

# Traitement d'effluents de tannerie-mégisserie par microfiltration tangentielle

## Microfiltration efficiency in the treatment of wastewater from leather industry

R. BEN AMAR<sup>1</sup>\*, E. ELLOUZE<sup>1</sup>, B.B. GUPTA<sup>2</sup>, A.M. AYADI<sup>3</sup>

Reçu le 2 novembre 2000, accepté le 11 décembre 2001\*\*.

### SUMMARY

The leather industry is responsible for the transformation of raw animal skin to a final form as shoes, bags, dresses, etc. This industry was known for centuries as a craft activity, and today with industrial development, environmental regulations and new emerging technologies, it has become necessary to include elaborate processes for its wastewater treatment. These industries consume a great amount of water. In Tunisia, more than 15000 tons of skin are treated per year, and about 600000 m<sup>3</sup> per year of effluents are discharged. The waste water contains chemicals, fats, hair and protein, varying in composition depending on the season. *Figure 1* represents the preparation of raw skin for the tanning operation and the amount of waste water produced. The amount of water used for the preparation of raw skin is about 70% of the total quantity of water used. This waste water has a significant polluting load (chemicals and organic matter), with 5000-7500 mg·L<sup>-1</sup> of COD and 100 to 150 mg·L<sup>-1</sup> of sulfur. Tunisian legislations and regulations concerning the standards for wastewater disposal are 1000 mg·L<sup>-1</sup> for COD, 3 mg·L<sup>-1</sup> for sulfur and a pH between 6.5-9. Different techniques for wastewater treatment such as: physico-chemical treatment, treatment by electrochemical oxidation and membrane technology were proposed. Wastewater treatment by microfiltration and ultrafiltration with mineral membranes is advantageous because no chemicals are used and it can be combined easily with other physico-chemical or biological pre-treatments. In this study, we have treated two types of effluents from the leather pre-treatment industry collected in the summer (effluent 1), and the spring (effluent 2) seasons. The physico-chemical characteristics of the two types effluents are given in *table 2*. The filtra-

1. Faculté des Sciences de Sfax, Route de la Soukra Km 4. BP 763, 3038, Sfax, Tunisie.

2. Université de Franche-Comté, IUT-BM, rue Engel Gros. 90016, Belfort, France.

3. École d'ingénieurs de Sfax, Route de la Soukra Km 4. 3038, Sfax, Tunisie.

\* Correspondance. E-Mail :raja.rekik@fss.rnu.tn

\*\* Les commentaires seront reçus jusqu'au 30 décembre 2002.

tion experiments were made on a test bench (figure 2) equipped with a feed reservoir, a volumetric pump, a filtration module, flow meter, pressure transducers, a heat exchanger and control valves. Ceramic membranes of tubular geometry (7 channels), 0.08 m<sup>2</sup> membrane surface area and of 0.1 μm (mean diameter) pores were used. During the microfiltration experiments, the following physico-chemical parameters were analysed in the permeate and retentate: turbidity, specific conductivity, pH, viscosity, chemical oxygen demand (COD), sulfur (volumetric method), fats (Standard JIS 0102.24.2), protein (using Kjeldahl nitrogen), and organic nitrogen. Hydrodynamic parameters such as temperature (25 < T < 50°C), transmembrane pressure (1 < P<sub>tm</sub> < 2.2 bars) and feed velocity (1 < U < 3 m·s<sup>-1</sup>) were fixed for experimentation. The COD concentration in the effluent was adjusted and kept constant at 5000 mg·L<sup>-1</sup>. The raw effluent was pre-filtered on a screen filter (150 μm pore size). For experiments with variable concentration, we regularly removed the filtrate and the concentration factor was represented by FCV = V<sub>i</sub>/V<sub>r</sub>, where V<sub>i</sub> was the initial volume and V<sub>r</sub> was the volume of the retentate. The performance of the microfiltration (J) was expressed in L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup>. The retention rate (TR) was defined by: TR = 1 - (C<sub>permeate</sub>)/C<sub>feed</sub>. The total hydraulic resistance (R<sub>T</sub>) was defined by Darcy's law: Jf = P<sub>tm</sub>/μ RT. After each experiment, the membrane was regenerated following a standard protocol and it was verified by measuring water flux. Figure 3a represents the variation of the filtration flux with time for 4 different temperatures: 25°C, 43°C, 45°C and 50°C with effluent 1. The flux increased from 90 to 118 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup> when the temperature increased from 25°C to 43°C. After 90 min at 50°C, the filtration flux was 123 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup>. Table 3 shows that the viscosity of the effluent decreased with temperature, while the turbidity of the filtrate increased from 0.63 NTU at T = 25°C to 1.6 NTU for T = 50°C. The retention rate of COD was always superior to 50%. On the basis of these results, we chose the optimum temperature of 43°C for other experiments. Figure 4 summarises the variation of flux with transmembrane pressure at flow velocities of 1 m·s<sup>-1</sup>, 2 m·s<sup>-1</sup> and 3 m·s<sup>-1</sup>. The stabilized fluxes were practically the same for the flow velocities of 1 and 2 m·s<sup>-1</sup> (of the order of 80 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup>), but were higher at 3 m·s<sup>-1</sup> (110-115 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup> at 2 bar). The physico-chemical characteristics of the raw effluent and the permeate obtained after 90 minutes of filtration are summarised in table 4. Figure 7a shows the variation of filtration flux for 2 types of effluents. The filtration flux for the same conditions of experimentation and at stabilized conditions (at 90 min) was 118 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup> for effluent 1 and 20 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup> for effluent 2. The lower filtration flux for effluent 2 can be explained by high deposits of rejected matter on the membrane and in the pores. Table 5 gives a comparison of the characteristics of effluents 1 and 2 before and after microfiltration. At variable feed concentrations, FCV = 6.5 for effluent 1 and FCV = 2.4 for the effluent 2 and the stabilized flux was about 90 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup> for the effluent 1 and 15 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup> for the effluent 2. The time needed for treatment of effluent 1 was about 6 hours, while more than 16 hours was necessary for effluent 2. Table 6 provides physico-chemical characteristics for the two types of effluents. The contents of fat, protein, nitrogen and sulfur in the effluent were important factors for variation. These results indicate that microfiltration is very sensitive to the quantity of polluting matter present in the effluents, particularly sulfur and fat. Increased polluting matter in effluent 2 could be responsible for the membrane polarization and blocking of pores. The resistance model was used to verify this hypothesis. The irreversible resistance values for effluent 2 were greater, thus confirming the hypothesis that the increased adsorption on the membrane surface and passage of pores by the presence of sulfur and organic polluting matter. These experimental results confirm that the best performance can be obtained at the hydrodynamic conditions of: a temperature of 43°C; a transmembrane pressure of 2 bar; and a flow velocity of 3 m·s<sup>-1</sup>. Seasonal variation changed the quality of effluents, which considerably affects the per-

formances of the microfiltration. Effluent 2, which was obtained from the treatment of sheep skin during the spring season, led to more membrane pore blocking than effluent 1 for the same initial concentration in COD. The interactions of fats and sulfur with the membrane layer appear to play an important role in the formation of a cake layer.

**Key-words:** *wastewater treatment, mineral membranes, leather industry, micro-filtration.*

## RÉSUMÉ

Dans ce travail un procédé de traitement des effluents issus de l'unité de préparation des peaux des animaux au tannage (travail en rivière) en tannerie-mégisserie a été étudié en utilisant la technique de microfiltration tangentielle sur membrane minérale en céramique. Les performances de ce procédé en terme de flux de filtration et de rendement épuratoire dépendent aussi bien des paramètres hydrodynamiques de filtration que de la qualité des effluents (collectés en été et en printemps) issus des différents bains de traitement et de rinçage des peaux dans l'atelier de rivière. Le flux de filtration varie entre  $15 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  pour l'effluent de printemps et  $90 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  pour l'effluent d'été. Les paramètres hydrodynamiques optimaux ont également été déterminés : la vitesse de circulation  $U = 3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , la pression transmembranaire  $P_{tm} = 2 \text{ bar}$  et la température  $T = 43 \text{ }^\circ\text{C}$ . L'étude de la microfiltration à concentration variable conduit à des facteurs de concentration volumique (FCV) de 6,5 pour l'effluent de l'été et de 2,4 pour l'effluent de printemps.

