



HAL
open science

Formation et résistance au transfert d'un dépôt de colloïdes sur une membrane d'ultrafiltration

Patrice Bacchin

► **To cite this version:**

Patrice Bacchin. Formation et résistance au transfert d'un dépôt de colloïdes sur une membrane d'ultrafiltration. Génie des procédés. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 1994. Français. NNT : . tel-00143594

HAL Id: tel-00143594

<https://theses.hal.science/tel-00143594>

Submitted on 26 Apr 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

présentée devant
L'UNIVERSITE PAUL SABATIER DE TOULOUSE (SCIENCES)

en vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PAUL SABATIER
spécialité : GENIE CHIMIQUE

par

Patrice BACCHIN

FORMATION ET RESISTANCE AU TRANSFERT D'UN DEPOT DE COLLOIDES SUR UNE MEMBRANE D'ULTRAFILTRATION

Soutenue publiquement le 2 Juin 1994 devant le jury composé de :

Président :	M. SANCHEZ Victor	Directeur de Recherche CNRS, UPS, Toulouse.
Rapporteurs :	M. AUDEBERT Roland	Directeur de Recherche CNRS, ESCPI, Paris.
	M. HOWELL John	Professeur Université de Bath, UK.
Examineurs :	M. ANSELME Christophe	Ingénieur Ste Lyonnaise Des Eaux Dumez, Le Pecq.
	M. COMTAT Maurice	Professeur, UPS, Toulouse.
	M. HULIN Jean Pierre	Directeur de Recherche CNRS, Paris.

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein du Laboratoire de Génie Chimique et Electrochimie de Toulouse, dirigé par le Professeur Jean MAHENC. Je tiens à le remercier de m'y avoir accueilli.

J'exprime toute ma reconnaissance à Victor SANCHEZ pour m'avoir donné la possibilité d'effectuer ma thèse dans son équipe et pour avoir accepté la présidence du jury. Je le remercie également pour les discussions scientifiques très intéressantes que nous avons eues.

Je tiens à remercier tout particulièrement Pierre AIMAR qui a encadré ce travail. Son enthousiasme, ses conseils expérimentés et son aide efficace en font un père scientifique rêvé pour un jeune chercheur.

Que Roland AUDEBERT et John HOWELL, rapporteurs de ce mémoire, soient ici remerciés pour l'attention qu'ils ont porté à ce travail. Je remercie également Christophe ANSELME, Maurice COMTAT et Jean Pierre HULIN qui ont pris part au jury de soutenance.

Enfin, j'adresse un grand merci à toutes les personnes du Laboratoire qui m'ont généreusement offert leur aide sur le plan technique comme scientifique ainsi qu'à tous mes amis qui m'ont permis de travailler dans une bonne ambiance.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	9
1. LE PROCEDE D'ULTRAFILTRATION	9
1.1. Modes de fonctionnement.....	11
1.2. Phénomènes limitants.....	11
2. L'ULTRAFILTRATION : UNE SOLUTION POUR LE TRAITEMENT DE L'EAU	12
2.1. L'eau : un milieu complexe	13
2.2. Problèmes rencontrés en UF d'eau	14
3. L'ULTRAFILTRATION : DES PROBLEMES THEORIQUES	15
4. POSITION DE L'ETUDE	17
I. MATERIEL ET PROTOCOLE	19
I.1 L'UNITE D'ULTRAFILTRATION	19
I.2 PROTOCOLE	20
I.2.1. Préparation de la suspension	20
I.2.2. L'ultrafiltration	22
I.2.3. Le décolmatage	23
II. LA SUSPENSION ULTRAFILTREE	25
II.1. LA MONTMORILLONITE : UN COLLOIDE	25
II.2. THEORIE DES SUSPENSIONS COLLOIDALES	26
II.2.1 Origine des charges de surface	26
II.2.2. Interface liquide-solide.....	27
II.2.3. Interactions entre les interfaces	31
II.2.4. Stabilité d'un colloïde	36
II.2.5. Hydratation d'une argile	39
II.2.6. Diffusion d'un colloïde	40
II.2.7 Comportement rhéologique d'une argile	41

II.3.	PROPRIETES DE LA SUSPENSION D'ARGILE : INFLUENCE DU SEL	42
II.3.1	Observation directe de la suspension	42
II.3.2.	Etude de la charge de l'argile	42
II.3.3.	Variation de taille.....	43
II.3.4.	Turbidité de la suspension.....	45
II.4.	APPLICATION DE LA THEORIE A LA SUSPENSION D'ARGILE.....	46
II.5.	CONCLUSION	48
III.	COLMATAGE PAR UN COLLOIDE EN PRESENCE D'UN SEL	55
III.1.	RESULTATS EXPERIMENTAUX	55
III.1.1.	Résultats bruts d'ultrafiltration	56
III.1.2.	Variation de la résistance spécifique	61
III.1.3.	Variation de la cinétique de dépôt.....	63
III.2.	MODELISATION DE LA RESISTANCE SPECIFIQUE DU DEPOT.....	63
III.2.1.	Etudes bibliographiques	63
III.2.2.	Analyse des résultats expérimentaux.....	65
III.2.3.	Conclusion	71
III.3.	MODELISATION DE LA CINETIQUE DE DEPOT.....	76
III.3.1.	Etude bibliographique.....	76
III.3.2.	Modélisation	85
III.3.3.	Application du modèle aux résultats expérimentaux	95
III.3.4.	Conclusion	97
III.4.	SIMULATION DU COLMATAGE.....	99
III.4.1.	Le modèle.....	99
III.4.2.	Résultats de simulation.....	102
III.4.3.	Conclusion	119
IV.	ANALYSE DU DECOLMATAGE	121
IV.1.	RESULTATS EXPERIMENTAUX	121
IV.1.1.	Influence de la pression de filtration.....	121
IV.1.2.	Influence de la composition ionique	123
IV.2.	DISCUSSION	125

V. REJET DE SELS PAR LE DEPOT	127
V.1. ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES.....	127
V.1.1. Mécanismes de rejet	127
V.1.2. Influence du flux de perméation sur le taux de rejet.....	135
V.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX	139
V.2.1. Rejet d'un sel monovalent : KCl	140
V.2.2. Rejet pour les sels K ₂ SO ₄ , KNO ₃ et CaCl ₂	142
V.3. DISCUSSION	143
V.3.1. Evolution du taux de rejet au cours du temps	143
V.3.2. Variation du coefficient de partage avec la pression et la force ionique	146
V.3.3. Variation du coefficient de partage avec la valence des sels.....	148
V.4 APPLICATION POSSIBLE.....	149
V.5 CONCLUSION	149
VI. CONCLUSION GENERALE	151
NOMENCLATURE.....	157
REFERENCES	163
ANNEXE A : Couche limite massique	171
ANNEXE B : Résolution du modèle (étape 1)	175
ANNEXE C : Résolution du modèle (étape 2)	177
ANNEXE D : Simplification de W _c	179
ANNEXE E : Intégration de J _{crit} le long d'une fibre.....	181

INTRODUCTION

INTRODUCTION

1. LE PROCÉDE D'ULTRAFILTRATION

L'ultrafiltration est un procédé de séparation à membrane permettant d'exclure par la taille de petits solutés. La nature de la force fournissant l'énergie nécessaire à la séparation permet une première classification de l'ultrafiltration parmi les procédés de séparation. Dans le cas de la filtration, la force agissante permettant le transfert sélectif des espèces est un gradient de pression mais pour d'autres procédés de séparation cela peut être un gradient de concentration (dialyse, pervaporation), un gradient de potentiel électrique (électroosmose, électrophorèse) ou un gradient de potentiel chimique (adsorption). Les procédés à membrane, qui font partie des procédés de filtration, fonctionnent avec une interface solide : la membrane (par analogie avec les membranes cellulaires) qui constitue une barrière sélective vis à vis des différents solutés. Les procédés à membranes sont classés en différents groupes suivant le seuil de taille pour laquelle il y a séparation, seuil de coupure (fig. 0-1) :

- la microfiltration MF permet de retenir les espèces dont la taille est de l'ordre du micron et, par exemple, est utilisée pour clarifier des suspensions.
- l'ultrafiltration, UF, réalise une filtration à l'échelle moléculaire : séparation de macromolécules en phase liquide avec des pressions de 1 à 3 bar.
- la nanofiltration NF permet de retenir les petites molécules et de séparer partiellement les sels de l'eau avec des pressions de 10 à 30 bar ; ce procédé est aussi appelé osmose inverse à basse pression ou UF à pores chargés.
- l'osmose inverse qui moyennant des différences de pression de 30 à 80 bar à travers des membranes non poreuses permet de retenir toutes les espèces dissoutes dans l'eau dont les sels.

Un procédé à membrane peut être schématisé (fig. 0-2) par une interface, représentant la membrane, séparant le rétentat (volume non filtré) du perméat, (volume filtré).

