanofiltration et leur rôle

Le principe de base de cette technologie est de faire circuler sous pression le produit à filtrer sur la surface de filtration. Ainsi, en ajustant la vitesse de passage du produit, il est possible de limiter le colmatage du media filtrant.

La figure ci-dessous présente les différentes étapes de la nanofiltration

Collecte de la saumure de régénération



Selon les caractéristiques des membranes de filtration
 -Passage à travers l'échangeur (pour refroidir la saumure usagée)

Faculté des Sciences et Techniques - Fès
 B.P. 2202 – R.Séparations par FES (eau + sel) / rétentat
 Nanofiltration (Colorants) (0) 35 60 82 14
 212 (0) 35 60 29 53 (Colorants) et concentration du rétentat



Figure 9: étape de la nanofiltration

4.6. Le matériel de filtration : la colonne

4.6.1. Le matériel

L'installation de nanofiltration comporte douze modules identiques : la structure de chacune est celle décrite ci-dessous.

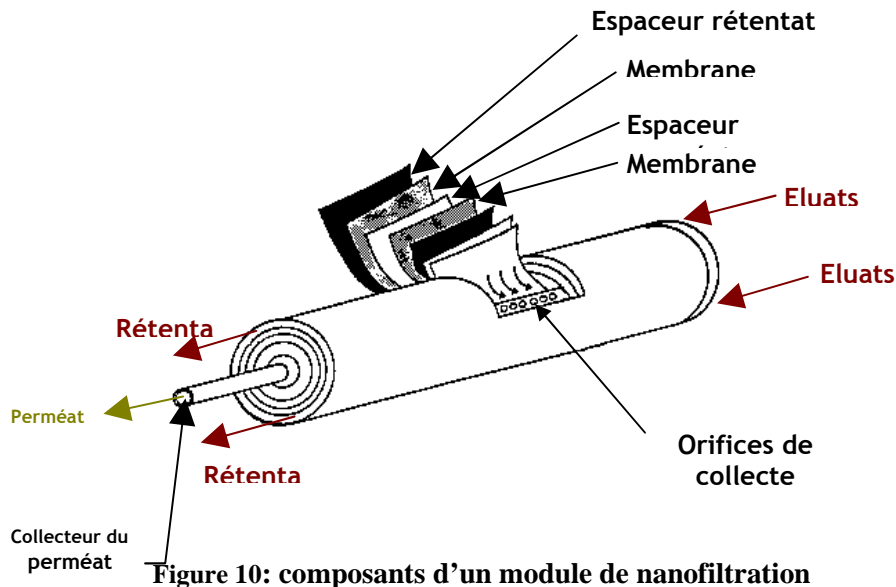


Figure 10: composants d'un module de nanofiltration

Durant toute la filtration, le produit à filtrer se répartit entre ces colonnes

4.6.2. Principe de fonctionnement d'une colonne de filtration

Chacune des colonnes de l'installation est composée de plusieurs membranes au niveau desquelles s'effectue la nanofiltration. L'éluat est distribué entre ces membranes, puis se sépare en deux phases (selon la capacité qu'ont les composants de l'éluat à traverser les membranes) : il s'agit du rétentat et du perméat.

Définitions

- **Eluat** : c'est la phase liquide issue de la régénération des colonnes de décoloration. Cette saumure basique est chargée en colorants et en composés organiques, et ne peut servir à effectuer une nouvelle régénération à moins d'être traitée.
- **Perméat** : il s'agit de la fraction qui traverse librement les membranes. C'est cette fraction qui est récupérée en fin de nanofiltration et qui permettra de régénérer à nouveau les résines. On l'appelle saumure recyclée.

➤ **Retentât :** il est composé d'éléments qui ne peuvent pas traverser les membranes.

C'est dans le retentât qu'est concentrée la majeure partie des colorants et des composés organiques.

Comment se répartissent ces 3 phases dans une colonne de filtration ?

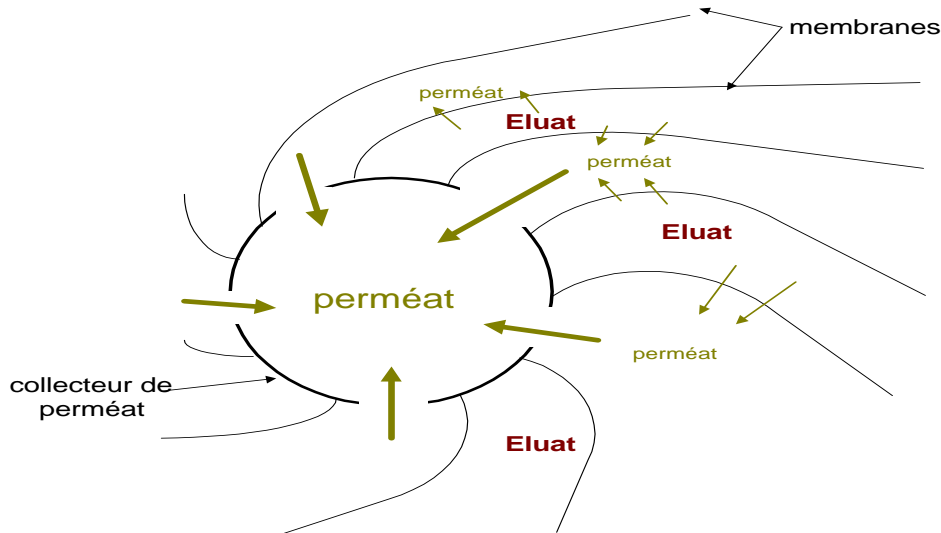


Figure 11: le fonctionnement d'une colonne de filtration

Le perméat traverse les membranes de la colonne et est collecté dans sa partie centrale, tandis que le retentât est retenu dans la partie périphérique de la colonne

4.6.3. Nettoyage des membranes des colonnes

Etape 1 : drainage gravitaire

^[2] En fin de filtration, l'ensemble du circuit est vidangé par gravité. La solution vidangée est ensuite envoyée vers le bassin des éluât puis traitée par la station d'épuration.

Etape 2 : rinçage à l'eau adoucie

Phase 1 : de l'eau adoucie est introduite dans le bac, puis circule dans le circuit représenté ci-dessus. Cette circulation permet de nettoyer les conduites, les échangeurs et les membranes des colonnes de nanofiltration.