**Mots clés :** *traitement d'eaux usées, membrane minérale, microfiltration, tannerie-mégisserie.*

## 1 – INTRODUCTION

L'industrie du cuir (la tannerie-mégisserie) correspond à la transformation de la peau des animaux en cuirs utilisables par l'industrie de la maroquinerie et de la chaussure. Le développement industriel dans ce secteur a conduit à l'apparition de nouveaux produits et procédés de plus en plus élaborés. La production de cuir en Tunisie au cours de l'année 1995 est estimée à 40 millions de pieds carrés (unité de mesure de la peau), soit 3,6 millions de  $\text{m}^2$ , dont 88 % proviennent de l'activité industrielle (BOUZID, 1999).

Cette activité consomme énormément d'eau (plus de 40 millions de  $\text{m}^3$ /an en Italie) (CASSANO *et al.*, 1998). En Tunisie, on compte plus de 15 000 tonnes de peaux traitées annuellement, ce qui correspond à des quantités d'effluents déversés de l'ordre de 600 000  $\text{m}^3$  (rapport CNCC, 2000).

Lors du processus d'élaboration du cuir à partir de la peau brute, plusieurs bains contenant des produits chimiques plus ou moins nocifs pour l'environnement sont utilisés en vue de traiter les peaux qui sont constituées essentiellement :

- du derme composé de collagène, qui constitue la partie utile pour la production du cuir (JULLIEN et GAVEND, 1984) et résiste aux solutions alcalines ;

- de l'épiderme et des poils, constitués de kératine qui se dissout très facilement dans les milieux alcalins et réducteurs (chaux, soude, sulfure de sodium).

La transformation de la peau en cuir comprend trois étapes principales : le travail de rivière, le tannage et le finissage. Le travail de rivière consiste en une série d'opérations destinées à éliminer les parties de la peau non utilisées dans la production du cuir. Cette phase comprend :

- la trempe qui consiste en une réhydratation complète de la peau ;
- l'enchaucenage qui représente la phase préliminaire du traitement des peaux par les produits chimiques ;
- l'épilage-pelanage qui permettent l'élimination de l'épiderme et des poils sous l'action des solutions alcalines appelées pelains (chaux et sulfure de sodium).

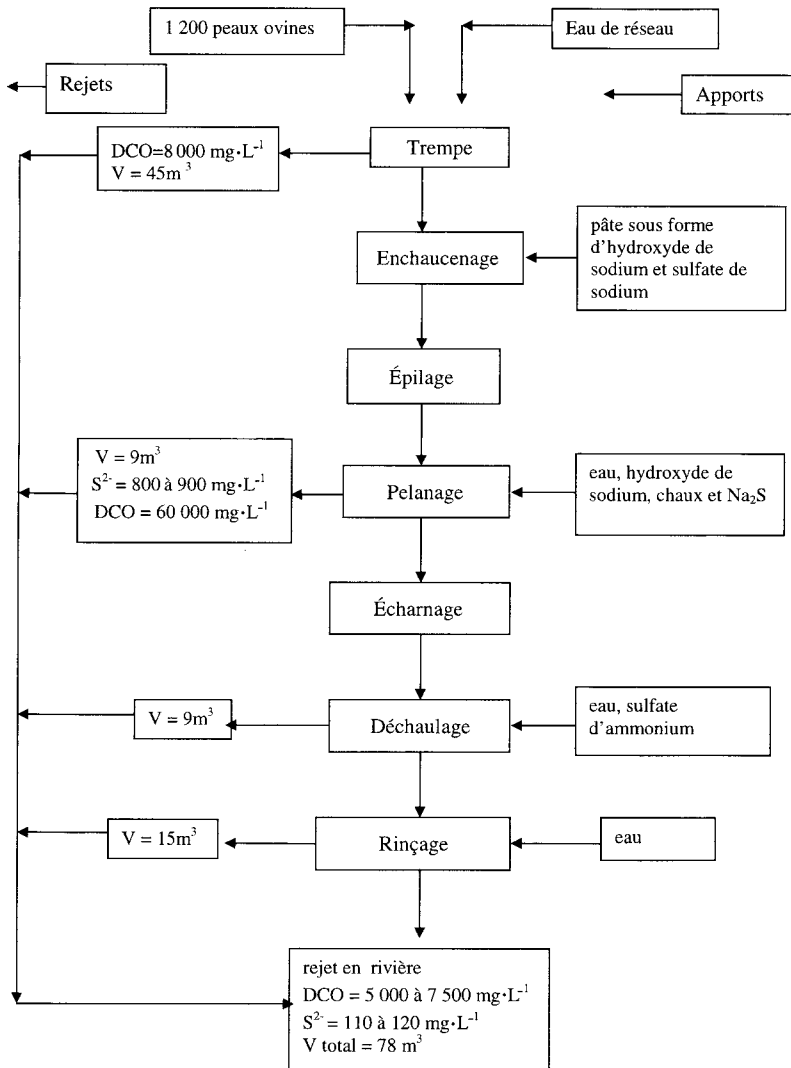
La consommation d'eau dans l'unité de travail en rivière représente environ 70 % de la quantité d'eau nécessaire pour la transformation des peaux en cuir. Les eaux déversées sont dotées d'une charge polluante très importante, de nature minérale (sulfures) et organique (matières décantables : poils, résidus d'épiderme et dissoutes : colloïdes formés par les résidus protéiques et des matières grasses). À titre d'exemple, le traitement de 1 200 peaux ovines par jour d'une petite unité de tannerie-mégisserie de la région de Sfax (Tunisie), conduit à environ 80 m<sup>3</sup> d'effluents (*figure 1*).

Afin de respecter les réglementations imposées par la législation concernant les normes de rejet en matière de protection de l'environnement, différentes techniques ont été proposées pour la dépollution de ces effluents. Ainsi REFLING *et al.* (1981) a proposé un procédé de traitement des effluents totaux reposant sur un prétraitement physicochimique constitué de 3 phases : injection de chaux et d'alumine combinée à une étape d'électroflottation, suivi d'une épuration biologique. En revanche BOUZID (1999) a traité les effluents issus de l'opération de pelanage en utilisant deux procédés :

- une épuration biologique qui a conduit à une chute de la matière polluante en terme de DCO et d'azote organique, de 33 000 mg·L<sup>-1</sup> à environ 1 000 mg·L<sup>-1</sup> et de 4 000 mg·L<sup>-1</sup> à 180 mg·L<sup>-1</sup>, respectivement ;
- un traitement par oxydation électrochimique qui a conduit à un abattement en sulfures, en DCO et en azote protéique de l'ordre de 90 %, 50 % et 20 % respectivement, avec une légère diminution du pH.

L'ensemble de ces travaux montre le grand choix de procédés susceptibles d'être utilisés pour le traitement des différents effluents lors de la préparation des peaux au tannage. Néanmoins, la plupart de ces procédés présentent des difficultés de réalisation industrielle en raison notamment de la fluctuation journalière de la concentration en matière polluante et de l'importance de la taille des installations utilisées.

Compte tenu de leur compacité et de leur efficacité à minimiser les quantités d'eau de rejet et à éliminer les substances polluantes, les procédés à membrane utilisés seuls (MANDRA *et al.*, 1992) ou conjointement aux procédés classiques représentent une alternative compétitive aux procédés conventionnels de traitement des eaux (LACOSTE *et al.*, 1992 ; MANTTARI *et al.*, 1997). Les



**Figure 1** Schéma du procédé de préparation du cuir au tannage pour 1 200 peaux d'ovins avec les différents effluents produits.