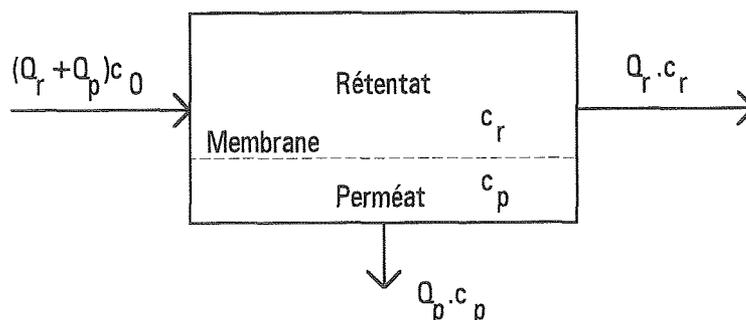
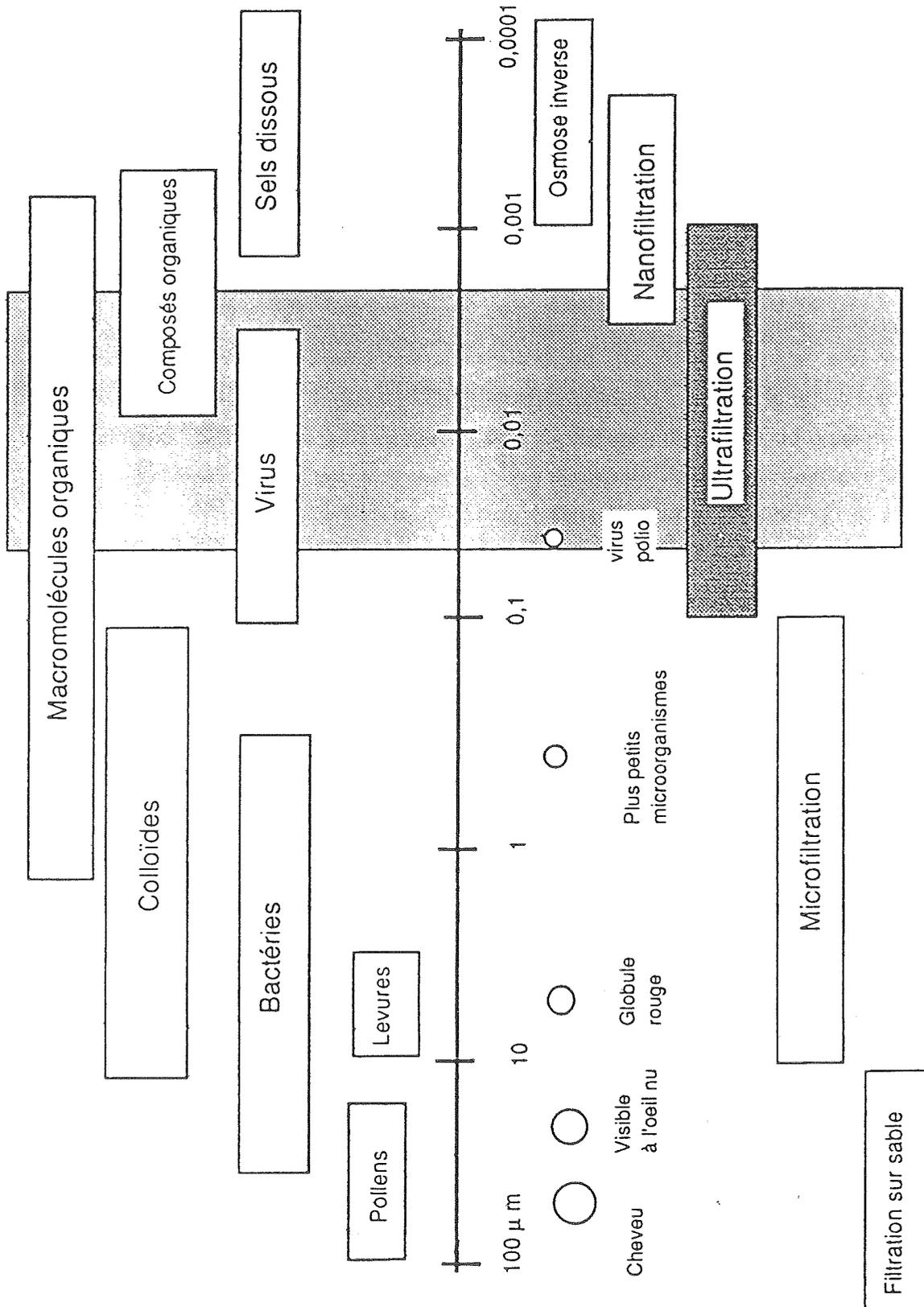


Fig. 0-2 : Schéma du procédé d'ultrafiltration

Fig. 0-1 : Procédé de séparation à membrane (d'après Gourgues 1991).



C'est l'application d'une différence de pression entre ces deux compartiments qui entraîne le passage du solvant vers le perméat avec un débit Q_p . La membrane provoque un rejet des solutés ($c_p < c_r$). Il peut exister, dans un tel procédé, un débit de circulation dans le rétentat, Q_r . Les critères d'efficacité de ce procédé sont le flux de perméation, J , qui représente le débit de perméat par unité de surface de la membrane et le taux de rejet, R , qui caractérise la sélectivité de la membrane vis à vis d'une espèce. L'efficacité du procédé est donc fonction de plusieurs groupes de paramètres :

- les propriétés de la membrane par l'intermédiaire de sa perméabilité, de son seuil de coupure ou de la distribution de taille des pores et la géométrie de la membrane (membrane plane, fibre creuse ...).
- les conditions opératoires qui sont principalement la différence de pression transmembranaire qui va jouer sur le flux de perméation, le débit tangentiel qui va modifier les conditions hydrodynamiques au voisinage de la surface.
- les propriétés de la solution traitée : la concentration, la taille des solutés, l'environnement du soluté (la force ionique, le pH) ...

1.1. Modes de fonctionnement

L'ultrafiltration est un procédé qui fonctionne rarement en régime stationnaire. En effet, le flux de solvant entraîne une accumulation de matière à la surface de la membrane. Ce procédé peut fonctionner en régime discontinu, continu en mode frontal ou avec une circulation tangentielle. En mode frontal, le débit de circulation est nul, $Q_r=0$ (fig. 0-2). Le solvant est donc forcé à passer à travers la membrane. En mode circulation tangentielle, il existe un débit de solvant au dessus de la surface de la membrane. Ce mode de fonctionnement permet de limiter le dépôt de la matière à la surface par érosion du dépôt et donc d'augmenter le flux de perméation. Cependant, ce gain en productivité ne compense par forcément l'énergie nécessaire à la circulation.

1.2. Phénomènes limitants

La membrane a une perméabilité lorsqu'elle est utilisée avec l'eau sans autres espèces :

$$J_0 = L_p \Delta P = \frac{\Delta P}{R_m} \quad (0-1)$$

où J_0 est le flux de perméation résultant de la différence de pression, ΔP , à travers la membrane de perméabilité, L_p , ou de résistance hydraulique, R_m . La filtration d'une eau comportant des espèces en solution et en suspension va réduire ce flux par colmatage, par adsorption ou par une contre pression osmotique.

Le colmatage est l'accumulation de matière sur la membrane due au flux de solvant. Ce dépôt peut avoir lieu dans la membrane (colmatage en profondeur) ou à la surface (colmatage

par gâteau). Dans le cas de filtration sur gâteau, le dépôt crée une résistance à l'écoulement qui s'ajoute à la résistance de la membrane. Cette résistance de colmatage, R_c , est proportionnelle à la masse déposée, M_d , par l'intermédiaire d'un facteur, α , appelé résistance spécifique du gâteau (eq. 0-3).

L'adsorption est une accumulation de la matière à la membrane sous l'effet d'interactions entre le soluté et l'interface. L'adsorption peut donc avoir lieu en mettant en contact la membrane et le soluté sans qu'il y ait de flux de perméation. Alors que le dépôt de particule est réversible, la réduction du flux due à la résistance de la couche adsorbée, R_a , est quasiment irréversible. En effet, ces solutés sont liés au support par des interactions attractives que seul un lavage de type chimique peut rompre.

Le flux de perméation entraîne une surconcentration de matière en solution à l'interface (polarisation de concentration). Cette différence de concentration en soluté entre rétentat et perméat provoque une pression osmotique suivant la loi de Van't Hoff de la solution diluée (perméat) vers la solution concentrée (rétentat) :

$$\Delta\pi = R_G T \Delta c \quad (0-2)$$

où c est la concentration en mole par m^3 . Cette contre pression osmotique, qui va diminuer la pression efficace pour la filtration, est importante lorsque le gradient de concentration est élevé et la taille du soluté petite. Lors du dessalement de l'eau de mer (35 g/l de NaCl) cette contre pression est de 30 bar et explique les pressions importantes utilisées en osmose inverse.

Le flux de perméation résulte de la combinaison de ces phénomènes et s'écrit alors :

$$J = \frac{\Delta P - \Delta\pi}{R_m + \alpha M_d + R_a} \quad (0-3)$$

Dans le cas d'un dépôt de particule, la variation du flux de perméation est reliée, par cette équation de filtration, à la masse déposée sur la membrane. En revanche, aucun modèle ne permet de prévoir la cinétique de dépôt c'est à dire l'évolution de la masse déposée sur la membrane en fonction du flux de perméation, de paramètres hydrodynamiques et des propriétés physico-chimiques de la solution et de la membrane. La relation 0-3 a permis d'analyser des résultats expérimentaux d'ultrafiltration pour en dégager les paramètres caractéristiques (Gourgues 1991) mais n'est pas utilisable, sans une équation complémentaire sur la cinétique de dépôt, pour la prédiction du colmatage lors d'ultrafiltrations.

2. L'ULTRAFILTRATION : UNE SOLUTION POUR LE TRAITEMENT DE L'EAU

L'ultrafiltration est utilisée dans l'industrie pharmaceutique pour purifier ou concentrer des mélanges pouvant donner des produits à très haute valeur ajoutée comme par exemple de la sérum albumine à partir de plasma bovin, le traitement du lactosérum ou dans l'industrie agroalimentaire pour la fabrication de pré-fromages liquides. Ce procédé est aussi une

technologie en plein développement dans le domaine du traitement de l'eau (Mallevalle et Chambolle 1990).

Le traitement actuel pour rendre l'eau potable est composé d'une série d'opérations. Après une étape de clarification (coagulation-décantation), une lente filtration à travers du sable permet d'éliminer les germes et les bactéries pathogènes, et une partie des substances organiques dissoutes. L'eau subit ensuite un traitement de déferrisation par aération et de nitrification biologique puis un traitement par couplage charbon actif-ozone dont le principal but est d'éliminer les molécules organiques responsables des goûts et d'odeur indésirables.

Pour sa part, le procédé d'ultrafiltration permet d'éliminer de l'eau, en une seule opération, toutes les molécules de taille supérieure à 10 nm : particules (argiles, micro-organismes), les substances colloïdales (bactéries ...) et certains composés dissous tout en laissant passer les sels essentiels à l'alimentation (fig. 0-1). Les avantages d'un tel procédé par rapport à un traitement conventionnel sont :

- une meilleure qualité d'eau indépendante des variations de concentrations des polluants.
- pas d'ajout de réactifs de type chimique : lors de l'étape de coagulation classique l'addition de sels d'aluminium doit être très rigoureuse de façon à éviter la présence dans l'eau traitée de ce composé, suspecté d'être une des causes de la maladie d'Alzheimer.
- une simplification du traitement et une grande fiabilité rendant possible l'automatisation complète du système.

Le procédé d'ultrafiltration est cependant compliqué par le fait que la composition de l'eau est complexe et changeante dans le temps ce qui peut affecter de façon importante son efficacité et donc sa productivité. Ainsi, le procédé d'ultrafiltration s'avère pour l'instant rentable essentiellement pour le traitement d'eau souterraine qui sont des eaux faiblement chargées et donc peu colmatantes ou lorsque l'eau n'a pas de prix (module d'intervention Aquachoc).

2.1. L'eau : un milieu complexe

Les composés présents dans l'eau peuvent être classés en deux catégories : les matières en suspension et les substances dissoutes. Les principaux paramètres caractérisant une eau brute sont :

0	<	turbidité en NTU	<	30	pointe de turbidité jusqu'à 200 NTU
7	<	pH	<	9	
100	<	conductivité	<	1000	µS/cm (équivalent à 10 ⁻² M KCl)

Les matières en suspension sont constituées des produits du lessivage du sol (argile, limons ...) et d'une partie d'origine biologique (végétation, plancton, algue, bactérie, virus). La partie inorganique est donc constituée de colloïdes comme les argiles, les oxydes et hydroxydes métalliques comme $\text{Fe}(\text{OH})_3$. D'après Rouston et Wildung (1969), les argiles sont essentiellement de la bentonite (montmorillonite), de la kaolinite et de l'illite dont l'ordre de grandeur est le micromètre. La silice et l'aluminium sont les composés majoritaires des argiles.