Phase 2 : le circuit est vidangé par drainage gravitaire. L'eau adoucie traverse l'échangeur et se réchauffe au contact des éluât qui se refroidissent et vont vers la station.

Etape 3 : nettoyage acide

Un mélange acide est réalisé dans le ballon, selon des proportions prédéterminées par le programme. L'acide utilisé est l'ultrasil 75

La solution suit le même parcours que l'eau adoucie durant : elle rince le circuit puis est vidangée par drainage gravitaire et retraitée à la station d'épuration.

Un cycle de rinçage automatique est ensuite appliqué au circuit.



Etape 4 : nettoyage basique

Le protocole est le même que lors du nettoyage acide (rinçage basique pendant 1h - drainage gravitaire - rinçage à l'eau).

La base utilisée est l'Ultrasil 115. Après nettoyage du circuit puis vidange de celui-ci, il est enfin rincé. Le circuit, ainsi que les membranes de nanofiltration, sont prêtes à réaliser un nouveau cycle de nanofiltration.

4.6.4. Les étapes du nettoyage

Tableau 3 étapes de nettoyage de la nanofiltration

Etape	Temps (s)
Pré-rinçage	300
Dosage réactif 1	120
Nettoyage avec réactif 1	2400
Déplacement réactif1	300
Rinçage1 avec réactif1	360
Rinçage2 avec réactif1	300
Dosage réactif 2	120
Nettoyage avec réactif 2	2400
Déplacement réactif 2	300
Rinçage 1 avec réactif 2	600
Rinçage avec réactif 2	600

V. Principaux paramètres caractérisant le fonctionnement du procédé

5.1. Taux de conversion:

$$Y = \frac{Q_P}{Q_A}$$

Q_p : débit pérméat

Q_A : débit d'alimentation

^[7] Le taux de conversion ou la productivité des membranes exprime la fraction du liquide qui traverse la membrane.

5.2. Flux de perméation

$$J = \frac{Q_P}{S}$$



Q_p : débit perméat

S : surface de la membrane

^[7] Le flux de perméation ou la productivité du procédé défini par le débit de perméation, Q_p , divisé par la surface membranaire. Il représente aussi la vitesse du fluide perpendiculaire à la surface de la membrane, il est exprimé par la relation.

5.3. Taux de rejet

$$R = 1 - \frac{C_P}{C_R}$$

C_p : concentration en NaCl du perméat

C_R : concentration en NaCl du retentât

^[7] Le Taux de rejet ou la Sélectivité égale à 1 signifie que le soluté est parfaitement retenu par la membrane alors qu'un taux de rejet de 0 correspond à un soluté non retenu, concentration identique dans le perméat et le retentât $C_p=C_R$.

5.4. Taux d'échange

Pour calculer le taux d'échange on utilise la relation suivante :

$$\text{Taux d'échange(\%)} = \frac{\text{Quantité NaCl entrée} - \text{Quantité NaCl sortie}}{\text{Quantité NaCl entrée}}$$

5.5. Perméabilité d'une membrane (A)

^[7] La perméabilité (A) d'une membrane est une caractéristique intrinsèque de la membrane qui dépend de sa structure. De façon pratique, la perméabilité peut être définie comme étant le rapport entre le flux de perméation (J_P) et la pression transmembranaire effective :

$$A = \frac{J_P}{\Delta P_m}$$

J_p : flux de permeation.

ΔP_m : pression transmembranaire.



5.6. Résistance d'une membrane (R_m)

^[7] La résistance hydraulique (R_m) d'une membrane peut être 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

$$R_m = \frac{1}{A}$$

Cette relation nous permet de calculer de façon pratique la résistance d'une membrane à partir des mesures de flux de perméation et de la pression transmembranaire.

VI. Points à maîtriser pour une nanofiltration de qualité

Tableau 4 : points à respecter pour le procédé de nanofiltration à COSUMAR

POINTS A MAITRISER	POURQUOI ?
Pression	Les membranes ne doivent pas être soumises à de trop fortes pressions. C'est pourquoi la pression d'entrée dans les colonnes est limitée à 20 bar et la perte de charge dans les membranes à 4,5 bar Quant au filtre de sécurité, il ne doit pas être soumis à une perte de charge supérieure à 3 Bar
Débit	De même que pour la pression, le débit de perméat traversant les colonnes est limité à 12 m ³ /h en début de production pour ne pas abîmer les membranes
Température du rétentat	La température du rétentat à l'entrée des membranes ne doit pas dépasser une valeur donnée

Paramètres liés aux propriétés des colonnes



Paramètres liés à la qualité
de la saumure recyclée

pH	Comme pour la température, une plage de pH doit être respectée Doit être situé entre 8 et 13 En fin de nanofiltration, le pH du perméat doit être ajusté pour l'utilisation de celui-ci en régénération (ajustement à pH 11,5)
Conductivité	La conductivité de la saumure est une donnée de prélèvement de celle-ci pour la nanofiltration : ce sont les saumures les plus « salées » qui sont traitées (> 75 mS / cm) La conductivité du perméat doit être ajustée pour la régénération des colonnes de décoloration (> 160 mS / cm). La maîtrise de ce paramètre est importante pour effectuer une régénération de qualité
Coloration	Les colorants doivent être correctement retenus dans le retentât, afin d'obtenir une saumure recyclée de qualité. En effet, une saumure trop colorée ne permettrait pas de régénérer correctement les résines
Température de la saumure recyclée	La température, abaissée en début de nanofiltration pour ne pas détériorer les membranes des colonnes, doit être réajustée en vue de la régénération des résines, au même titre que la conductivité

VII. Le colmatage

7.1. Généralités sur le colmatage

^[8] Le colmatage découle de l'accumulation de matière à la surface des membranes. Quand un système membranaire est opéré à pression transmembranaire constante, la conséquence la plus problématique du colmatage est une diminution, parfois extrêmement accentuée, du flux de perméation dans le temps.

D'autres conséquences directes ou indirectes du colmatage sont une diminution de la vie active des membranes, des lavages plus fréquents, et donc des consommations de produits chimiques plus importantes et la gestion/disposition d'eaux usées, et des dépenses supplémentaires d'énergie pour compenser la baisse de perméabilité des membranes causée par le colmatage. Facteurs influençant le colmatage des membranes par la matière organique.