*Scheme of preparation of raw skin for tanning treatment (for 1200 sheep skins) and amount of different wastewaters produced.*

travaux bibliographiques réalisés dans ce domaine montrent que, tout en conservant la qualité du cuir requise, l'intégration de la séparation sur membrane dans les différentes opérations du procédé d'élaboration du cuir représente de nombreux avantages par rapport aux techniques classiques de traitement des eaux usées : la réutilisation et la valorisation des bains de lavage, la récupération ou le recyclage des substances chimiques et organiques telles que les sulfures, les huiles, l'azote protéique et essentiellement l'obtention d'une eau limpide de très faible teneur en germes puisque les mem-

branes de microfiltration et ultrafiltration permettent de retenir les micro-organismes de taille inférieures ou égale à 0,45  $\mu\text{m}$ . Le *tableau 1* présente une synthèse des études menées sur l'utilisation des procédés à membrane. Nous constatons que le traitement par membrane des eaux de rejet issues des différentes étapes de la préparation du cuir au tannage concerne essentiellement les bains de pelanage et de dégraissage et utilise la plupart du temps l'ultrafiltration sur membranes organiques à des températures de l'ordre de 40 °C. Les flux de filtration obtenus dans ce cas sont relativement faibles ( $< 30 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ).

**Tableau 1** Quelques données bibliographiques concernant l'utilisation des procédés à membrane en tannerie-mégisserie.

**Table 1** Some experimental results on wastewater treatment from leather industry using membrane process.

Bains traités	Procédé, Configuration Nature de la membrane	Paramètres opératoires	Propriétés initiales ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Taux de rétention (TR) %	Jf ( $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ )	Référence
Épilage	ultrafiltration, tubulaire organique	T = 30 °C, P <sub>tm</sub> = 2 bar U = 2 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	DCO = 5 673 S <sup>2-</sup> = 158	DCO = 60 S <sup>2-</sup> = 20	30	CASSANO, 1998
Dégraissage	ultrafiltration tubulaire organique	T = 50 °C P <sub>tm</sub> = 1,5 bar U = 2 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	DCO = 6 000	MG = 98		
Délainage Pelanage	ultrafiltration tubulaire, organique	T = 20 °C	S <sup>2-</sup> = 3 000 N <sub>pr</sub> = 4 960	S <sup>2-</sup> = 4,5 N <sub>pr</sub> = 78	–	MYLES, 1997
Dégraissage	ultrafiltration tubulaire, organique	T = 50 °C P <sub>tm</sub> = 2,7 bars U = 2 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$		DCO = 66 MG = 95	23 à 26	CASSANO, 1999
Épilage	ultrafiltration tubulaire organique	T = 40 °C P <sub>tm</sub> = 2,1 bars	S <sup>2-</sup> = 3 000 N <sub>pr</sub> = 4 960	S <sup>2-</sup> = 4,5 N <sub>pr</sub> = 94	50	
Dégraissage	ultrafiltration tubulaire, organique	T = 50-70 °C P <sub>tm</sub> = 1,4 bar		N <sub>pr</sub> <sub>50</sub> = 93 N <sub>pr</sub> <sub>60</sub> = 90 N <sub>pr</sub> <sub>70</sub> = 87	60	DRIOLI, 1980
Épilage	ultrafiltration tubulaire, organique	T = 30-50 °C P <sub>tm</sub> = 1,5-2 bar	DCO = 5 673 S <sup>2-</sup> = 158	DCO = 62	25	CASSANO, 1997
Dégraissage	ultrafiltration tubulaire, organique	T = 40 °C		DCO = 50		

Cependant, le traitement par microfiltration des effluents de rivière sur membranes minérales a fait, jusque là, l'objet de peu d'études et travaux (ENNOURI *et al.*, 2000). Les avantages offerts par les membranes minérales telles que leur facilité de mise en œuvre et leur bonne résistance mécanique et

chimique sont à l'origine de leur développement croissant dans de nombreuses applications industrielles tel que le traitement des effluents industriels. Les problèmes soulevés concernent principalement les effets de la fluctuation de la charge polluante de l'effluent brut sur le colmatage des membranes. Pour cela, l'étude de la microfiltration de deux effluents différents de l'atelier de rivière a été entreprise.

## 2 – MATÉRIELS ET MÉTHODES

### 2.1 Effluents

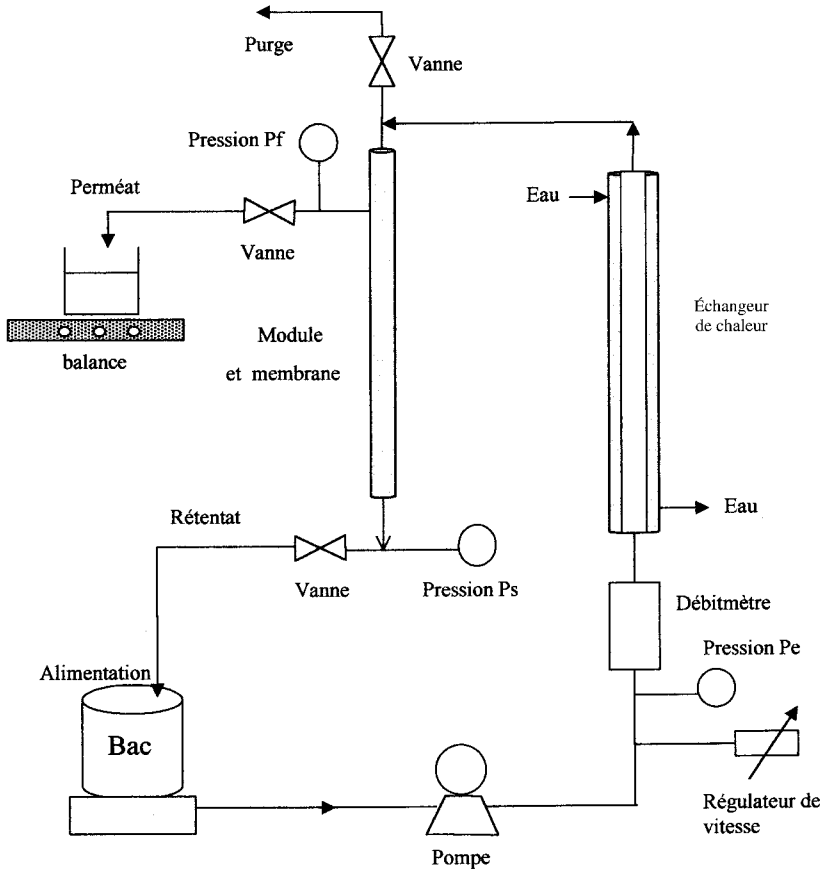
Les effluents industriels utilisés proviennent de l'atelier de rivière d'une tannerie-mégisserie de la région de Sfax (Tunisie) qui traite essentiellement des peaux d'ovins. Deux effluents dont les caractéristiques physicochimiques sont données par le *tableau 2* ont été utilisés. La variation de la qualité de ces effluents provient de la variation saisonnière de la qualité des peaux ovines :

- l'effluent 1 est issu du traitement des peaux d'ovins d'été qui nécessitent de faibles concentrations en sulfure en raison de l'élévation de la température ambiante et de l'absence de la laine ;
- l'effluent 2 est issu du traitement des peaux d'ovins de printemps qui sont riches en laine et en matière grasse et nécessitent par conséquent une augmentation de la concentration en sulfures à la température ambiante (environ 20 °C) et une élévation du temps de contact des peaux avec la solution chimique utilisée.