Les substances dissoutes peuvent être minérales ou organiques. La teneur totale en éléments minéraux, relativement bien connue, car constituée d'une centaine d'ions analysables, peut varier de 30 mg/l pour une eau de surface en région granitique à 500 mg/l pour une eau souterraine. A titre indicatif, la concentration en matières dissoutes minérales peut être : Ca^{2+} (100 mg/l), Chlorures (20 mg/l), Sulfates (20 mg/l), NO_3^- (30 mg/l), Na^+ (10 mg/l), K^+ (5 mg/l), Mg^{2+} (5 mg/l), Fe (1 mg/l). Il est évident que ces ions peuvent être impliqués dans la formation de complexes avec les molécules organiques et dans le phénomène d'agrégation des colloïdes. Des métaux lourds comme le plomb, l'aluminium, le zinc sont aussi quelquefois détectés à des concentrations de 0.1 à 100 $\mu\text{g/l}$.

La concentration en matière organique est très faible pour les eaux profondes et va jusqu'à 10 mg/l pour les eaux de surface. La composition exacte de la partie organique est difficile à déterminer. En effet, une chaîne classique d'analyse constituée d'une pyrolyse, d'une chromatographie en phase gazeuse et d'un spectrographe de masse ne permet qu'un classement de la matière organique en 4 groupes. De telles analyses nous permettent de savoir que la matière organique de l'eau se répartit en moyenne de la manière suivante : (50 % de polysaccharides, 20 % de polyhydroxyaromatiques, 10 % de protéines, 3% d'aminosucres et 17% de composés divers et de pertes durant l'analyse). Si l'on veut une idée précise sur le type de composés présents dans l'eau, il faut plutôt regarder quels produits sont susceptibles d'être formés lors de la dégradation des produits naturels comme les protéines, les lipides, les carbohydrates (cellulose, lignine ...), ou les pigments de plantes (chlorophylle ...) (Stumm et Morgan (1981) p512). Des produits intermédiaires de ces dégradations peuvent s'associer pour donner de nouvelles substances complexes comme les acides humiques (6 nm), fluviqes ou tanniques (2 nm). Les algues produisent aussi des polysaccharides comme l'alginat. Il faut ajouter à cette liste les produits introduits par l'activité humaine tels que les solvants chlorés, les hydrocarbures, les polycycliques aromatiques, les pesticides ou des tensioactifs qui peuvent représenter jusqu'à 40 % de la matrice organique de l'eau.

2.2. Problèmes rencontrés en UF d'eau

Le principal frein au développement des membranes d'ultrafiltration dans le cadre du traitement de l'eau est d'ordre économique. En effet, le produit "eau potable" est, pour le

moment, un produit de faible valeur dont la vente a du mal à rentabiliser l'investissement d'une unité d'ultrafiltration plus chère qu'une unité classique.

Le principal objectif est donc d'augmenter la productivité de l'ultrafiltration de façon à réduire le prix de revient de l'eau potable. Or, le principal phénomène réduisant l'efficacité de l'ultrafiltration est la constitution d'un dépôt sur la membrane au cours de la filtration : le colmatage. Ce phénomène, très difficile à éviter, nécessite d'arrêter l'installation pour une opération de décolmatage. Une meilleure compréhension de l'influence des conditions opératoires et des propriétés de la suspension traitée sur les cycles colmatage-décolmatage peut donc permettre de mieux utiliser l'ultrafiltration.

Il faut signaler, aussi, que le procédé d'ultrafiltration ne permet pas l'arrêt de petites substances dissoutes comme les nitrates et les pesticides qui deviennent de gros polluants des eaux et pour lesquels les normes deviennent de plus en plus sévères :

- de nombreux captages contiennent plus de 50 mg/l (norme actuelle) en nitrates
- 75 % des captages du Gers ont un taux en atrazine ($M=400$) $> 0,1 \mu\text{g/l}$ (norme actuelle en pesticides)

Des études devront être menées de façon à coupler l'ultrafiltration à des membranes de seuil de coupure plus faible (nanofiltration), à des procédés d'adsorption ou à des bioréacteurs à membranes (nitrification, dénitrification).

3. L'ULTRAFILTRATION : DES PROBLEMES THEORIQUES

Dans la plupart des unités d'ultrafiltration industrielle, la suspension à traiter est de nature colloïdale. Ainsi, l'eau, avant son traitement pour la rendre potable, contient de l'argile qui est un colloïde (voir II.1.). Or, l'ultrafiltration de suspensions colloïdales pose un problème théorique.

De nombreux modèles (voir en détail chapitre III.3.1.) ont été développés pour expliquer la réduction du flux de perméation et l'existence d'un flux stationnaire lors de la filtration sur membrane. Le plus simple est le modèle du film qui est basé sur un équilibre convection-diffusion à la surface de la membrane. Il définit un flux limite de perméation pour lequel le flux de matière amené par convection équilibre le flux diffusif dû à une surconcentration de la solution à la membrane. Ce modèle s'applique principalement aux particules diffusives et donc de petites tailles. Green et Belfort (1980) ont montré que ce modèle sous-estime de façon importante le flux limite obtenu lors de la filtration de particule de taille supérieure à $0,1 \mu\text{m}$ et ils appellent ce phénomène "paradoxe du flux". Green et Belfort (1980) ont alors introduit la notion de migration latérale des particules due à un mouvement de rotation des particules dans un champ de cisaillement "tubular pinch effect". Zydney et Colton (1986) ont considéré que le champ de vitesse augmente la diffusion des particules : "shear induced diffusion". Ces deux théories permettent d'expliquer les flux de perméation limite

élevés pour des particules de tailles supérieures à 1 μm . Cependant, Cohen et Probstein (1986) montrent que ces modèles restent incapables de prédire les flux critiques importants observés par exemple lors de l'osmose inverse de suspensions colloïdales stabilisées : "anomalie de flux pour les colloïdes". Ils concluent de leurs observations que les répulsions électrostatiques entre les particules (interaction de surface des colloïdes) sont responsables de ce phénomène. McDonogh et coll. (1989) ont ainsi modifié la loi du film de façon à y inclure les interactions entre particules. Ce premier modèle décrivant l'état stationnaire lors de la filtration d'une solution colloïdale semble difficilement applicable (voir chapitre III.3.1.).

L'importance des interactions entre les particules sur le colmatage, soulignée par Cohen et Probstein (1986), a été observée expérimentalement à travers de nombreux autres travaux :

- Lahoussine-Turcaud et coll. (1990) ont ultrafiltré des mélanges de kaolin, d'acide tannique et d'aluminium (comme coagulant) pour des pH différents. Ces résultats mettent en évidence que les petites particules provoquent un colmatage plus rapide des membranes et que donc leur coagulation (conséquence de la baisse des interactions répulsives) permet de maintenir un flux important avec les solutions modèles.
- Wakeman et Tarleton (1991) ont essayé de voir les facteurs influençant la microfiltration de calcite et d'anatase. Ils s'aperçoivent que le pH agit de façon importante sur la microfiltration d'anatase (le flux diminue quand le pH augmente). Ils l'expliquent par le fait que lorsque le potentiel zêta est élevé (pH grand), la solution est bien dispersée par les forces électrostatiques et provoque un dépôt de grande résistance et irréversible (pénétration dans les pores). Par contre, lorsque les charges de surfaces diminuent il y a agglomération et donc un colmatage de faible résistance et réversible. Le pH n'a pas d'effet sur la solution de calcite qui a une taille plus grande et un potentiel zêta plus faible.
- Bonner et O'Melia (1991) ont ultrafiltré différents composés pouvant être présents dans la partie soluble de l'eau. Les filtrations d'une protéine (BSA) ou d'un polyélectrolyte anionique (polygalacturonique acide PGUA) sont liées de façon importante au pH et à la force ionique de la solution qui régissent la taille de la molécule. Pour les molécules non chargées comme les polysaccharides (dextran) le pH et la force ionique n'ont pas d'effet. Par contre pour un tensio-actif comme le triton X, l'augmentation de la force ionique provoque la formation de micelles, ce qui augmente le flux de perméation.
- McDonogh et coll. (1989) ont montré que les flux limites obtenus lors de l'ultrafiltration de particules de latex étaient liés à leur potentiel zêta et donc à leur stabilité. Lorsque le potentiel zêta des particules est élevé le flux limite est plus important.

Malgré cet état de fait, à notre connaissance, aucune étude n'a été effectuée sur l'ultrafiltration d'une suspension colloïdale comme l'argile en présence d'électrolytes (c'est à dire une suspension colloïdale déstabilisée par la modification des interactions électrostatiques entre les surfaces des colloïdes). Par contre, un mélange colloïde-électrolyte a déjà été utilisé à travers des études plus spécifiques comme le dépôt sur un collecteur (surface non poreuse). Ces études théoriques, qui font appel à une connaissance importante de la physico-chimie de la suspension et notamment à des informations quantitatives sur les interactions à l'interface des colloïdes, permettent la prédiction de le dépôt d'un colloïde. Il serait intéressant d'appliquer cette approche à l'ultrafiltration de colloïdes puisque aucun modèle ne permet de déterminer l'influence des interactions entre particules et donc de l'environnement physico-chimique de la suspension sur le colmatage.