7.2. L'effet du pouvoir ionique

^[8] Plus la force ionique de la solution est élevée (ajustement avec du NaCl), et plus la perte de flux de perméation a été élevée, les auteurs expliquent cela par le fait que la résistance hydraulique du gâteau augmente avec son épaisseur et sa compacité. À force ionique élevée, la charge électrique de la membrane et celle des macromolécules humiques est réduite d'une manière significative, ce qui réduit la répulsion électrostatique entre ces macromolécules. Par conséquent,



le dépôt de matière organique (MO) sur la surface est facilité (moins de forces de répulsion) et le gâteau devient plus épais. De plus, avec l'augmentation de la force ionique, la répulsion électrostatique entre les chaînes organiques diminue, et les molécules humiques tendent à avoir une structure plus compacte, ce qui donne un gâteau plus compact et donc une plus grande résistance à l'écoulement.

7.3. L'effet du pH de la solution à filtrer

^[8] L'étude de Hong et Elimelech (1997) montre que l'ajout de 10^{-3} M de Ca^{2+} dans l'eau accélère grandement la baisse du flux de perméation le Ca^{2+} se lie aux groupes fonctionnels (spécialement carboxyliques) de la matière organique (MO), formant ainsi des complexes. Cela réduirait la charge de la MO. Dans une étude préliminaire, les auteurs ont aussi mis en évidence une réduction de la charge de la membrane par ajout de Ca^{2+} . La complexation de la MO par le calcium génère

7.4. Flux de perméation initiale (JPO)

^[8] L'effet du flux de perméation initial peut s'expliquer en partie par l'augmentation de la pression d'opération qui entraînerait une plus grande compression du gâteau. D'autres chercheurs ont mis en évidence une augmentation de la résistance spécifique du gâteau avec l'augmentation de la pression transmembranaire peut aussi s'expliquer par le fait que le volume filtré est plus grand aux flux de perméation élevés, et donc il y a plus de substances colmatant qui sont envoyées vers la membrane, augmentant ainsi plus vite la masse de particules déposées sur la surface et dans les pores de la membrane.



CHAPITRE 4 : PARTIE PRATIQUE

Objectifs

- ⇒ *Evaluation des paramètres de fonctionnement de la nanofiltration*
- ⇒ *Améliorer la qualité de la saumure recyclée*

I. Introduction

Dans l'industrie sucrière, les résines échangeuses d'ions sont largement utilisées pour décolorer les sirops de sucre de canne. La régénération des résines est effectuée en passant une saumure alcaline à travers le lit de résine pour désorber les colorants. L'effluent de régénération est caractérisé par une forte salinité et une forte demande chimique en oxygène.

Parmi les grandeurs qui jugent les performances de la nanofiltration sont le débit perméat, la concentration en NaCl récupéré et la capacité de rétention des colorants.

Afin d'évaluer l'efficacité du procédé, on va suivre les paramètres de fonctionnement pendant plusieurs cycles.

1.1. Evaluation des paramètres :

1.1.1. Taux de conversion des membranes

$$Y = \frac{Q_P}{Q_A}$$

Pendant plusieurs cycles, du 08 avril au 08 Mai, on a calculé le taux de conversion ainsi que la moyenne des taux, les résultats sont montrés dans le tableau suivant



Tableau 5 : résultats des moyens de taux de conversion pour 26 cycles

Date	Q_p (m ³ /h)	Q_A (m ³ /h)	Y
1	8.89	10	0.889
2	8.91	10	0.891
3	8.71	10	0.871
4	9.73	10	0.973
5	8.74	10	0.874
6	8.44	10	0.844
7	8.70	10	0.870
8	8.41	10	0.841
9	6.74	10	0.674
10	8.11	10	0.811
11	6.88	10	0.688
12	6.91	10	0.691
13	6.70	10	0.670
14	7.09	10	0.709
15	7.08	10	0.708
16	6.32	10	0.632
17	6.39	10	0.639
18	6.24	10	0.624
19	6.45	10	0.645
20	6.40	10	0.640
21	6.57	10	0.657
22	5.78	10	0.578
23	6.44	10	0.644
24	6.22	10	0.622
25	6.66	10	0.666
26	6.48	10	0.648
27	6.19	10	0.619

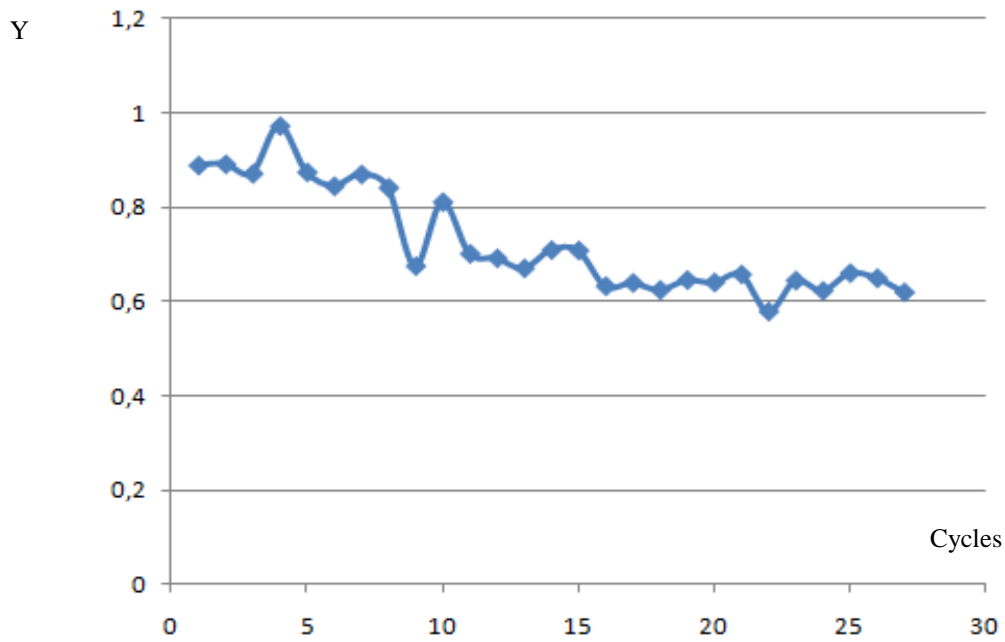


Figure 12: Courbe de variation des moyennes des taux de conversions

Interprétation

On remarque une grande variation du rendement moyen d'un cycle à l'autre ; or que le taux de conversion recommandé par le fabricant est de 5.5%.