**Tableau 2** Caractéristiques physicochimiques des deux effluents.

**Table 2** *Physico-chemical characteristics of the two effluents used.*

Caractéristiques physicochimiques	Effluent 1	Effluent 2
Turbidité (NTU)	100	118
Conductivité (mS)	3,5	3,5
pH	10,4	11,8
MG (mg·L <sup>-1</sup> )	26	30
Npr (mg·L <sup>-1</sup> )	1 550	2 533
DCO (mg·L <sup>-1</sup> )	4 000	4 500
Viscosité·10 <sup>4</sup> (Pa·s)	9	14,4
S <sup>2-</sup> (mg·L <sup>-1</sup> )	5,8	102



**Figure 2** Schéma du banc expérimental.  
*Scheme of experimental set up.*

## 2.2 Appareillage

Les essais de filtration ont été effectués sur un banc d'essai simple (Orelis, France) équipé d'un bac d'alimentation, d'une pompe volumétrique à vitesse variable, d'un module de filtration, d'un débitmètre pour mesurer la vitesse de circulation de l'effluent dans le circuit, d'un échangeur de chaleur à double paroi relié à un bain thermostaté à circulation d'eau afin de fixer la température de l'essai, de quatre vannes de pression pour fixer la pression transmembranaire ( $P_{tm}$ ) et assurer la purge de l'installation. Les membranes utilisées sont de marque KERASEP en céramique, de géométrie tubulaire à 7 canaux, de  $0,08 \text{ m}^2$  de surface et de  $0,1 \mu\text{m}$  de diamètre de pore pour les essais de microfiltration (figure 2). Durant les essais de microfiltration, les mesures des paramètres physicochimiques de l'effluent brut, du perméat et du rétentat sont effectués : il s'agit de la turbidité (turbidimètre, HACH RATIO 2100A), de la conductivité (conductivimètre, model 123), pH (pH mètre, Metrohm 744), de la viscosité (rhéomètre à contrainte imposée, Stresstech, Rheologica), de la demande chimique en oxygène (DCO, HACH DR/2010), des sulfures ( $\text{S}^{2-}$ ,



méthode volumétrique au ferricyanure de potassium) et de la matière grasse (MG) (extraction dans le N-hexane, Norme JIS 0102.24.2). Les protéines (Npr) sont déterminées en utilisant l'azote Kjeldahl (Npr, azote organique  $\times 6,25$ , appareil Kjeldahl Gerhard).

## 2.2 Paramètres

Les paramètres étudiés sont : la température ( $25 < T < 50$  °C), la pression transmembranaire ( $1 < P_{tm} < 2,2$  bars), la vitesse de circulation tangentielle ( $1 < U < 3$  m·s<sup>-1</sup>) et la concentration de la matière polluante en terme de demande chimique en oxygène (DCO).

## 2.3 Conduite des essais

Afin d'éliminer l'effet de la variation de la concentration en DCO sur les performances de la microfiltration, les essais ont été effectués en batch à une concentration constante. Pour cela, nous avons d'abord déterminé la concentration réelle des effluents issus de l'atelier de rivière qui est en moyenne de l'ordre de 5 000 mg·L<sup>-1</sup>. Afin de travailler à une concentration constante de l'ordre de 5 000 mg·L<sup>-1</sup>, un effluent concentré issu du bain de pelanage (riche en matière polluante dont la DCO peut atteindre les 40 000 mg·L<sup>-1</sup>), stocké à 4 °C, sur lequel nous avons pratiqué des dilutions, a été utilisé. Avant chaque utilisation, l'effluent brut est préfiltré sur un tamis de 150  $\mu$ m pour éviter le bouchage des canaux de la membrane. Pendant les essais, la température est maintenue constante à l'aide d'un échangeur de chaleur.

Dans un premier temps, le procédé de microfiltration a été conduit à concentration constante avec recirculation du filtrat et du rétentat pour une durée de 90 min environ. La pression de travail est obtenue par montée progressive sur une durée de 15 min, ceci permettra de déterminer les paramètres hydrodynamiques optimaux.

Pour les essais à concentration variable, nous avons procédé par extraction du filtrat. Le taux de concentration ainsi obtenu est représenté par le facteur de concentration volumique :  $FCV = V_i/V_r$  où  $V_i$  représente le volume initial et  $V_r$  le volume du rétentat.

Les performances de la microfiltration sont déterminées en terme de flux de filtration (perméat) exprimée en L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup>. L'efficacité est exprimée en taux de rétention (TR) défini par :  $TR = 1 - (C_x)_{perméat} / (C_x)_{alimentation}$ , où x représente la substance retenue.

La résistance hydraulique totale ( $R_T$ ) est déterminée en utilisant la loi de Darcy :

$$J_f = P_{tm} / \mu R_T, \text{ avec } R_T = R_m + R_{irr} + R_{rev} ;$$

$R_m$  : résistance due à la membrane propre, égale dans notre cas à  $2 \cdot 10^{12}$  m<sup>-1</sup> ;

$R_{irr}$  : résistance due au colmatage irréversible déterminée après rinçage et mesure du débit à l'eau osmosée ;

$R_{rev}$  : résistance due au colmatage réversible déterminée par la différence,  $R_T - (R_{irr} + R_m)$  ;

$P_{tm}$  : la pression transmembranaire est calculée par  $P_{tm} = \{(P_e + P_s) / 2\} - P_f$  ;

Pe : pression d'entrée, Ps : pression de sortie, Pf : pression de perméat ;

Jf : flux de filtration ;

Jf<sub>90</sub> : flux de filtration obtenu au bout de 90 minutes de filtration.

Après chaque essai, la membrane est régénérée en suivant un protocole se basant sur un nettoyage chimique. Le cycle de nettoyage comprend :

- un rinçage à l'eau osmosée à la température ambiante ;
- un lavage par NaOH à 2 % à 80 °C pendant 30 min à une pression transmembranaire de 2 bar ;
- un rinçage à l'eau osmosée jusqu'à la neutralité ;
- un lavage par HNO<sub>3</sub> à 2 % à 60 °C pendant 30 min à une pression transmembranaire de 2 bar ;
- un rinçage à l'eau osmosée pendant 10 min environ jusqu'à la neutralité.

L'efficacité du nettoyage est contrôlée par la détermination du débit à l'eau osmosée tout en tenant compte de la pression et de la température. Lors de l'utilisation des effluents très chargés, cette séquence de nettoyage peut être répétée une ou deux fois afin de retrouver les performances nominales de la membrane concernant le débit à l'eau.

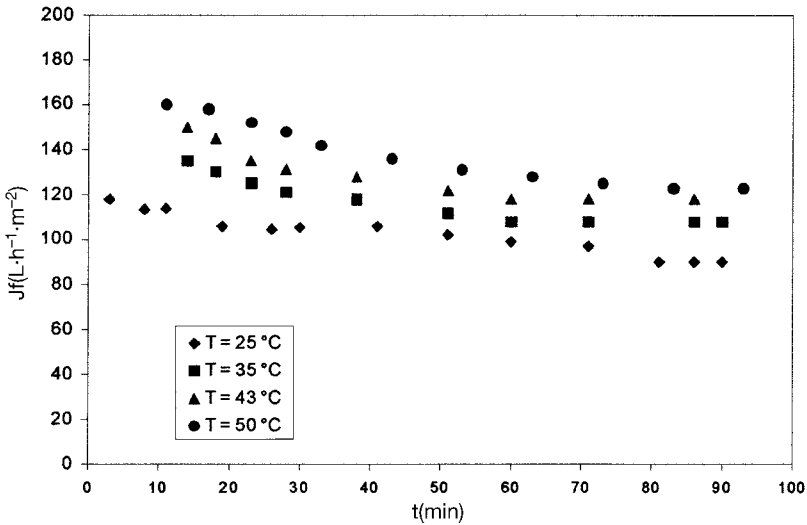
### 3 – RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