4. POSITION DE L'ETUDE

La position de l'étude est liée aux problèmes soulevés par l'industriel (Lyonnaise des Eaux-Dumez) et s'insère dans les objectifs de recherche du laboratoire où s'effectue l'étude. Dans le cadre fixé par la Lyonnaise des Eaux-Dumez, l'équipe de recherche a effectué récemment des travaux dans les axes suivants (figure 0-3) :

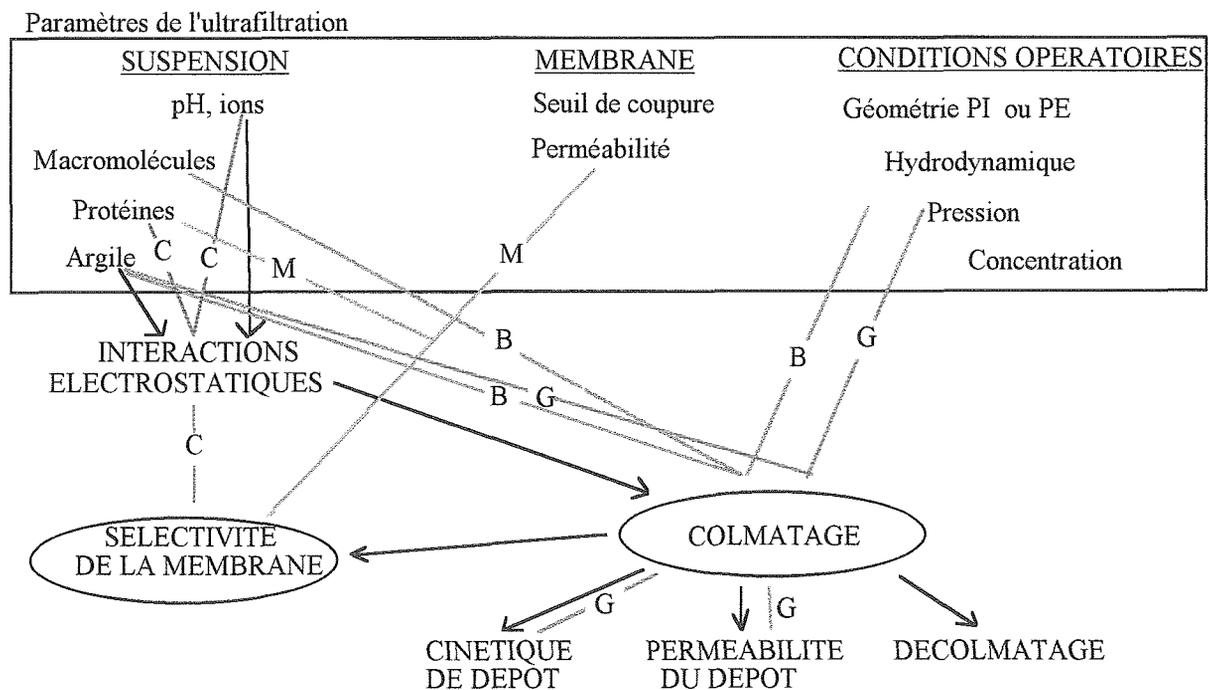


Fig. 0-3 : Position de l'étude (flèche —>) par rapport à de précédents travaux dans le laboratoire (lignes).

- le colmatage de fibres à géométrie peau interne par un mélange d'argile et de macromolécules (De Balmann 1986), ligne B sur figure 0-3.
- l'influence de la structure poreuse de la membrane sur la sélectivité vis à vis d'une protéine (Meireles 1989), ligne M sur figure 0-3.
- l'influence des conditions opératoires sur le colmatage d'une fibre à peau externe par une argile (Gourgues 1991), ligne G sur figure 0-3.
- l'influence du pH et de la force ionique sur la sélectivité d'une membrane vis à vis d'une protéine (Causserand 1992), ligne C sur figure 0-3.

Dans cette étude, nous proposons de déterminer et d'expliquer l'influence des électrolytes et donc plus généralement des interactions électrostatiques entre particules sur un cycle colmatage-décolmatage lors de l'ultrafiltration d'un colloïde (argile). De façon complémentaire, le rejet de sel par le dépôt d'argile sur la membrane d'ultrafiltration nous a permis d'aborder l'étude de la sélectivité à un sel qui est un des principes de la nanofiltration.

Au niveau développement industriel, cette étude peut permettre de prévoir la capacité d'une eau à colmater et donc d'adapter le fonctionnement du procédé par rapport aux propriétés physico-chimiques générales d'une suspension de colloïde. Le rejet de sel, comme les nitrates, par un dépôt d'argile pourrait être également appliqué dans le domaine du traitement de l'eau.

Pour l'équipe du laboratoire, ce travail complète l'étude de l'influence des interactions électrostatiques sur la sélectivité d'une membrane menée par Causserand (1992) en s'appuyant sur le travail de Gourgues (1991) sur l'ultrafiltration d'argile. Au niveau fondamental, cette étude peut permettre de comprendre et d'expliquer l'influence des interactions entre les particules sur le colmatage, interactions qui semblent à la base d'un problème théorique.

Le mémoire de cette étude s'articule de la manière suivante :

Le chapitre I présente l'unité d'ultrafiltration et les protocoles opératoires ayant été utilisés durant l'étude. Les propriétés physico-chimiques de la suspension d'argile en présence d'électrolyte sont présentées dans le chapitre II. Le colmatage d'une membrane d'ultrafiltration par une telle suspension est discuté au chapitre III. Pour cela, les résultats d'ultrafiltration d'argile avec différentes compositions ioniques sont présentés et analysés en termes de perméabilité de dépôt et de cinétique de dépôt (chapitre III-1). Les modifications importantes de ces phénomènes engendrées par la concentration en sels sont expliquées physiquement au cours du même chapitre (paragraphe III-2 et III-3). Il s'ensuit le développement d'un modèle, tenant compte des interactions électrostatiques qui peut expliquer de nombreux résultats obtenus lors de la filtration de colloïdes (paragraphe III-4). L'efficacité du décolmatage après ces filtrations d'argile en présence de sels est présentée au chapitre IV. L'étude du rejet de sels par le dépôt d'argile fait l'objet du chapitre V.

CHAPITRE I
MATERIEL ET PROTOCOLE

I. MATERIEL ET PROTOCOLE

I.1 L'UNITE D'ULTRAFILTRATION

L'unité d'ultrafiltration est représentée schématiquement sur la figure I-1.

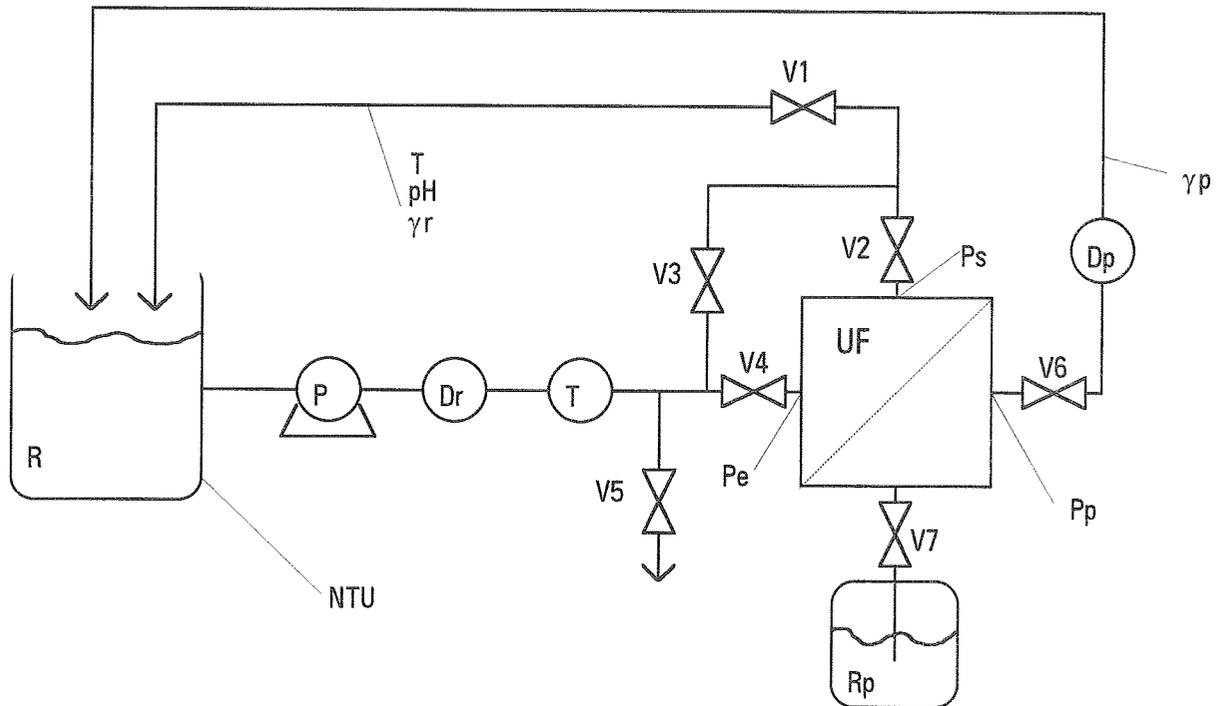


Fig. I-1 : Schéma de l'unité d'ultrafiltration

Une pompe à vis (P) avec un variateur électronique de vitesse permet la circulation du liquide à partir du réservoir d'alimentation (R). Le débit de circulation du rétentat est mesuré par un débitmètre électromagnétique (Dr). Un bain thermostaté (T) permet la régulation de la température dans l'unité. La vanne en sortie du module (V1) permet d'ajuster la pression. Le flux de perméation s'écoulant du module d'ultrafiltration (UF) est mesuré par un débitmètre à bille (Dp), la position de la bille étant mesurée par des diodes. La pression est mesurée en trois points de l'unité : à l'entrée du module (Pe) à la sortie du module (Ps) et dans le perméat (Pp). Un turbidimètre (NTU) analyse en continu la turbidité du rétentat. Un conductimètre (C) permet la mesure de la conductivité de la solution dans le rétentat, γ_r , et dans le perméat, γ_p . Une mesure en ligne du pH (pH) enregistre les possibles variations d'acidité de la suspension au cours de la manipulation. Le décolmatage de la membrane est assuré par le réservoir pressurisé Rp.

Le module d'ultrafiltration est constitué de membranes à géométrie fibres creuses à peau externe fournies par la Ste Lyonnaise Des Eaux Dumez. Les fibres creuses sont des

cylindres creux asymétriques car composées d'une peau filtrante sur un support macroporeux (fig. I-2). Cette géométrie permet de confectionner des modules compacts avec de grandes surfaces membranaires. Dans notre cas, la peau filtrante est à l'extérieur et le transfert se fait de l'extérieur vers l'intérieur de la fibre. Le perméat est recueilli à l'intérieur des fibres. Le module est un cylindre de diamètre interne de 3,2 cm et d'une longueur de 30 cm où sont disposées 24 fibres éloignées les unes des autres d'au moins 3 mm. Les fibres ont un diamètre externe de 1,02 mm (+20 µm) et un diamètre interne de 0,61 mm (+20 µm). L'épaisseur de la peau filtrante est de quelques microns par rapport à l'épaisseur totale de 400 µm. La surface filtrante de ce module est de 0,024 m². La membrane est en acétate de cellulose et a un seuil de coupure à 300 kDalton correspondant à un diamètre de pore environ de 10 nm.