1.1.2. Flux de perméation

$$J = \frac{Q_P}{S}$$

Surface unitaire = 27.5m²

Pour les 18 membranes S=445 m³

Afin d'évaluer la productivité du procédé, on a exploité les valeurs des paramètres de la marche prises par les opérateurs chaque heure durant les cycles de nanofiltration.



Tableau 6 : résultats des flux de perméation pour 27 cycles

Cycle	Q_p (m ³ /h)	J (l/h/m ³)
1	8.89	19.97
2	8.91	20.03
3	8.71	19.58
4	9.73	21.86
5	8.74	19.65
6	8.44	18.97
7	8.70	19.55
8	8.41	18.90
9	6.74	15.16
10	8.11	18.22
11	6.88	15.48
12	6.91	15.53
13	6.70	15.07
14	7.09	15.94
15	7.08	15.93
16	6.32	14.20
17	6.39	14.37
18	6.24	14.03
19	6.45	14.49
20	6.40	14.39
21	6.57	14.78
22	5.78	13.00
23	6.44	14.48
24	6.22	13.97
25	6.66	14.97
26	6.48	14.58
27	6.19	13.91

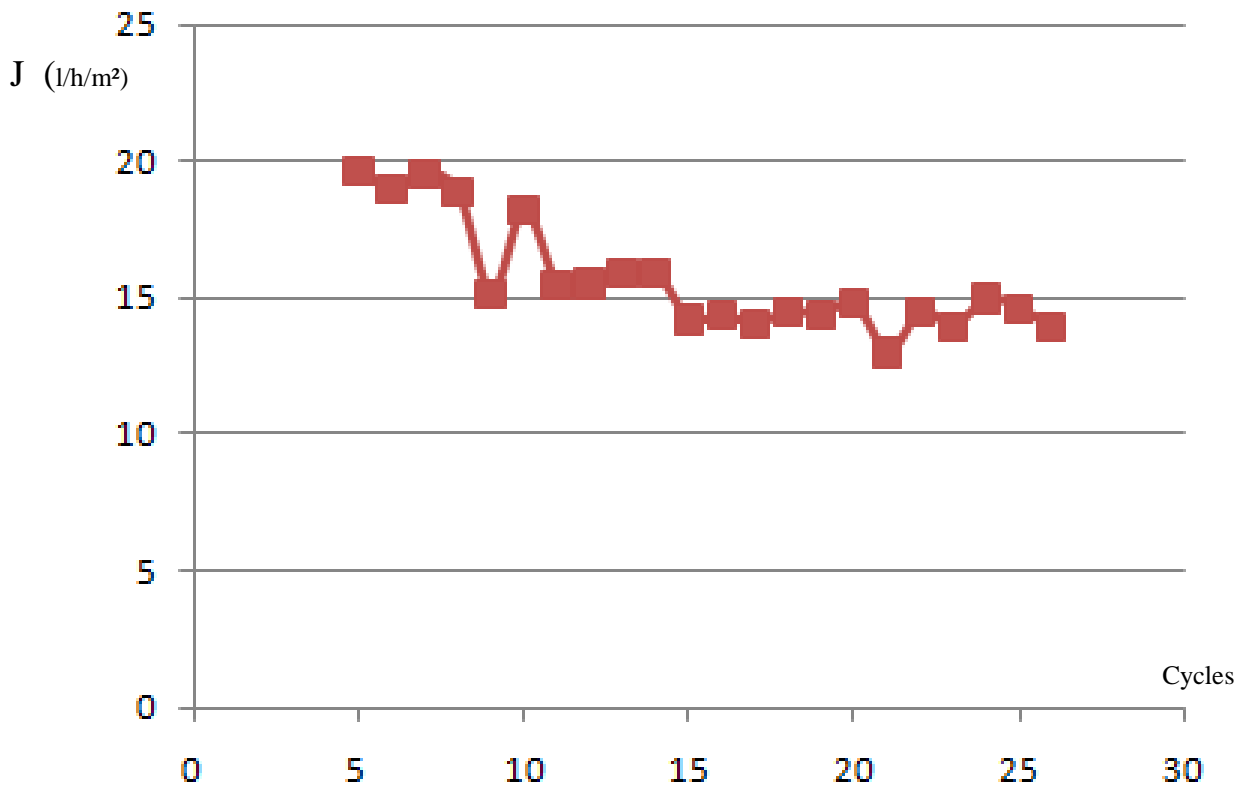


Figure 13: courbe de variation des flux de perméation

Interprétation

On remarque une grande variabilité entre les moyennes des flux ainsi que par rapport à la valeur recommandée par Novasep (fournisseur) qui est égale à 20 l/h/m².

1.1.3. Taux de rejet

$$R = 1 - \frac{C_P}{C_R}$$

Pour six cycles on a mesuré la concentration en NaCl dans le retentat et le perméat à la fin de chaque cycle.

Tableau 7 : résultats des taux de rejets dans six cycles de nanofiltration



Cycle	C _P (g/l)	C _R (g/l)	R
1	74	70	-0,057
2	64	60	-0,066
3	44	42	-0,047
4	74	70	-0,057
5	86	84	-0,023
6	80	76	-0,052
Moyenne	70	67	-0.05

Interprétation

La valeur trouvée n'est pas significativement différente par rapport à la valeur cible qui est égale à 0, donc la sélectivité des membranes est bonne.