#### 3.1 Essais à concentration constante

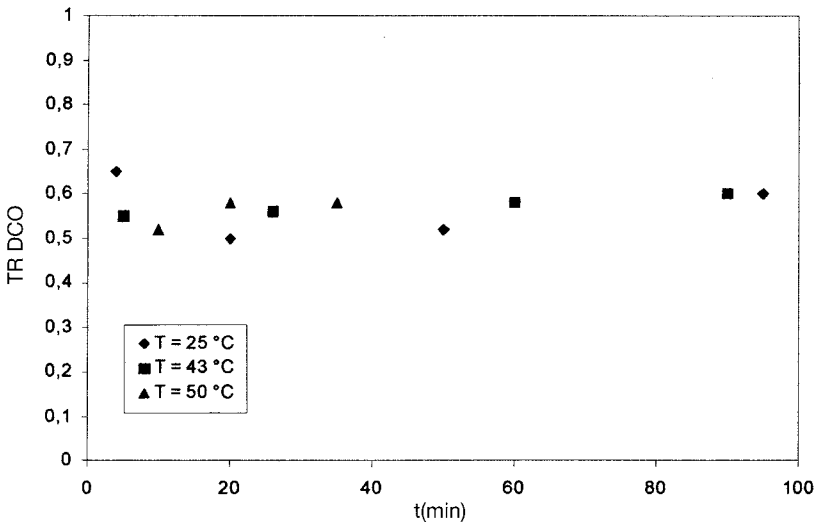
##### 3.1.1 Effet de la température

La figure 3a montre la variation du flux de filtration en fonction du temps à 4 températures différentes : 25 °C, 35 °C, 43 °C et 50 °C en utilisant l'effluent 1. On remarque que l'augmentation de la température de 25 °C à 43 °C fait accroître le flux de filtration qui passe respectivement de 90 à 118 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup> environ, au bout de 90 min de filtration ; ce qui représente une augmentation de l'ordre de 20 %. Une augmentation de la température supérieure à 43 °C conduit à une légère augmentation des flux de filtration. Le flux de filtration obtenu à 50 °C au bout de 90 min de filtration est de l'ordre de 123 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup>. Le rôle de la température peut s'expliquer par une diminution de la viscosité ( $\mu$ ) du filtrat, paramètre qui figure dans l'équation de Darcy ( $J_f = P_{tm}/\mu R_T$ ). L'accroissement du flux qui en résulte théoriquement peut être accentué par l'augmentation des coefficients de diffusion et des solubilités du solvant et des solutés aussi bien dans la membrane que dans la solution. De façon conventionnelle, les valeurs du flux de perméat obtenues à différentes températures sont recalculées à une température de 20 °C en utilisant une corrélation couramment utilisée par les traiteurs d'eau (LABORIE, 1998) :

$$J(20) = J(T) \exp [-0,0239 \cdot (T-20)]$$



**Figure 3a** Effet de la température sur le flux de filtration (effluent 1,  $U = 3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $P_{tm} = 2 \text{ bar}$ ).  
*Effect of temperature on permeate flux (effluent 1,  $U = 3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $P_{tm} = 2 \text{ bar}$ ).*



**Figure 3b** Effet de la température sur la rétention en DCO (effluent 1,  $U = 3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $P_{tm} = 2 \text{ bar}$ ).  
*Effect of temperature on retention ratio of COD (effluent 1,  $U = 3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $P_{tm} = 2 \text{ bar}$ ).*

Le *tableau 3* montre que les flux obtenus au bout de 90 min de filtration sont presque les mêmes à 43 °C et à 50 °C, de l'ordre de  $68 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ . Par ailleurs, on note une diminution de la viscosité et une augmentation de la turbu-

**Tableau 3** Variation de la viscosité de la turbidité et du flux de filtration en fonction de la température.

**Table 3** Variation of viscosity, turbidity and filtration flux with temperature for effluent 1.

T°C	Viscosité (Pa·s) 10 <sup>4</sup>	Turbidité du filtrat (NTU)	Jf <sub>90</sub> (L·h <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup> )	Jf (20 °C) (L·h <sup>-1</sup> ·m <sup>-2</sup> )
25	9,4	0,63	90	79,86
35	9,2	0,76	108	75
43	9	0,85	118	68,1
50	8,5	1,6	123	67,6

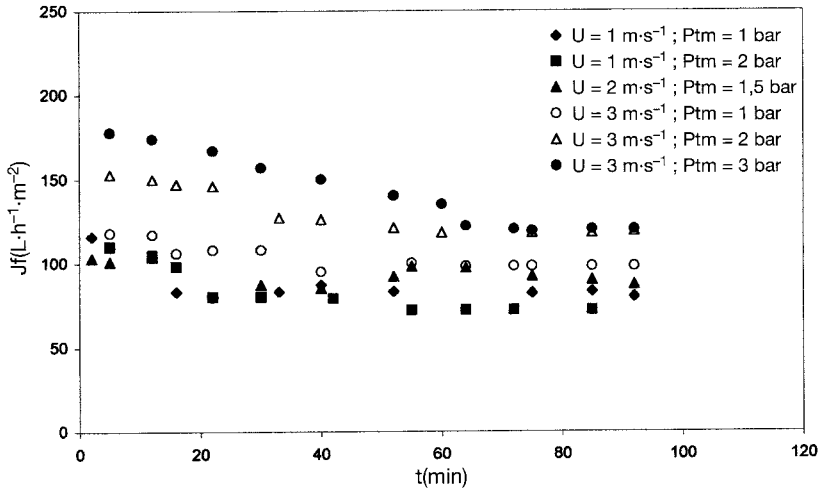
dité en fonction de la température qui est liée à l'augmentation de la solubilité des solutés dans la solution. Ceci peut provoquer alors une obstruction partielle des pores de la membrane, ce qui explique la faible évolution du flux de filtration obtenue au-delà de 43 °C. Nous notons également que la température affecte peu le colmatage de la membrane ainsi que le taux de rétention en DCO qui reste toujours supérieure à 50 % (figure 3b).

Ces résultats nous conduisent à choisir la température de 43 °C comme température optimale de fonctionnement. Il est à signaler que cette valeur est du même ordre de grandeur que celle recommandée par la bibliographie (voir tableau 1).

### 3.1.2 Effet de la vitesse de circulation et de la pression transmembranaire

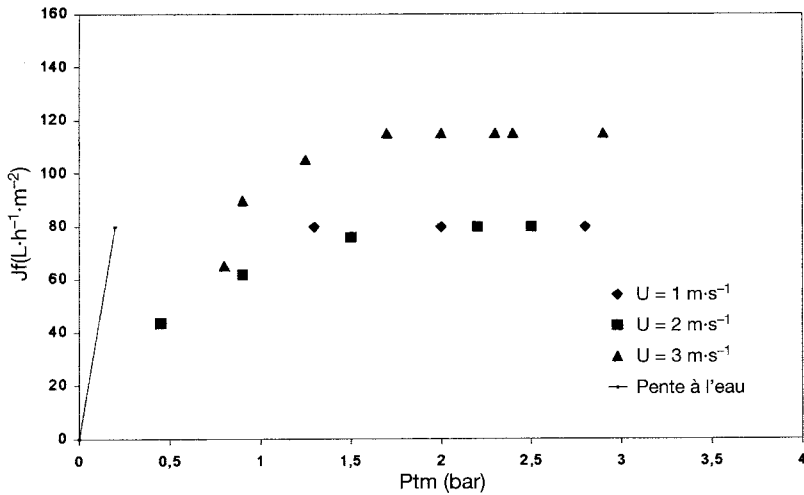
La figure 4 montre l'évolution du flux de filtration en fonction du temps sur une durée de 90 min, à différentes vitesses et pressions. Le flux stabilisé est obtenu dès le début de filtration pour les faibles pressions et vitesses. À une vitesse de 1 m·s<sup>-1</sup>, on peut dire que 1 bar correspond à la pression critique puisque le flux obtenu à 2 bar est légèrement inférieur à celui obtenu à 1 bar. La décroissance du flux en fonction du temps obtenu à 3 m·s<sup>-1</sup> est plus importante à 3 bar qu'à 2 bar. Cependant, le flux quasi-stabilisé obtenu au bout de 60 minutes de filtration est le même (118 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup> environ). Ceci permet de conclure que la pression critique à 3 m·s<sup>-1</sup> est de 2 bar. La figure 5 permet de confirmer ces résultats. Elle illustre la variation du flux de filtration en fonction de la pression transmembranaire à des vitesses de 1 m·s<sup>-1</sup>, 2 m·s<sup>-1</sup> et 3 m·s<sup>-1</sup>. Une augmentation de la pression transmembranaire au-delà de 1 bar aux vitesses se 1 et 2 m·s<sup>-1</sup> ; et de 1,5 à 2 bar à 3 m·s<sup>-1</sup> n'entraîne plus une augmentation proportionnelle du flux de perméat comme dans le cas du solvant pur. Cette limitation du flux est attribuée à la formation d'une couche de dépôt sur la membrane. Les flux stabilisés sont pratiquement identiques à des vitesses de 1 et 2 m·s<sup>-1</sup> : 70 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup> à 0,9 bar et sont nettement supérieurs à la vitesse de 3 m·s<sup>-1</sup> : 118 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup>. Ces valeurs correspondent aux flux critiques, définis comme étant les flux au-dessous desquels le colmatage est très réduit. Les résultats obtenus confirment que le flux critique augmente avec la vitesse.