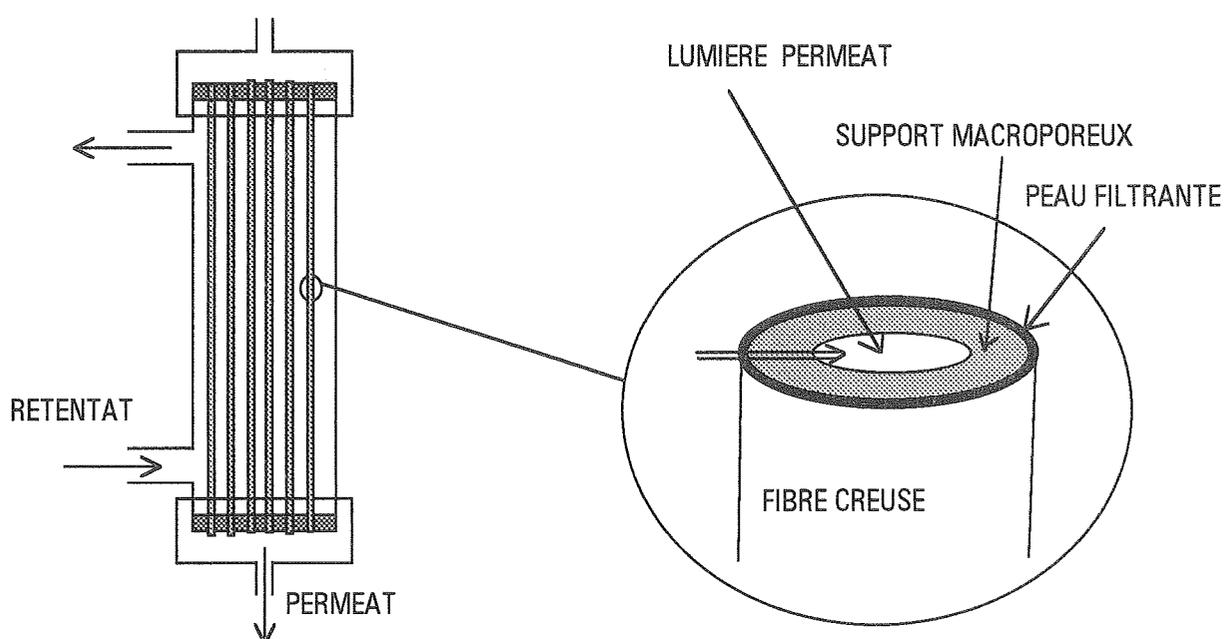


Fig. I-2 : Schéma du module d'ultrafiltration à fibres creuses peau externe

I.2 PROTOCOLE

I.2.1. Préparation de la suspension

La suspension est préparée à partir d'argile brute dont la taille des particules est de 74 µm environ. Cette argile est décantée pour obtenir une suspension stable. La taille des particules est alors de l'ordre du micromètre (analyse au chapitre II.3.3.).

L'argile brute (montmorillonite sarde fournie par CECA) est dispersée dans le solvant pendant 15 heures à raison de 30 g d'argile pour 1 Kg de solvant (eau osmosée contenant 1 mg/l de NaN₃ pour éviter une contamination biologique). Cette suspension est ensuite décantée pendant 4 heures. Après la décantation on récupère la partie surnageante que l'on

soumet à une nouvelle décantation. A chaque décantation (au nombre de quatre) la partie décantée est recueillie et pesée après un passage à l'étuve (24 hr à 80°C). Ces mesures permettent de déterminer la concentration finale de la suspension qui est en moyenne de 17 g/l.

Les suspensions sont préparées à partir de cette solution mère par dilution et ajout de sels. Ce mélange est préalablement dispersé 15 heures avant le début de la manipulation. L'argile est donc en équilibre avec la solution ionique, ce qui évite un phénomène d'échange d'ion durant les manipulations.

L'étalonnage du turbidimètre est réalisé pour cinq concentrations en bentonite différentes entre 0,03 g/l (\cong 10 NTU) et 0,3 g/l (\cong 100 NTU) et pour chaque concentration en sels. La relation entre la turbidité et la concentration en montmorillonite est linéaire. Cependant, le coefficient directeur de la droite diffère suivant la concentration en sel de la suspension. Aussi, cet étalonnage est réalisé pour toutes les valeurs de concentration en sel. Les résultats sont présentés dans le chapitre II.3.4.

Un étalonnage du conductimètre permet de relier la conductivité à la concentration en sel pour chaque type de sel. La relation est linéaire dans une gamme étroite de conductivité. De plus, pour des conductivités élevées, l'ordonnée à l'origine est nulle.

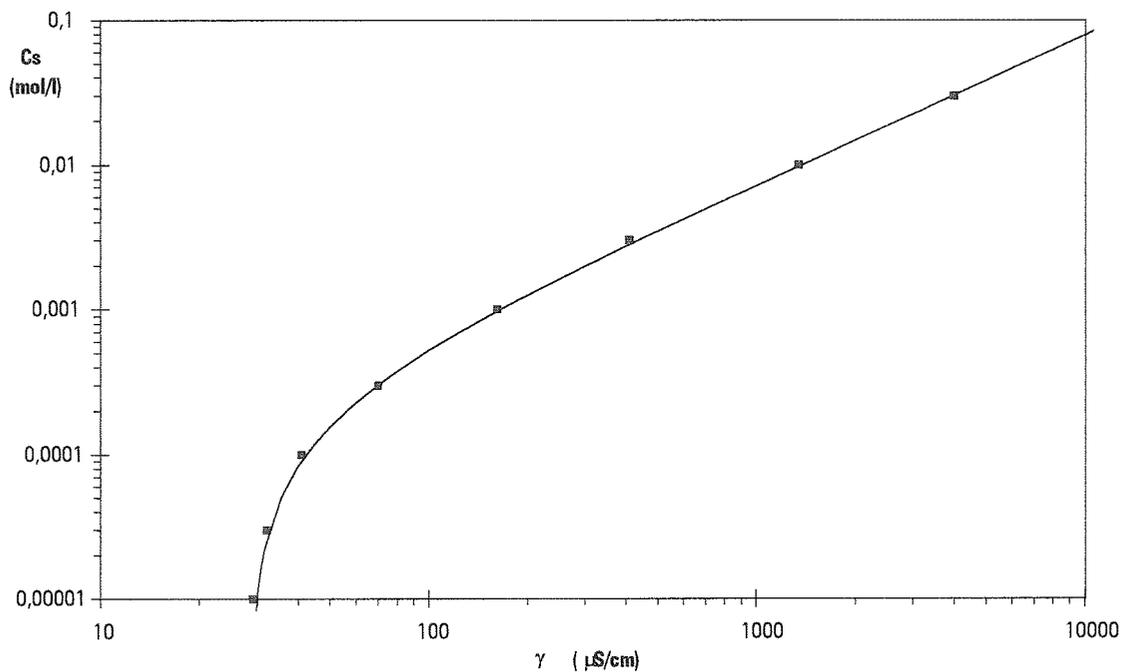


Fig. I-3 : Relation entre conductivité γ et concentration en KCl, c_s .

La solution mère de bentonite (17 g/l) a une conductivité de 170 $\mu\text{S/cm}$. Cette solution contient donc des ions dont la quantité est équivalente à $6 \cdot 10^{-4}$ M de KCl (d'après étalonnage du conductimètre). Les suspensions de bentonite diluées à 0,3 g/l qui sont utilisées pour l'ultrafiltration ont donc une concentration équivalente en KCl de 10^{-5} M.

I.2.2. L'ultrafiltration

Perméabilité à l'eau

La perméabilité à l'eau est l'état de référence de la membrane. Aussi, cette mesure est effectuée avant chaque manipulation. Elle consiste en la mesure du flux de perméation, J , pour plusieurs pressions. Lorsque la membrane est propre et non compressible le flux est proportionnel à la pression, ΔP , ce qui permet de déterminer la perméabilité de la membrane, L_p .

$$J = L_p \Delta P \quad (I-1)$$

Cependant, une fibre n'est jamais totalement incompressible. Ainsi, avant la première utilisation il est conseillé de faire travailler la fibre à la pression la plus élevée possible pendant 2 heures. On peut alors espérer que la fibre ne se déformera plus. Cette opération semble devoir être renouvelée lorsque la fibre n'a pas été utilisée pendant une longue période.

Les manipulations de filtration

Chaque manipulation de filtration est précédée d'une simple circulation du mélange à travers l'unité à pression de filtration nulle et donc sans flux de perméation. Le suivi de la turbidité dans ce type de manipulation permet de quantifier la perte de masse dans le circuit inhérente à la circulation. Une telle disparition existe lorsque la suspension est instable ou lorsque son adsorption est possible. Ainsi, dans le cas d'une suspension de montmorillonite nous avons observé un mécanisme d'adhésion des particules sur le circuit pour des forces ioniques très élevées (chapitre III.1.3.).

Les filtrations commencent par le réglage de la pression transmembranaire et du débit de circulation par la régulation simultanée de la fermeture de la vanne V1 et du variateur de la pompe. Le temps zéro est le moment où commence la montée en pression. On réalise ensuite l'acquisition toutes les 5 minutes des paramètres suivants :

- les pressions à l'entrée du module, P_e , à la sortie du module, P_s , et au perméat, P_p
- le débit de circulation Q_r
- le flux de perméat, $J=Q_p/S$
- la turbidité du rétentat, NTU
- la conductivité du perméat, γ_p , et du rétentat, γ_r
- la température et le pH

Une manipulation dure habituellement 180 minutes. Ces manipulations permettent de déterminer la variation au cours du temps du flux de perméation, de la pression transmembranaire, de la masse déposée et du taux de rejet.

La pression transmembranaire moyenne est définie par :

$$\Delta P = \frac{P_e + P_s}{2} - P_p \quad (I-2)$$

La perte de charge dans le module P_e-P_s est de 0,02 bar lors d'une circulation avec un débit de 0,25 m³/h. La perte de charge dans la fibre (perméat) est négligeable (<0,01 bar) et on considère la pression du perméat constante et égale à P_p .

Lorsque le perméat est recyclé, la masse déposée sur la membrane due à la filtration engendre une diminution de concentration dans le rétentat. La masse disparue dans l'unité par unité de surface de membrane est déterminée par un bilan matière sur l'unité :

$$M_{disp}(t) = \frac{Vol}{S}(c(t=0) - c(t)) \quad (I-3)$$

où la concentration, c , en bentonite est déterminée à partir de la turbidité d'après les relations d'étalonnage, Vol est le volume de solution dans l'unité et S la surface membranaire. S'il n'existe pas de disparition de matière inhérente à la circulation de la suspension dans le circuit, la masse disparue dans l'unité est la masse déposée sur la membrane. Dans le cas contraire, la masse déposée sur la membrane est égale à la masse disparue dans l'unité (eq. I-3) moins la masse qui disparaît dans le circuit à cause de la circulation.

Le taux de rejet d'une membrane s'écrit par définition :

$$R = 1 - \frac{c_p}{c_r} \quad (I-4)$$

où c_p est la concentration en soluté dans le perméat et c_r celle dans le rétentat (fig. 0-2). Le taux de rejet de la bentonite est de 1 puisque la bentonite est totalement retenue par la membrane. Nous déterminons par contre le taux de rejet en sel à partir des valeurs de conductivité du perméat, γ_p , et du rétentat, γ_r .