1.1.4. Taux de rétention :

$$Tr(\%) = \frac{DO_0 - DO_p}{DO_0}$$

Le taux de rétention garanti par le fournisseur est de 80%, on se base sur les mesures de la densité optique de la saumure récupérée et du perméat, les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 8 : résultats des taux de rétention pendant six cycles

Cycle	DO ₀	DO _p	Tr (%)
1	0,756	0.421	44.31
2	1.321	0.862	34.74
3	1.267	0.821	35.20
4	0.869	0.605	30.37
5	1.386	0.841	39.32
6	1.653	0.752	54.50

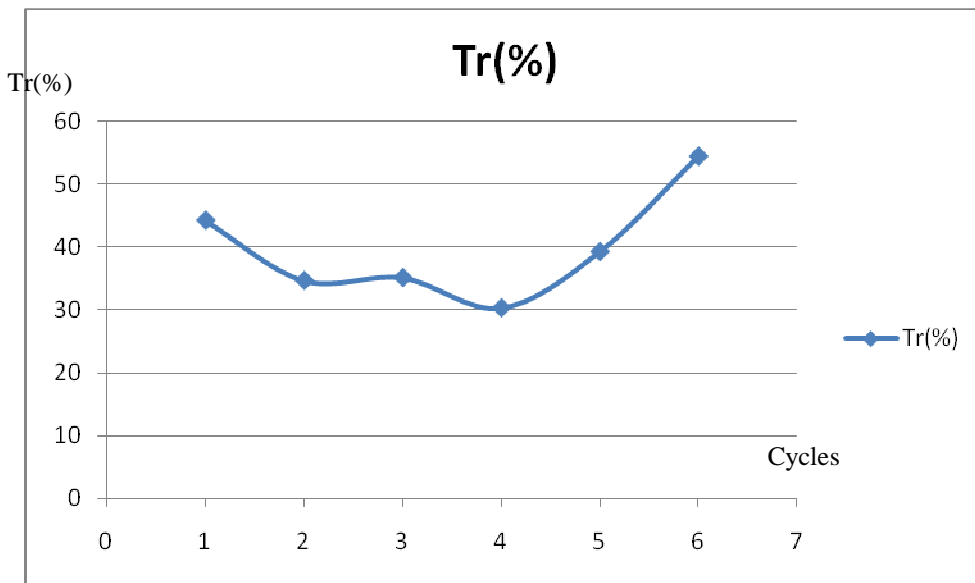


Figure 14: Taux de rétention pendant 10 cycles

Le taux de rétention des matières organiques est inférieure à 80% et qui augmente progressivement, cette augmentation peut être expliquée par la formation d'une couche sur les membranes, due au colmatage.

On a calculé le taux de rétention de chaque module de nanofiltration afin de faire une comparaison entre les 12 modules les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant

Tableau 9 : valeurs λ et du taux de rétention pour chaque module de la nanofiltration

		$\lambda=420$	Tr(%)
1 ^{er} étage	A	0.778	59.60
	C	0.799	58.51
	E	0.825	57.16
	G	0.953	50.51
	I	1.069	44.49
	K	0.777	59.65
2 ^{ème} étage	B	0.784	59.29
	D	0.881	54.25
	F	0.571	70.35

Tr(%)

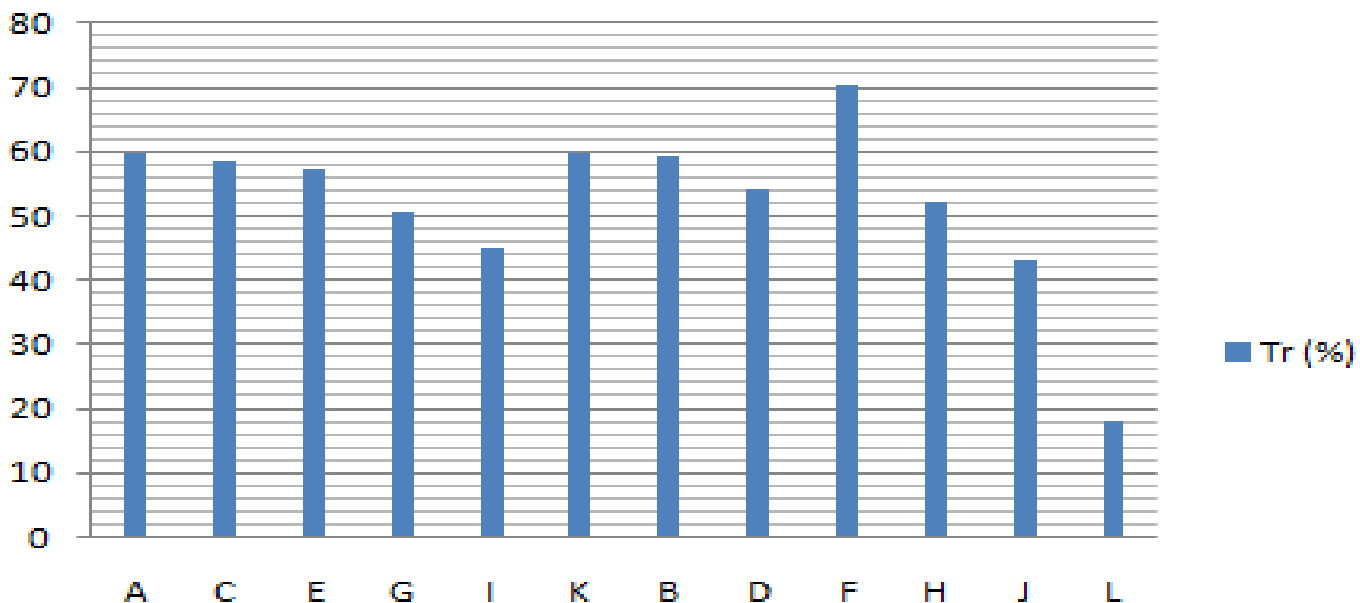




Figure 15: courbe de comparaison entre les 12 modules

Interprétation

Le taux de décoloration est très faible par rapport à la valeur cible est qui de 80% et varie d'une membrane à l'autre ce qui montre le problème du colmatage des membranes (une fuite du retentât vers le perméat).
On comparant les 2 étages on peut constater que la coloration en premier étage est meilleure que celle du deuxième.

1.2. Conclusion

On se basant sur les résultats obtenue lors du suivie des paramètres de fonctionnement de nanofiltration, on peut tirer comme conclusion que le procédés de nanofiltration ne fonctionne pas selon les performances recommandés ce qui pousse à optimiser les paramètres de fonctionnement.