En terme de qualité, le tableau 4 donne les caractéristiques de l'effluent brut et du perméat obtenu à 90 minutes de filtration. Les meilleurs taux de rétention sont obtenus pour les conditions de vitesse U = 3 m·s<sup>-1</sup> et de pression trans-



**Figure 4** Variation du flux de filtration en fonction de la pression à différentes vitesses et pressions (effluent 1,  $T = 43^\circ\text{C}$ ).

*Variation of permeate flux with time of filtration for different transmembrane pressures and flow velocities (effluent 1,  $T = 43^\circ\text{C}$ ).*



**Figure 5** Variation du flux de filtration en fonction de la pression à différentes vitesses (effluent 1,  $T = 43^\circ\text{C}$ ).

*Variation of permeate flux with transmembrane pressure (effluent 1;  $T = 43^\circ\text{C}$ ).*

membranaire  $P_{tm} = 2 \text{ bar}$  (78 % en azote, 75 % en matière grasse et 67 % en DCO). L'efficacité de la microfiltration se remarque surtout par la chute importante de la turbidité qui atteint des valeurs de l'ordre de 1 NTU. Ce résultat est lié à la forte rétention en azote protéique et en matière grasse, celle-ci varie

**Tableau 4** Caractéristiques physicochimiques de l'effluent 1 brut et microfiltré.**Table 4** Physico-chemical characteristics (before and after treatment) of effluent 1.

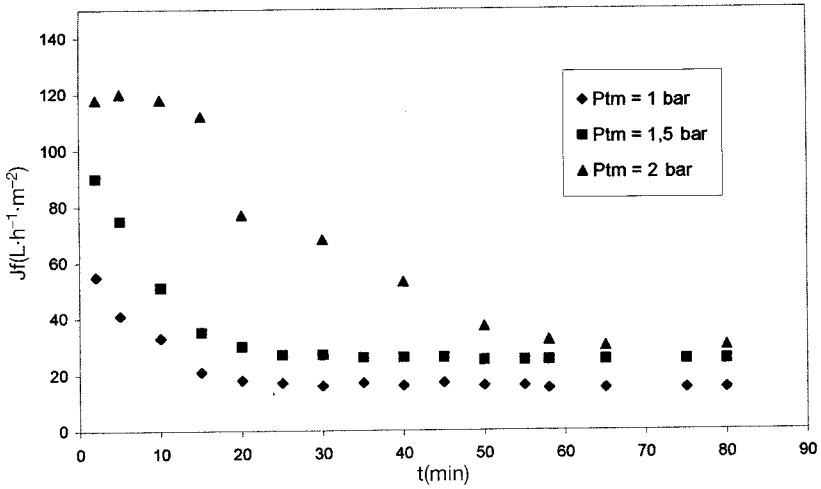
Paramètres			Conductivité (mS)		Turbidité (NTU)		TR Npr %	TR MG %	TR DCO %
U (m·s <sup>-1</sup> )	Ptm (bar)	Jf <sub>90</sub>	brut	MFT <sub>90</sub>	brut	MFT <sub>90</sub>			
3	2	117	2,6	1,9	93	0,8	77,9	75,3	67
3	1	93	1,6	1,7	95	1,3	68	66	42
1	2	94	1,6	1,7	100	0,9	74,1	73	57,2
2	1,5	93	1,6	1,5	100	1,4	70,3	68,8	60
1	1	73	1,3	1,5	95	1,5	63,8	65	39
3	3	118	2	1,6	95	1,1	70	68	56

peu avec les paramètres hydrodynamiques (pression et vitesse) et reste supérieur à 65 %. On note aussi que la conductivité et le pH restent presque inchangés.

### 3.1.3 Effet de la nature de l'effluent

Afin de tenir compte de la variation saisonnière de la composition des effluents, des essais de microfiltration ont été aussi menés avec l'effluent de type 2. Dans un premier temps, nous avons étudié l'effet de la température et de la pression sur le flux de filtration. Une température optimale de l'ordre de 40 °C a été enregistrée. La *figure 6* illustre la variation du flux de filtration en fonction du temps à trois pressions différentes et à une vitesse de 3 m·s<sup>-1</sup>. Le flux de filtration stabilisé est obtenu dès les premières minutes de filtration pour les pressions de 1 et 1,5 bar. À 2 bar, on enregistre une diminution importante du flux au début de la filtration pour atteindre la valeur du flux stabilisé obtenu à 1,5 bar. Ce comportement traduit l'existence d'une pression critique qui est de 1,5 bar, valeur au-delà de laquelle le colmatage évolue au cours du temps. La forte diminution du flux de filtration stabilisé pour l'effluent 2 par comparaison à celui obtenu avec l'effluent 1 (20 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup> contre 118 L·h<sup>-1</sup>·m<sup>-2</sup>) est attribuée aux interactions membrane/solution qui conduisent au colmatage important de la membrane. Par ailleurs, l'étude de la variation de la perte de charge reste au cours de filtration montre qu'elle reste constante et identique pour les deux effluents (0,4 bar).

Le *tableau 5* donne une comparaison des caractéristiques des effluents 1 et 2 avant et après microfiltration. Nous constatons une réduction aussi bien de la turbidité que de la viscosité avec les deux types d'effluents. Cependant les valeurs obtenues avec l'effluent 2 microfiltré sont plus importantes que celles obtenues avec l'effluent 1: 2 NTU contre 1 NTU et 13,1·10<sup>-4</sup> Pa·s contre 8,2·10<sup>-4</sup> Pa·s. Les différents taux de rétention en matières polluantes (DCO), (Npr), (MG) et (S<sup>2-</sup>) sont plus élevés pour l'effluent 2. Le colmatage important de la membrane de microfiltration en présence de l'effluent 2 doit être à l'origine des taux de rétention élevés obtenus, notamment concernant les protéines (80,6 % pour l'effluent 1 contre 87,3 % pour l'effluent 2).



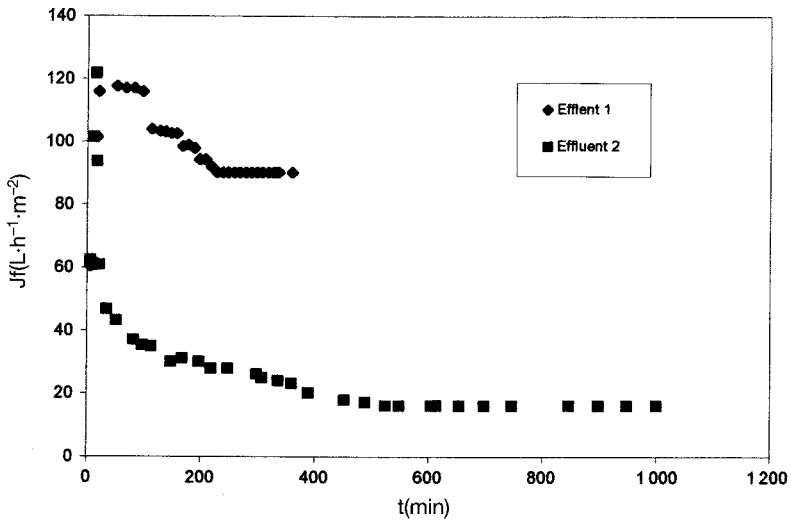
**Figure 6** Variation du flux de filtration en fonction du temps à différentes pressions (effluent 2,  $U = 3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $T = 43 \text{ }^\circ\text{C}$ ).  
*Variation of permeate flux with time at different transmembrane pressures (effluent 2,  $U = 3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $T = 43 \text{ }^\circ\text{C}$ ).*