I.2.3. Le décolmatage

Il est difficile de quantifier l'efficacité du décolmatage qui est une étape du procédé généralement rapide et sensible à de nombreux paramètres. Nous avons donc appliqué un protocole très précis au niveau du temps et de la manipulation des vannes à partir de la fin de la filtration (tableau I-1). Ce protocole permet de quantifier l'efficacité du décolmatage par un lavage tangentiel et par des contre pressions à 0,2 et 0,8 bar en considérant la récupération de la perméabilité du système membrane-colmatage. Le principal problème réside dans la mesure de la perméabilité du système membrane et gâteau au cours de ce décolmatage. En effet, la solution circulant dans l'unité n'est pas tout à fait propre et la mesure de la perméabilité n'est pas rigoureusement correcte. Aussi, elle doit être effectuée rapidement de façon à limiter le colmatage induit par cette mesure. La perméabilité correspond donc à la mesure du flux pour une seule pression de 1 atm, 20 secondes après la mise en pression du module. L'application de ce protocole va permettre (chapitre III-4) de quantifier des variations d'efficacité du décolmatage qui avaient été observées seulement visuellement.

Tab. I-1 : Protocole de décolmatage (voir fig. I-1).

t=0'	FIN DE L'ULTRAFILTRATION Isolation du module ouverture V3 et fermeture vanne V2, V4 Fin de la filtration ouverture totale V1 Vidange du circuit par ouverture de la purge V5 Fermeture V5 Remplissage de l'unité avec de l'eau osmosée Circulation avec Q=0,25 m3/hr, mise à la température
5'	Ouverture du module vanne V4 et V2 et fermeture V3 5' de décolmatage par lavage tangentiel
10'	Mesure de la perméabilité* Réglage contre pression 0,2 bar Ouverture V7
10'30"	30 '' de décolmatage par contre pression à 0,2 bar
11'	Mesure de perméabilité* Ouverture V7
11'30"	1'30 '' de décolmatage par contre pression à 0,2 bar
13'	Mesure de perméabilité* Ouverture V7
13'30"	3' de décolmatage par contre pression à 0,2 bar
16'30"	Mesure de perméabilité* Réglage contre pression 0,8 bar Ouverture V7
17'	30 '' de décolmatage par contre pression à 0,8 bar
17'30"	Mesure de perméabilité* Ouverture V7
18'	1'30 '' de décolmatage par contre pression à 0,8 bar
19'30"	Mesure de perméabilité* Ouverture V7
20'	3' de décolmatage par contre pression à 0,8 bar
23'	Mesure de perméabilité*
*Mesure de perméabilité	
0	Fermeture V7 Ouverture V6 Réglage $\Delta P=1$ bar par vanne V1
20"	Mesure de perméabilité, $J=Qp/S$ Fermeture V6 Ouverture totale V1

CHAPITRE II

LA SUSPENSION
ULTRAFILTREE

II. LA SUSPENSION ULTRAFILTREE

II.1. LA MONTMORILLONITE : UN COLLOÏDE

Un colloïde est une petite particule ($<10\ \mu\text{m}$) restant en suspension dans son solvant. Il existe des colloïdes hydrophobes (argile, oxydes métalliques,...) et hydrophiles (protéines, bactéries ...). Le colloïde est dispersé dans le solvant parce que les forces électrostatiques (ou les forces hydrophiliques dans le cas d'une émulsion) sont plus importantes que la force provoquant la décantation (la gravitation) (force de surface $>$ force extérieure). La définition d'un colloïde dépend donc de sa taille et des forces d'interactions comme résumé sur la figure II-1 où κ la longueur de Debye est une grandeur caractéristique des interactions (eq. II-11).

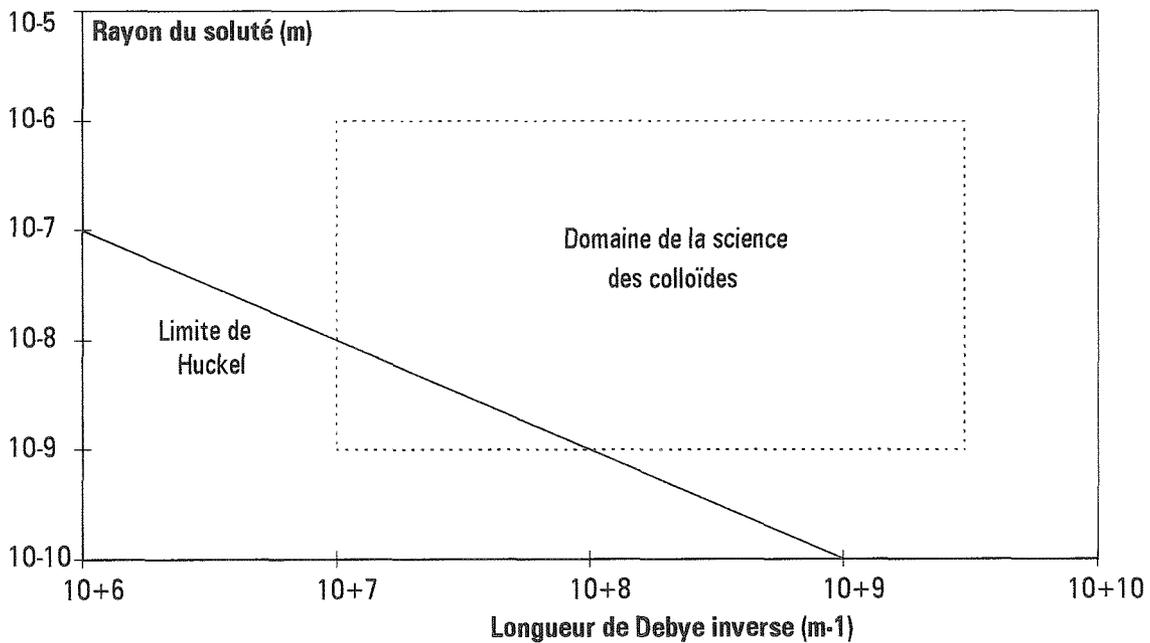


Fig. II-1 : Domaine de la science des colloïdes (d'après Hunter 1986)

La montmorillonite ou bentonite est une argile du groupe phyllosilicates 2:1 dioctaédriques (Hunter 1986). Sa structure est lamellaire (TOT), un feuillet élémentaire étant constitué de deux couches Tétraédriques (T) SiO_4 autour d'une couche de cavités Octaédriques (O) occupées par Al^{3+} (figure II-2). La particule possède une charge nette négative qui provient du fait que l'ion trivalent de la lacune (Al^{3+}) est remplacé par un ion divalent (Mg^{2+}). Les particules sont constituées d'un assemblage de ces feuillets : tactoïdes.

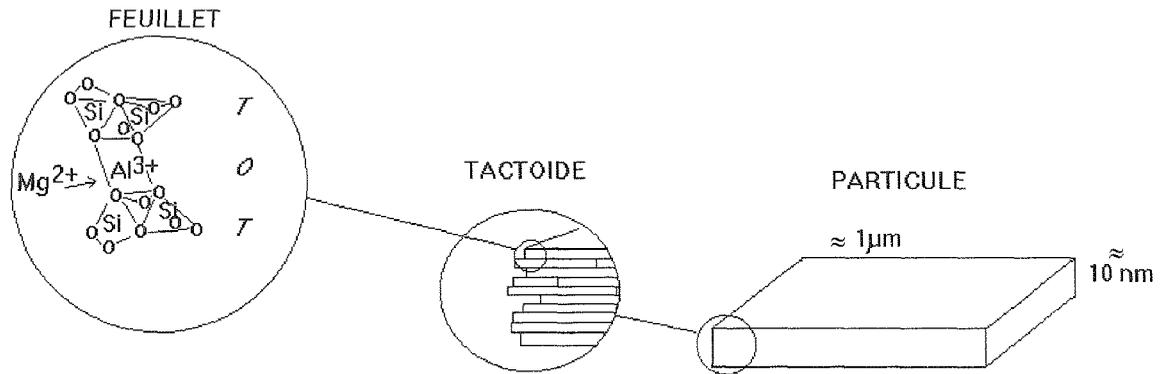


Fig. II-2 : Structure d'une particule de montmorillonite

Les particules de montmorillonite sont des plaquettes dont l'ordre de grandeur de la face basale est le micromètre et dont le rapport dimension basale/épaisseur est de 100 environ. Cette plaquette comporte des charges de substitution négatives. La montmorillonite peut être considérée comme une suspension colloïdale (de particules non solubles dans le solvant pour la montmorillonite : "lyophobic colloïd") puisque la suspension de montmorillonite satisfait plusieurs critères de définition d'un colloïde :

- la suspension est stable après l'étape de décantation : les charges de surface de la montmorillonite engendrent des forces de surfaces répulsives qui assurent la stabilité de la suspension.
- la taille des particules est de l'ordre du micromètre.

II.2. THEORIE DES SUSPENSIONS COLLOIDALES

Les colloïdes interagissent entre eux à cause des charges qu'ils portent. Il existe une théorie appelée DLVO (du nom des auteurs Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek 1948) qui permet de quantifier les interactions entre les colloïdes à partir des propriétés de leurs interfaces. Cette théorie explique la stabilité du colloïde, l'hydratation d'une argile, la diffusion de macromolécules aussi bien que le comportement rhéologique des argiles.

II.2.1 Origine des charges de surface

La charge de surface peut être due à des substitutions d'ions. Elle est alors considérée comme permanente. C'est le cas de la montmorillonite où le cation Al^{3+} est remplacé par Mg^{2+} , ce qui crée une charge nette de surface négative (fig. II-2).

La charge de surface peut aussi être variable. C'est le cas des charges créées par la présence de groupes acido-basiques. Les protéines, par exemple, ont sur leurs surfaces des

groupes amino-carboxyls amphotères qui vont porter des charges différentes suivant le pH. La charge globale est positive à pH faible, nulle pour le pH correspondant au point isoélectrique et négative pour les pH élevés. Des charges de surface peuvent aussi être dues à la solubilisation d'un cristal ou à l'adsorption d'ions spécifiques (l'adsorption de surfactants cationiques sur une surface négative conduit à une charge de surface positive).

II.2.2. Interface liquide-solide du colloïde

Une particule chargée crée autour d'elle un potentiel. La relation entre le potentiel et les charges est régie par l'équation de Poisson :

$$\nabla^2 \psi = -\frac{\rho}{\varepsilon} \quad (\text{II-1})$$

avec
$$\rho = \sum_i z_i e n_i \quad (\text{II-2})$$

où la variation du potentiel électrostatique, ψ , est exprimée en fonction de la densité spatiale de charge, ρ , et de la permittivité du milieu, $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$. La densité de charge est la somme du nombre d'ions de type i par unité de volume, n_i , multiplié par la charge de l'électron, e , et la valence, z_i , qui est soit positive soit négative.