II. Etude des éléments de la nanofiltration

2.1. Causes

- ✚ La saumure basique n'est pas dans la bonne zone de récupération lors de la régénération
- ✚ Membranes colmatées ou déformés
- ✚ Mauvais nettoyage

2.2. Etudes des causes

- ✚ Qualités des effluents de décoloration :

Le système de nanofiltration traite la saumure basique récupérée lors de la régénération des résines de décoloration, cette saumure est utilisée pour la régénération suivante.

Les caractéristiques recommandées de la saumures a traité :

Tableau 10 : caractéristique de la saumure basique

Volume par cycle	66 m ³
Concentration en sel	80 g/l
Température	60 °C
pH	De 7 à 13
T°C	Entre 50 et 60

2.2.1. La caractéristique actuelle de la saumure traitée

Pour évaluer l'efficacité de la procédure de régénération nous avons mesuré la concentration de NaCl à la sortie de la colonne pendant la régénération et le déplacement en fonction du volume de la saumure.

Tableau 11 : les concentrations en NaCl à la sortie des colonnes de décoloration

V (m3)	NaCl (g/l)	Destination
10	2	Eau recyclée (E.R)
15	2	Eau recyclée
20	2	Egout
25	10	Egout
3	21	Egout
35	22	Egout
40	38	Nanofiltration
45	52	Nanofiltration
50	81	Nanofiltration
55	84	Nanofiltration



60	89	Nanofiltration
65	98	Nanofiltration
70	103	Nanofiltration
75	98	Nanofiltration
80	89	Nanofiltration
85	89	Nanofiltration
95	56	Egout
105	20	Egout
115	19	Egout
125	10	Egout
135	6	Egout
140	10	Egout
150	7	E.R
160	10	E.R
170	8	E.R
180	8	E.R
190	8	E.R
200	8	E.R
210	6	E.R

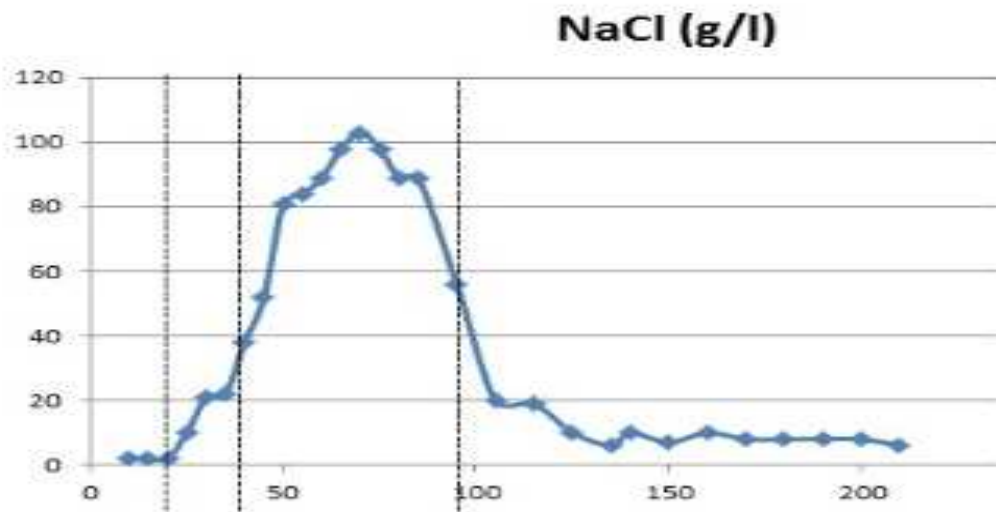


Figure 16: courbe d'éluion à la sortie des résines

Cinq fractions ont été caractérisées par leur teneur en sel, on remarque que la fraction qui subit le traitement par nanofiltration est décalée de 10 m³.

Après avoir calculé la moyenne de la concentration de NaCl dans la zone de récupération on a trouvé une valeur de 72g/l qui n'est pas conforme à la valeur ciblée par le fabricant.

Saumure récupérée

Tableau 12 : caractéristiques actuelles de la saumure récupérée

Volume par cycle	70.4 m ³ /h
------------------	------------------------



Concentration en NaCl	72 g/l
Quantité du sel	506.9 kg

Pérméat

Volume par cycle	49.84 m ³ /h
Concentration en NaCl	74 g/l
Quantité du sel	368.9 kg



Quantité de sel ajoutée est 383.1 Kg

Pérméat après l'appoint

Volume par cycle	75.2 m ³ /h
Concentration en NaCl	100 g/l
Quantité du sel	752 kg



Afin de mettre en évidence la qualité de la saumure à traiter par nanofiltration, on va suivre la concentration de NaCl le pH et la température pour 10 cycle

Tableau 13 : Suivre des caractéristiques de la saumure à traiter

Cycle	NaCl (g/l)	pH	T °C
1	72	13.3	49
2	66	13	49
3	74	13.2	50
4	72	13	49
5	58	13	49
6	64	13.6	50
7	60	12.8	50
8	70	12.9	49
9	64	13.1	50
10	66	13.4	50

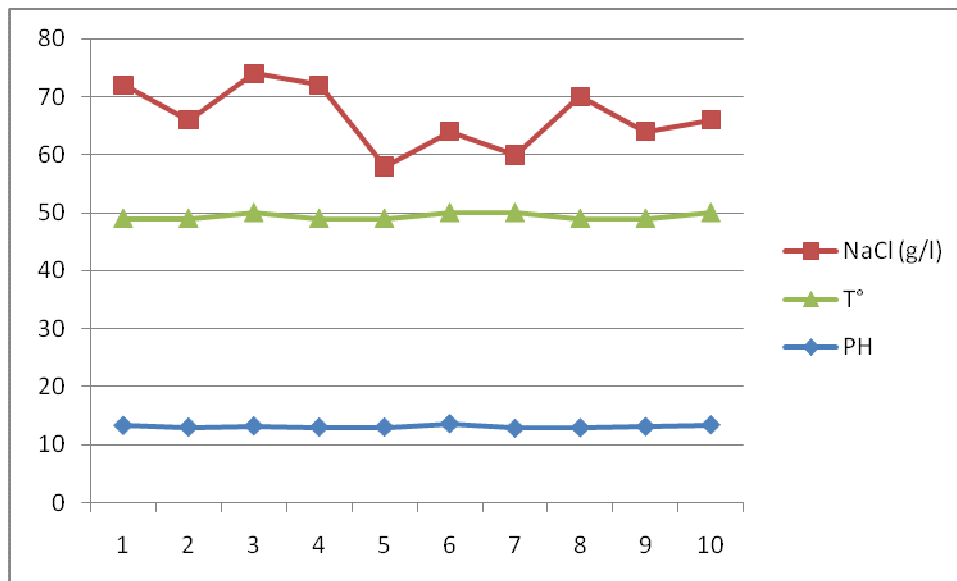




Figure 17 : Evolution des caractéristiques de la saumure récupérée

Nous remarquons que la température et le pH reste stable pendant les 10 cycles sur des valeurs raisonable par rapport aux recommandation