**Tableau 5** Caractéristiques des deux types d'effluents avant et après microfiltration à concentration constante.  
**Table 5** *Physico-chemical characteristics (before and after treatment) of effluent 1 and effluent 2.*

Caractéristique	Effluent 1		Effluent 2	
	Brut	MFT <sub>90</sub>	Brut	MFT <sub>90</sub>
Turbidité (NTU)	100	1	118	2
Conductivité (mS)	3,5	3,5	3,5	3,5
pH	10,4	10,4	11,8	11,7
Viscosité 10 <sup>4</sup> (Pa·s) (T = 43 °C)	9	8,2	14,4	13,1
Npr (mg·L <sup>-1</sup> )	1 550	300	2 533	321
DCO (mg·L <sup>-1</sup> )	4 000	1 300	4 500	1 100
MG (mg·L <sup>-1</sup> )	26	2	30	7
S <sup>2-</sup> (mg·L <sup>-1</sup> )	5,8	4,1	102,4	72

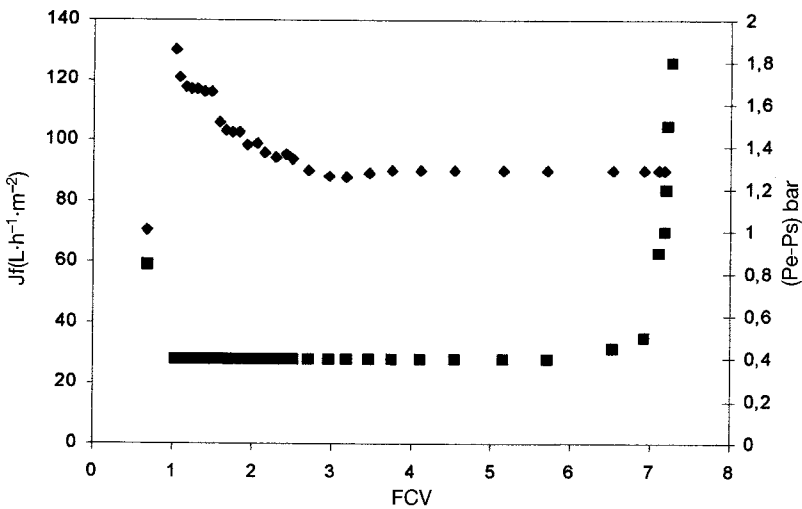
**3.2 Essais à concentration variable**

L'analyse des résultats obtenus montre une stabilisation du flux de filtration en fonction de facteur de concentration volumique (FCV) pour les deux



**Figure 7a** Variation du flux de filtration en fonction du temps pour les deux effluents à concentration variable ( $P_{tm} = 2,2$  bars ;  $U = 3$  m·s<sup>-1</sup> et  $T = 43$  °C).

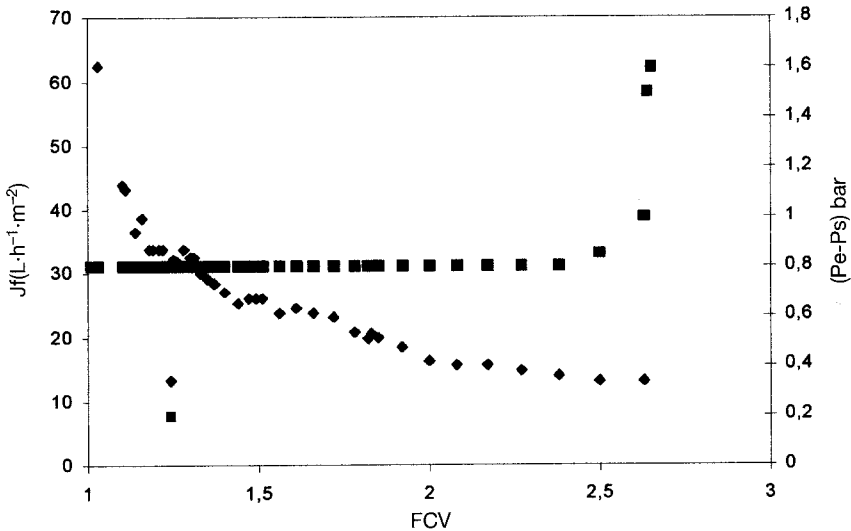
*Permeate flux variation with time of filtration for 2 effluents ( $U = 3$  m·s<sup>-1</sup>,  $P_{tm} = 2.2$  bars and  $T = 43^{\circ}C$ ).*



**Figure 7b** Évolution du flux de filtration et de la perte de charge en fonction du FCV (effluent 1,  $U = 3$  m·s<sup>-1</sup>,  $P_{tm} = 2$  bar et  $T = 43$  °C).

*Variation of permeate flux and head loss with volume concentration factor (effluent 1,  $U = 3$  m·s<sup>-1</sup>,  $P_{tm} = 2$  bar and  $T = 43^{\circ}C$ ).*





**Figure 7c** Évolution du flux de filtration et de la perte de charge en fonction du FCV (effluent 2,  $U = 3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $P_{tm} = 2 \text{ bar}$  et  $T = 43 \text{ }^\circ\text{C}$ ).  
*Variation of permeate flux and head loss with volume concentration factor (effluent 2,  $U = 3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $P_{tm} = 2 \text{ bar}$  and  $T = 43^\circ\text{C}$ ).*

effluents à des valeurs de l'ordre de  $90 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  pour l'effluent 1 ( $\text{FCV} = 6,5$ ) et  $15 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  pour l'effluent 2 ( $\text{FCV} = 2,4$ ). Il en résulte alors des performances nettement supérieures et un cycle de fonctionnement beaucoup plus court en utilisant l'effluent 1. En effet, la durée d'un cycle de fonctionnement est de 6 heures uniquement avec l'effluent 1, alors qu'il dépasse 16 heures avec l'effluent 2 (figures 7a, 7b et 7c). Le cycle de fonctionnement est défini comme étant la durée de la filtration au bout de laquelle nous obtenons une augmentation brusque de la perte de charge qui est due au blocage des canaux qui forment la membrane par les agrégats protéiques. Le rapport du nombre de canaux finaux ( $N_f$ ) aux canaux initiaux ( $N_0$ ) peut être estimé par le rapport des flux obtenus à la fin du cycle de fonctionnement ( $J_{f_f}$ ) au flux stabilisé obtenu juste avant l'augmentation de la perte de charge ( $J_{f_{st}}$ ) :

$$J_{f_f}/J_{f_{st}} = N_f/N_0 = 89 \% \text{ avec l'effluent 1 et } 77 \% \text{ avec l'effluent 2}$$

Le tableau 6 illustre les caractéristiques physicochimiques des deux effluents étudiés. La membrane de microfiltration conduit à une réduction en charges polluantes plus importante pour l'effluent 2, notamment on note une rétention des sulfures de 75 % pour l'effluent 2 contre 45 % pour l'effluent 1 et une turbidité dans le perméat comprise entre 1 et 2 NTU.

Ces résultats semblent indiquer que la membrane de microfiltration est particulièrement sensible aux teneurs en sulfure dans les effluents. En effet, l'augmentation de la concentration en sulfure dans les bains de pelain favorise l'attaque du collagène (matière protéique de la peau). Il en résulte alors une augmentation de la concentration en radicaux libres représentés par les acides aspartique et glutamique qui sont des chaînes terminées par des groupements

**Tableau 6** Caractéristiques physicochimiques des effluents avant et après microfiltration à concentration variable.

**Table 6** Physico-chemical characteristics (before and after treatment) of effluent 1 and effluent 2 for variable feed concentration.