La charge de la particule va modifier la distribution des ions l'entourant (double couche diffuse). Ainsi, les ions positifs vont être plus nombreux autour d'une particule chargée négativement. La distribution des ions vérifie la continuité (eq. II-3) de l'équation de transport de Nernst Planck (eq. II-4) :

$$\nabla N_i = 0 \quad (\text{II-3})$$

$$N_i = n_i u - D_i \nabla n_i - \frac{z_i F}{k_B T} D_i n_i \nabla \psi \quad (\text{II-4})$$

(a) (b) (c) (d)

Ces équations, appliquées à l'électrolyte en faisant l'hypothèse d'un flux ionique et d'un flux de solvant nuls (a et b dans II-4 nuls), permettent de déterminer une relation d'équilibre entre la diffusion (c) et la migration due au potentiel électrostatique (d). Cet équilibre conduit alors à une relation entre la concentration en ion, n_i , et le potentiel électrostatique, ψ (distribution de Boltzman des ions avec le potentiel) :

$$n_i = n_{i0} \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{k_B T}\right) \quad (\text{II-5})$$

où, n_{i0} , est le nombre d'ions de type i par unité de volume à l'infini c'est à dire en solution. Pour un problème uni-dimensionnel (x est la distance à la surface chargée), les relations II-1, II-2 et

II-5 permettent alors d'établir l'équation différentielle de Poisson-Boltzman régissant le potentiel électrostatique:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{e}{\varepsilon} \sum_i z_i n_{i0} \exp\left(\frac{-z_i e \psi}{k_B T}\right) \quad (\text{II-6})$$

Differentes approches permettent alors d'exprimer le potentiel électrostatique au voisinage d'une surface chargée et donc la concentration en ions autour d'un plan chargé :

Approximation de Debye Huckel

En considérant que $z_i e \psi_0 < k_B T$ (c'est à dire $z_i \psi_0 < 25mV$) où ψ_0 est le potentiel électrostatique à la surface, on peut rester au premier ordre de la série de l'exponentielle et l'équation II-6 s'écrit alors :

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = \frac{e^2 \psi}{\varepsilon k_B T} \sum_i z_i^2 n_{i0} \quad (\text{II-7})$$

Il est utile d'introduire la constante κ telle que :

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = \kappa^2 \psi \quad (\text{II-8})$$

avec
$$\kappa = \sqrt{\frac{e^2 \sum_i z_i^2 n_{i0}}{\varepsilon k_B T}} \quad (\text{II-9})$$

Les conditions limites d'un tel problème sont les suivantes :

$$\begin{aligned} x = 0 & \quad \psi = \psi_0 \\ x \rightarrow \infty & \quad \psi = 0 \end{aligned}$$

La solution de l'équation II-8 satisfaisant ces conditions limites est alors :

$$\psi = \psi_0 \exp(-\kappa x) \quad (\text{II-10})$$

où dans le cas général
$$\kappa^{-1} = \frac{3,07 \cdot 10^{-10}}{\sqrt{I}} \quad (\text{m}) \quad (\text{II-11})$$

κ^{-1} (longueur de Debye) est alors une grandeur caractéristique des interactions de double couche électrostatique et est souvent considérée comme l'épaisseur de la double couche. Pour rappel la force ionique, I , d'un mélange d'électrolytes s'écrit :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i \quad (\text{II-12})$$

Les figures II-3 et II-4 montrent la variation du potentiel et de la concentration en ions positifs et négatifs au voisinage de la surface. Le potentiel décroît exponentiellement avec la distance. La concentration au voisinage de la surface est liée au potentiel. Ainsi, dans le cas d'une surface négative, il y a plus d'ions positifs que d'ions négatifs à l'interface. On peut

remarquer le phénomène de compression de la double couche pour un sel bivalent : le potentiel décroît plus rapidement (fig. II-3) et la sur-concentration en ions positifs est plus proche de l'interface (fig. II-4).

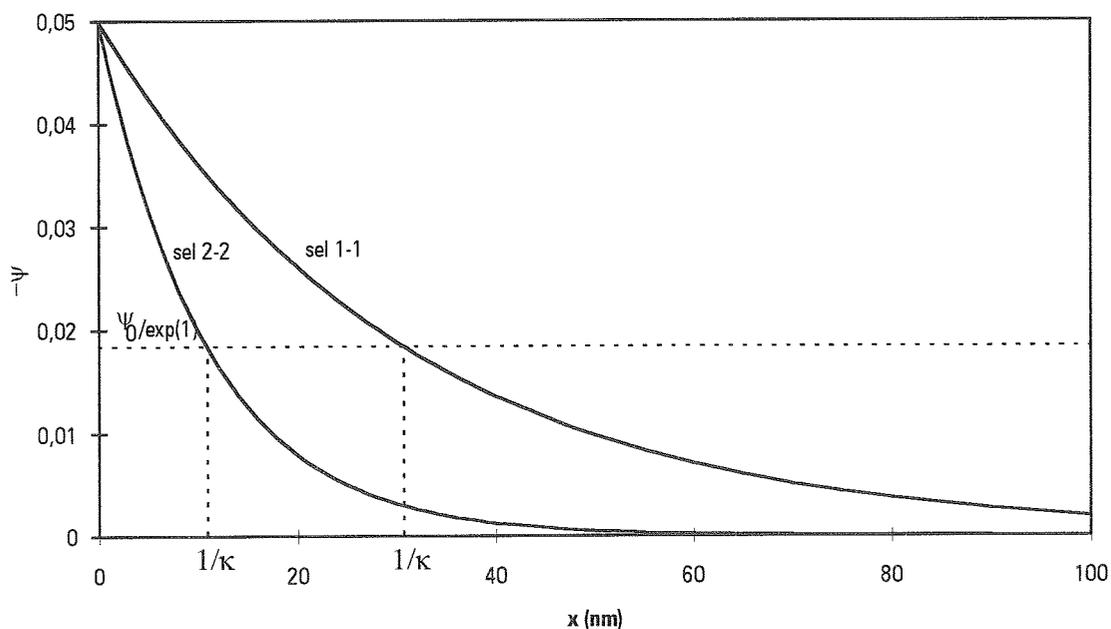


Fig. II-3 : Variation du potentiel électrostatique au voisinage de la surface chargée pour deux sels de valence différentes à 10^{-4} M en considérant un potentiel de surface de -50 mV.

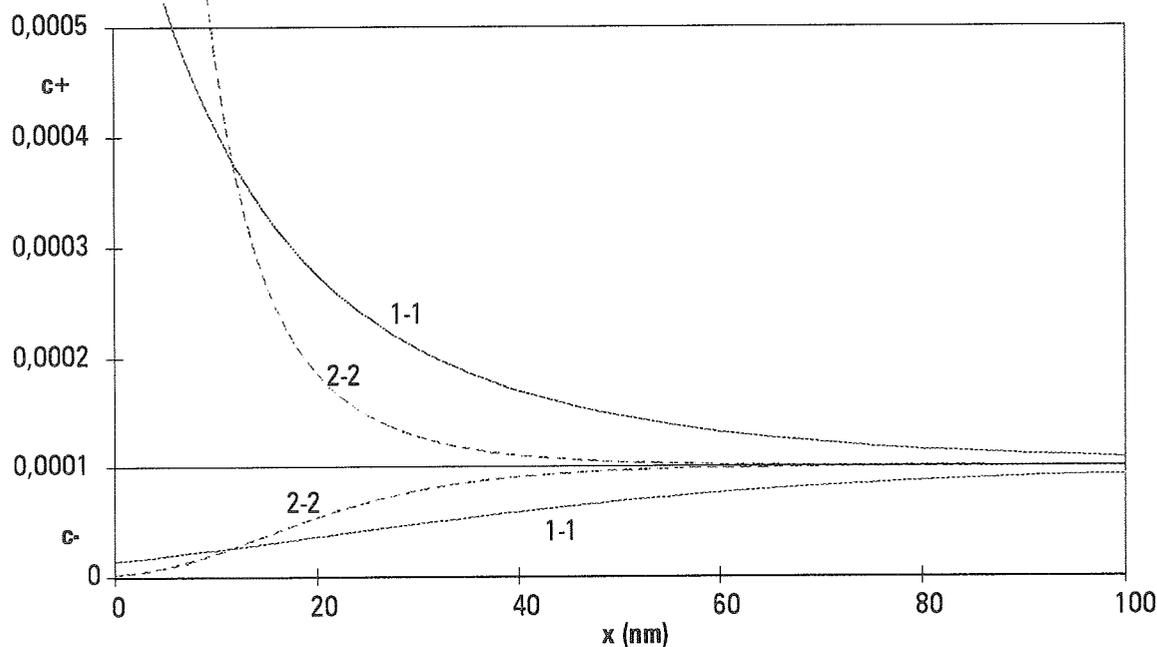


Fig. II-4 : Profil de concentration en ions positifs et négatifs au voisinage de la surface chargée pour deux sels de valences différentes à 10^{-4} M en considérant un potentiel de surface de -50 mV.

Théorie de Gouy et Chapman

Ces calculs ne font pas d'hypothèses sur la valeur du potentiel mais sont en revanche restreints aux électrolytes symétriques et toujours à un plan infini avec des charges uniformes et un ε constant dans la double couche (pas d'effet spécifique du solvant). Dans le cas d'électrolytes symétriques de valence z , l'équation II-6 s'écrit :

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = \frac{2ze n_0}{\varepsilon} \sinh\left(\frac{ze \psi}{k_B T}\right) \quad (\text{II-13})$$

La solution satisfaisant les conditions limites est la suivante :

$$Y = Y_0 \exp(-\kappa x) \quad (\text{II-14})$$

$$\text{avec } Y = \frac{e^{\frac{ze \psi}{2k_B T}} - 1}{e^{\frac{ze \psi}{2k_B T}} + 1} = \tanh\left(\frac{ze \psi}{4k_B T}\right) \quad (\text{II-15})$$

Ces équations sont compatibles pour les faibles potentiels avec l'approximation de Debye Hückel.

Adsorption de Stern

Les modèles précédents font l'hypothèse d'ions assimilés à des points et n'interagissant pas directement avec la surface. Stern a proposé un modèle où la double couche est partagée en une région proche de la surface d'une épaisseur équivalente au rayon d'un ion hydraté (représentant la possibilité d'une adsorption d'ion (force électrostatique ou chimique > diffusion)) et ensuite une couche diffuse ordinaire. Le potentiel à la surface fictive de Stern peut être très différent du potentiel de surface et même, dans le cas d'adsorption de contre ions, de signe opposé. Cette théorie reste très difficile à mettre en oeuvre de façon complète c'est à dire en considérant une isotherme de type Langmuir entre la solution et la surface. De plus, dans la majorité des problèmes on s'intéresse seulement à la forme de la couche diffuse. Aussi, il suffit de remplacer le potentiel de surface par le potentiel de la surface de Stern dans les équations précédentes et de considérer que x n'est pas la distance à la paroi mais à la surface de Stern.

Potentiel zéta (ζ)

Le potentiel zéta est défini comme le potentiel au plan de cisaillement, c'est à dire au plan séparant la solution ionique libre de celle prisonnière du colloïde. C'est donc ce potentiel qui est mesuré par mobilité électrophorétique. Ce potentiel peut être assimilé avec le potentiel de surface de Stern surtout pour les colloïdes lyophobiques. Les différences peuvent être plus prononcées pour des potentiels de surface élevés, des concentrations en électrolytes

importantes (compression de double couche) ou dans le cas d'adsorption de soluté non chargé qui déplace le plan de cisaillement par rapport au plan de Stern.