Pour la concentration en NaCl on constate des variations entre 60 et 76 g/l, on peut expliquer cette variation par le fait que l'ajout de la saumure fraiche n'est pas bien maitrisé

On peut l'expliquer aussi par le décalage de la fenêtre de la fraction récupérée pendant la régénération des colonnes.

Modification

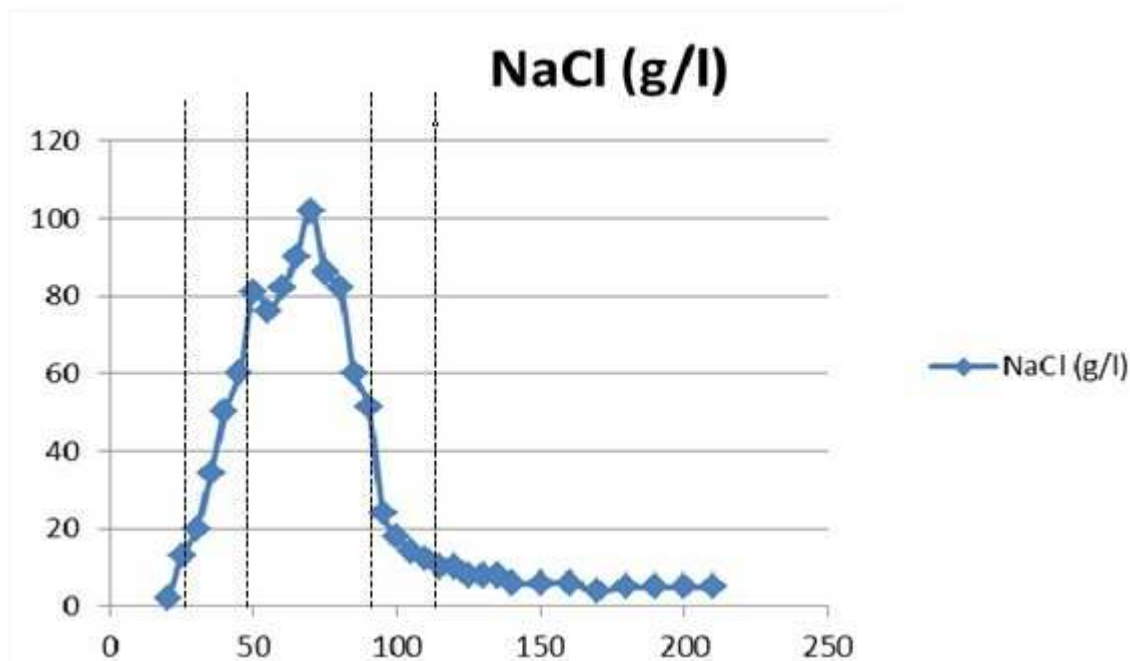
Afin d'augmenter la qualité de la saumure récupérée on a diminué le volume de la fraction (3) de 15 (m³) à 10 (m³). Et on a ajouté 5 m³ dans la phase de la fraction (4).

Tableau 14 : concentrations en NaCl à la sortie des colonnes après modification

V (m3)	NaCl (g/l)	Destination
10	2	Eau recyclée
15	2.1	Eau recyclée
20	2	Egout
25	13	Egout
30	20	Egout
35	34	Egout
40	50	N.F
45	60	N.F
50	81	N.F
55	76	N.F
60	82	N.F
65	90	N.F
70	102	N.F
75	86	N.F
80	82	N.F
85	60	Egout
90	51	Egout
95	24	Egout
100	18	Egout
105	14	Egout
110	12	Egout
115	10	Egout
120	10	E.R



125	8	E.R
130	8	E.R
135	8	E.R
140	6	E.R
150	6	E.R
160	6	E.R
170	4	E.R
180	5	E.R
190	5	E.R
200	5	E.R
210	5	E.R



Après avoir calculé la moyenne de la concentration en sel dans la fraction 3 on a trouvé une valeur de 77 g/l qui est proche à la valeur cible.

Après avoir calculé la moyenne de la concentration en sel dans la fraction 3 on a trouvé une valeur de 77 g/l qui est proche à la valeur cible.

2.2.2. Etat des membranes

Afin de vérifier l'état des membranes on a fait un suivie de l'évolution des pressions d'entrée et le débit pérmeat pendant le même cycle.

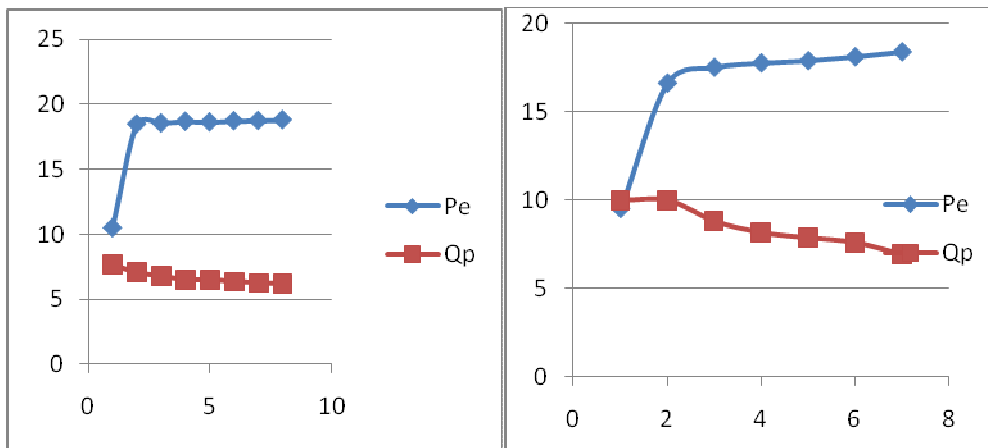


Figure 19: Evolution du débit perméat et la pression à l'entrée pendant deux cycles

Interprétation

Normalement la pression à l'entrée doit augmenter à chaque diminution du débit au-dessous de $10 \text{ m}^3/\text{h}$

La pression d'entrée augmente rapidement dès le démarrage du cycle, et après reste relativement stable jusqu'à la fin de la production

On remarque aussi une diminution du débit perméat même si la pression d'entrée est très élevée (un problème de colmatage des membranes très clair).