Caractéristiques physiques	Effluent 1				Effluent 2			
	Brut	Filtrat	Rétentat	TR (%)	Brut	Filtrat	Rétentat	TR (%)
Turbidité (NTU)	100	2	210	–	118	2	220	–
pH	10,4	10,4	10,8	–	1,8	10,7	11	–
Viscosité $10^4$ (Pa·s)	9	8,2	9,5	–	14,4	13,1	15,9	–
Npr (mg·L <sup>-1</sup> )	1 550	605	5 260	61	2 533	764	4 000	70
DCO (mg·L <sup>-1</sup> )	4 000	1 830	15 500	54	4 500	1 210	11 420	69
MG (mg·L <sup>-1</sup> )	26	6	34	77	30	4	35	87
S <sup>2-</sup> (mg·L <sup>-1</sup> )	5,8	3,2	9,6	44	102,4	25,6	140	75

ionisables positivement ou négativement (JULLIEN et GAVEND, 1984). Ceux-ci interagissent aussi bien avec la membrane qu'avec les sulfures résiduels qui sont sous forme de HS<sup>-</sup> à des valeurs de pH entre 10 et 12 (BOUZID, 1999) et conditionnent alors, les caractéristiques du dépôt formé à la surface de la membrane et la nature du colmatage obtenu.

**Tableau 7** Pourcentage des résistances réversibles et irréversibles pour les deux types d'effluents 1 et 2 à deux vitesses différentes.

**Table 7** Value of different resistances for effluents 1 and 2.

Type d'effluent	U (m·s <sup>-1</sup> )	R <sub>T</sub> (m <sup>-1</sup> )	R <sub>rev</sub> (m <sup>-1</sup> )	R <sub>irr</sub> (m <sup>-1</sup> )	R <sub>rev</sub> %	R <sub>irr</sub> %
Effluent 1	1	11,11·10 <sup>12</sup>	6,3·10 <sup>12</sup>	2,8·10 <sup>12</sup>	56	25,2
	3	6,8·10 <sup>12</sup>	3,4·10 <sup>12</sup>	1,4·10 <sup>12</sup>	50	20,5
Effluent 2	1	22,65·10 <sup>12</sup>	2,65·10 <sup>12</sup>	18·10 <sup>12</sup>	12	79,5
	3	10,41·10 <sup>12</sup>	2,41·10 <sup>12</sup>	6·10 <sup>12</sup>	23	57,8

Les taux de rétention élevés en matières polluantes obtenus avec l'effluent 2 semblent être liés à la nature du colmatage de la membrane. Une approche se basant sur le modèle des résistances en série a été utilisée pour vérifier cette hypothèse. Les résultats obtenus sont présentés dans le *tableau 7*. La part du colmatage irréversible est prépondérante pour l'effluent 2 : 57,8 % contre 20,5 % pour l'effluent 1 (U = 3 m·s<sup>-1</sup>). Dans ces pourcentages, la contribution due au bouchage des canaux est respectivement de 23 % et 11 %.

## 4 – CONCLUSION

Cette étude a permis de déterminer les conditions opératoires optimales pour le traitement des effluents de l'atelier de rivière en tannerie-mégisserie en vue de respecter les normes de rejet dans le milieu naturel et/ou d'une réutilisation dans le procédé de traitement des peaux.

L'ensemble des résultats montre que les meilleurs rendements en terme de performance et de qualité sont obtenus dans les conditions opératoires suivantes : une température,  $T = 43\text{ }^{\circ}\text{C}$  ; une pression transmembranaire,  $P_{tm} = 2\text{ bar}$  et une vitesse de circulation,  $U = 3\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . La variation saisonnière de la qualité des effluents affecte considérablement les performances du procédé de microfiltration. L'effluent 2 issu du traitement des peaux des moutons de printemps conduit à un colmatage des membranes beaucoup plus important que celui obtenu avec l'effluent 1 pour une même concentration initiale en DCO : les débits de filtration ( $J_f$ ) et les facteurs de concentration volumique (FCV) varient de  $90\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  à  $15\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  et de 6,5 à 2,4 respectivement.

Il apparaît ainsi que l'optimisation de la microfiltration n'est pas liée uniquement aux conditions hydrodynamiques de fonctionnement, ni à la concentration initiale en DCO, mais aussi à la nature de la couche de dépôt qui s'accumule sur la membrane : les interactions des ions sulfure avec cette couche paraissent jouer un grand rôle dans l'établissement du colmatage puisque la diminution de la teneur en sulfure permet une amélioration notable du rendement de la microfiltration. L'obtention des performances souhaitées nécessite de part, une optimisation de la concentration des réactifs chimiques dans les bains de traitement (sulfures essentiellement), une meilleure connaissance des interactions entre la membrane et les différents composés présents à l'origine du colmatage de la membrane. La quantification de ce phénomène est déterminée en utilisant le modèle des résistances en série qui montre que la part de la résistance irréversible est plus importante pour l'effluent 2 riche en sulfure.

## REMERCIEMENTS

Ce travail est réalisé avec l'appui du projet CMCU (Comité mixte franco-tunisien pour la Coopération universitaire) Projet N° 98F1106, 1998-2000.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BOUZID J., 1999. Mise au point de procédés propres de dépollution des eaux résiduaires industrielles : Cas des tanneries-mégisseries. *Thèse Doct. Univ.*, École d'ingénieurs de Sfax, Tunisie.
- CASSANO A., CRISCUOLI A., DRIOLI E., MOLINARI R., 1999. Clean operations in the tanning industry: aqueous degreasing coupled to ultrafiltration. Experimental and theoretical analysis. *Clean Products and Processes*, 1, 257-263.

- CASSANO A., DRIOLI E., MOLINARI R., 1998. Integration of ultrafiltration into unhairing and degreasing operations. *J. Soc. of Leather Technologists and Chemists.*, 82, 130-135.
- CASSANO A., DRIOLI E., MOLINARI R., 1997. Recovery and reuse of chemicals in unhairing, degreasing and chromium tanning processes by membranes. *Desalination*, 113, 251-261.
- DRIOLI E., CORTESE B., 1980. Ultrafiltration processes for pollution control and chemical reuse in the tanning industry. *Desalination*, 34, 131-139.
- ENNOURI M., BEN AMAR R., AYADI A., BOUZID J., ATTIA H., GUPTA B.B., 2000. Application of combined biological reactor and microfiltration in tannery waste water treatment, WFC8. Brighton, 3-7 avril.
- JULLIEN I., GAVEND G., 1984. Le cuir : origine et fabrication, Documentation pédagogique, CTC, Lyon.
- LABORIE S., 1998. Décolmatage de membranes d'ultrafiltration par un écoulement intermittent gaz-liquide- application à la production d'eau potable. *Thèse Doct.*, INSA. Toulouse, France.
- LACOSTE B., DRAKIDES C., RUMEAU M., 1992. Traitement des eaux usées sur des membranes minérales par couplage de microfiltration ou ultrafiltration et systèmes biologiques en aérobiose. *Interfiltrat.* Paris, 92, 287-292.
- MANDRA V., ANSELME C., AUDIC J.M., MAZOUNIE P., 1992. Désinfection d'eau résiduaire urbaine par ultrafiltration. Récents progrès en génie des procédés. *Euromembrane 92*, Paris.
- MANTTARI M., NUTORTILA-JOKINEN J., NYSTRÖM M., 1997. Influence of filtration conditions on the performance of NF membranes in the filtration of paper mill total effluent. *J. of membrane sci.*, 137, 187-199.
- KLEPER M.H., 1997. A New approach for treatment of spent tannery liquors. *JALCA*, 74, 422-435.
- RAPPORT CNCC (Centre nationale du cuir et de chaussure, Sfax, Tunisie), déc. 2000.
- REFLING D., 1981. Advanced Biological treatment of tannery Wastewater. *Industrial Wastes*, 27, 16-18.