2.3. Etude des causes de colmatage

2.3.1. Qualité d'eau de nettoyage

Pour le nettoyage de la nanofiltration on utilise l'eau adoucie qui doit être conformement aux recommandations suivant :

Tableau 15 : Résultats d'analyse de l'eau adoucie

Eléments	Valeur maximal recommandées (mg/l)	Valeur réelles (mg/l) De l'eau adoucie
Fer	0.3	0.2
Silice	10	7.5
Calcium	10	17
Magnésium	0.2	10
Température	60	60

Les teneurs en fer et en silice sont inférieures à la valeur maximal recommandée, les teneurs en calcium et en magnésium sont très supérieur par rapport à la limite exigées.

La teneur élevé en calcium et en magnésium provoque le colmatage rapide des membranes.

Qualité des réactifs



Une fois l'opération de nanofiltration terminée, il est nécessaire de procéder au nettoyage des membranes. Les membranes organiques sont nettoyées chimiquement en 2 étapes:

- un nettoyage basique ($\text{pH} \approx 12$) suivi d'un rinçage
- un nettoyage acide ($\text{pH} \approx 2$) suivi d'un rinçage

Ce nettoyage permet de retrouver les performances qualitatives et quantitatives des membranes de Nanofiltration.

Afin d'évaluer l'efficacité du nettoyage, on va suivre le pH durant chaque phase de nettoyage et le débit perméat à la fin.

Tableau 16 : résultats du pH pour chaque étape de nettoyage

Etape	pH
Nettoyage avec réactif 1	10.97
Déplacement réactif 1	10.94
Rinçage avec réactif 1	10.90
Rinçage 2 avec réactif 1	10.01
Nettoyage avec réactif 2	12.07
Déplacement réactif 2	12.01
Rinçage 1 avec réactif 2	11.95
Rinçage 2 avec réactif 2	11.93

Nous constatons que les valeurs du pH sont normales pour les quatre dernières étapes de nettoyage lors de l'injection du réactif basique, or que pour les quatre 1^{ers} l'étape lorsqu'on utilise le réactif acide on trouve des valeurs de pH basique.

Ce qu'on peut tirer de ces valeurs c'est que :

Le temps de pré-rinçage n'est pas suffisant pour vider le circuit de la saumure qui se caractérise par un pH très basique $\text{pH}=13$.

2.4. Conclusion

Après le suivi des paramètres de fonctionnement de la nanofiltration on a trouvé un taux de conversion, et un flux de perméation qui sont très variable d'un cycle à l'autre et qui ne sont pas conforme aux valeurs recommandés par Novasep.

-Pour remédier à ce problème on propose deux choses :

✚ Remplacer tous les membranes par d'autres neuves.

✚ D'après le calcul de taux de rétention on a trouvé que les membranes du 1^{er} étage sont encore meilleur par rapport au deuxième, donc il faut changer les membranes du 2^{ème} étage par d'autres neuves.



Conclusion et perspective

Au terme de ce projet effectué à la COSUMAR, on a pu analyser le processus de la nanofiltration des effluents de régénération sur résine.

D'après les analyses effectuées on a pu identifier les problèmes rencontrés dans la station de nanofiltration, qui sont :

- ✓ Le décalage de la fenêtre de la fraction de la saumure récupérée ;
- ✓ La faible efficacité de la nanofiltration ;
- ✓ La grande consommation des produits de nettoyage de la nanofiltration ;

En se basant sur les résultats obtenus on a proposé des actions pour améliorer le fonctionnement de l'installation de la nanofiltration

Les recommandations en perspectives consistent à:

- ✓ Envoyer le retentât dans la mélasse et non vers les égouts ;
- ✓ Changer les membranes par d'autres neuves ;
- ✓ Réduire le temps de nettoyage ;
- ✓ faire Un suivi de la nanofiltration de manière espacée qui permettra d'apporter des précisions quant à la qualité de la nanofiltration (pression, débit, coloration)
- ✓ Lancer une étape de diafiltration dans le but d'augmenter la récupération de sel par épuration du retentât.

Références bibliographiques



- [1] Programme d'initiation sucrière : raffinerie formation ingénieur tome 1.
- [2] C. POITEVIN MANUEL OPERATOIRE de la nanofiltration : Novasep
- [3] M.A. THEOLEYRE, S. CARTIER *APPLEXION* et M. DECLoux, *E.N.S.I.A.* Couplage de la décoloration et de la nanofiltration des éluats de régénération en raffinerie de canne,
- [4] M.L Lameloise, M. Decloux Les membranes en sucrerie et distillerie - Applications récentes et en développement
- [5] ADRIAN PAUL TAMAS thèse de doctorat d'université Etude comparée du colmatage en nanofiltration et en ultrafiltration d'eau de surface, Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures de l'Université Laval. OCTOBRE 2004
- [6] Patrice BACCHIN Principe de base de la filtration membranaire, published in "2^{ème} Ecole d'Eté Franco-Maghrébine« Sciences et Technologies à Membranes », Monastir :Tunisia (2005)"
- [7] A. Lhassani*, M. Pontié, H. Buisson, C. K. Diawara, M. Rumeau Nanofiltration pour l'élimination sélective d'ions cible présents dans l'eau de mer et les Eaux saumâtres,
- [8] R Jeantet, JL Maubois, Lait (1995) 75, 595-610© Elsevier/INRASélectivité de membranes de nanofiltration : effet du pH, de la nature et de la concentration des solutions,