Relation potentiel de surface-charge de surface

Le potentiel de surface peut être relié à la densité de charge de surface par l'intermédiaire de l'équation :

$$\psi_0 = \frac{2k_B T}{e} \sinh^{-1} \left(\frac{2\pi e \kappa^{-1} \sigma}{\epsilon k_B T} \right) \quad (\text{II-16})$$

où σ , la densité de charge de surface, pour une particule sphérique est égale à :

$$\sigma = \frac{qe}{4\pi a^2} \quad (\text{II-17})$$

avec q représentant la charge de la particule en multiple de la charge électronique, e .

II.2.3. Interactions entre les interfaces

INTERACTIONS ELECTROSTATIQUES

Deux surfaces chargées vont se repousser ou s'attirer. On peut quantifier l'énergie d'interaction électrostatique entre ces surfaces en considérant la distance séparant les surfaces, la charge de surface et la concentration en électrolytes de la solution.

Interaction plan-plan

Cette géométrie est peu souvent rencontrée dans les problèmes physiques mais reste à la base des calculs pour les autres géométries. L'énergie d'interaction par unité de surface est calculée par intégration de la force (ou pression) de l'infini à la distance h qui correspond à la distance entre les plans :

$$V_R = -2 \int_{\infty}^{h/2} p dx \quad (\text{II-18})$$

La force agissante entre les plans chargés peut être calculée par différenciation de l'énergie libre (Verwey et Overbeek 1948) $p = -\left(\frac{\partial F}{\partial h}\right)$, par le calcul de la pression osmotique créée par le surplus d'ions entre les deux plaques (Langmuir) ou par le calcul des forces électriques sur les surfaces (Derjaguin). Ces approches amènent à la même expression pour la force qui est fonction du potentiel entre les deux plans, $\psi_{h/2}$:

$$p = 2nkT(\cosh u - 1) \quad (\text{II-19})$$

$$\text{avec } u = \frac{ze \psi_{h/2}}{k_B T} \quad (\text{II-20})$$

En considérant que $u < 1$, c'est à dire dans le cas d'interactions faibles entre les deux plans alors :

$$p = nkT \cdot u^2 \quad (\text{II-21})$$

Les hypothèses supplémentaires suivantes sont nécessaires pour expliciter totalement cette force :

- hypothèse de la théorie de Gouy et Chapman (eq. II-14) pour l'estimation du potentiel à la distance $h/2$ du plan.
- hypothèse d'un potentiel central faible qui rend possible l'approximation : $\tanh\left(\frac{ze \psi_{h/2}}{4k_B T}\right) = \frac{ze \psi_{h/2}}{4k_B T}$.
- l'approximation de Superposition Linéaire des potentiels (LSA : valide dans le cas de séparations importantes) qui permet d'additionner les potentiels créés par les deux plans.

Le potentiel électrostatique entre les deux surfaces s'écrit alors d'après l'équation II-14 :

$$u = 8Y_0 \exp(-\kappa h / 2) \quad (\text{II-22})$$

Dans ces conditions, on peut calculer le potentiel d'interaction entre les deux plans (eq. II-18)

$$\text{et donc } V_R = \frac{64nkT}{\kappa} Y_0^2 e^{-\kappa h} \quad (\text{II-23})$$

La comparaison de cette équation et de la solution exacte est présentée par Verwey et Overbeek (1948) sur la figure 17 de leur livre. Cette équation semble valide lorsque $\kappa h > 1$. L'équation II-23 peut être généralisée au calcul de l'interaction entre deux surfaces de potentiel différents Y_1 et Y_2 :

$$V_R = \frac{64n_0 kT}{\kappa} Y_1 Y_2 e^{-\kappa h} \quad (\text{II-24})$$

Interaction sphère-sphère

A partir du calcul des interactions plan-plan, l'approximation de Derjaguin (valide quand $\kappa a \gg 1$ et $h \ll a$) permet de calculer l'énergie dans la symétrie sphère-sphère :

$$V = 2\pi \left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} \right) \int_h^\infty dx F(x) \quad (\text{II-25})$$

h étant la distance entre les particules, F , l'énergie libre et a_1 et a_2 le rayon des deux sphères. En combinant l'équation II-24 et l'équation II-25, on obtient donc l'énergie d'interaction entre deux sphères :

$$V_R = \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} \frac{128 \pi n k T}{\kappa^2} Y_1 Y_2 \exp(-\kappa h) \quad (\text{II-26})$$

Hogg, Healy et Fuerstenau ou HHF (1966) ont développé une expression qui donne de bons résultats pour des potentiels de surface faible ($|\psi_0| < \frac{2k_B T}{e} < 50\text{mV}$) dans le cas de potentiel de surface constant :

$$V_R = \frac{\varepsilon a_1 a_2}{4(a_1 + a_2)k_B T} \left\{ 2\psi_1 \psi_2 \ln \frac{1 + \exp(-\kappa h)}{1 - \exp(-\kappa h)} + (\psi_1^2 + \psi_2^2) \ln(1 - \exp(-2\kappa h)) \right\} \quad (\text{II-27})$$

soit pour $a_1 = a_2 = a$ et $\psi_1 = \psi_2 = \psi_0$

$$V_R = \frac{\varepsilon a \psi_0^2}{2k_B T} \ln(1 + e^{-\kappa h})$$

De la même façon, dans le cas de charge de surface constante, Wiese et Healy (1970) ont proposé la relation :

$$V_R = \frac{\varepsilon a_1 a_2}{4(a_1 + a_2)k_B T} \left\{ 2\psi_1 \psi_2 \ln \frac{1 + \exp(-\kappa h)}{1 - \exp(-\kappa h)} - (\psi_1^2 + \psi_2^2) \ln(1 - \exp(-2\kappa h)) \right\} \quad (\text{II-28})$$

Les relations présentées ci-dessus ne sont valables que quand $ka \gg 1$. Cette condition n'est pas remplie pour les petites particules et pour des forces ioniques moyennes. Ainsi Stitger et Hill (1959) ont développé une approximation qui a été utilisée par Anderson et coll. (1978) pour le calcul de l'interaction entre molécules de BSA :

$$V_R = \frac{(qe)^2}{2\varepsilon a k_B T} \frac{e^{-\kappa h}}{\left(1 + \frac{h}{2a}\right)(1 + \kappa a)^2} \quad (\text{II-29})$$

où q est la charge électronique du colloïde.

Interaction plan-sphère

A partir du moment où le calcul sphère-sphère existe il est facile d'obtenir l'expression sphère-plan en faisant tendre un rayon vers l'infini. L'équation II-26 donne ainsi :

$$V_R = \frac{128\pi n k T a}{\kappa^2} Y_1 Y_2 \exp(-\kappa h) \quad (\text{II-30})$$

ATTRACTION

Le terme d'attraction de Van der Waals est la somme de deux à deux des interactions intermoléculaires, c'est à dire des interactions entre dipôle permanent (Keesom), dipôle induit (London) et dipôle induit-dipôle permanent (Debye). Il y a deux niveaux de développement pour les expressions d'énergie d'attraction : les interactions non retardées et les interactions retardées. En effet, le temps de propagation de l'interaction est fini (interaction électromagnétique) et donc conduit à un retard et à une interaction réduite. Les expressions de Hamaker non retardées ont été modifiées pour tenir compte de cet effet en incorporant une

distance réduite $2\pi r/\lambda$ où λ est la longueur d'onde caractéristique de l'interaction (100 nm). Nous présentons dans la suite les expressions pour l'énergie d'attraction non retardée.

Dans la géométrie plan-plan, l'expression calculée par l'approche de Hamaker pour l'énergie d'attraction dans le cas non retardée est :

$$V_A = -\frac{A}{12\pi h^2} \quad (\text{II-31})$$

où A est la constante d'Hamaker et h la distance entre les surfaces. Le tableau II-2 présente une synthèse des expressions existantes pour différentes géométries avec leurs limitations. La valeur de la constante d'Hamaker (par hypothèse constante sur la distance d'approche) dépend du matériau, de sa taille, de sa forme et du milieu. Sa valeur est comprise entre 10^{-19} et 10^{-20} Joules.

Pour l'interaction d'attraction, la rugosité de la surface entraîne une diminution importante de l'énergie d'attraction. Czanercki et Dabros (1980) ont ainsi proposé des expressions prenant en compte la rugosité de surface en introduisant deux paramètres supplémentaires pour caractériser la rugosité : une distance moyenne entre les pics (irrégularités) et une hauteur moyenne de pics.

Géométrie	Relation	Unité	Limitation	
sphère-sphère	$-\frac{Aa}{12h}$	J	$a \gg h$	(II-32)
sphère-sphère	$-\frac{Aa_1a_2}{6h(a_1+a_2)}$	J	$a_1, a_2 \gg h$	(II-33)
sphère-sphère	$-\frac{A}{6} \left[\frac{2a_1a_2}{h^2 + 2a_1h + 2a_2h} + \frac{2a_1a_2}{h^2 + 2a_1h + 2a_2h + 4a_1a_2} + \ln\left(\frac{h^2 + 2a_1h + 2a_2h}{h^2 + 2a_1h + 2a_2h + 4a_1a_2}\right) \right]$	J		(II-34)
plan-plan	$-\frac{A}{12\pi h^2}$	J/m ²		(II-31)
sphère-plan	$-\frac{Aa}{6h}$	J	$h \ll a$	(II-35)
sphère-plan	$-\frac{A}{6} \left[\frac{a}{h} + \frac{a}{h+2a} + \ln\left(\frac{a}{h+2a}\right) \right]$	J	$h < 15 \text{ nm}$	(II-36)

Tab. II-2 : Principales expressions pour l'énergie d'attraction d'après Jia et Williams 1990.

REPULSION STERIQUE

Ce terme d'interaction permet essentiellement d'introduire le concept d'une distance minimale d'approche. En effet, la somme des deux derniers types d'interactions conduit généralement à un puits d'énergie infiniment négatif à la surface de la particule. Un tel profil d'énergie est physiquement irréaliste et une interaction répulsive à courte distance comme la répulsion stérique évite ce problème. Ainsi, l'ajout de cette interaction aux deux autres permet alors d'expliquer le phénomène de détachement d'une particule d'une surface (expérimentalement observé : reptization) et est donc essentiel pour décrire le mécanisme de désorption. Une relation est donnée par Ruckenstein et Prieve (1976) :

$$V_r = \frac{A \sigma_c^6}{7560} \left[\frac{8a+h}{(2a+h)^7} + \frac{6a-h}{h^7} \right] \quad (\text{II-37})$$

où σ_c est le diamètre de collision considéré à 5 \AA . Cette interaction est expliquée physiquement par les forces répulsives entre les orbitales d'électrons lorsque les atomes s'interpénètrent. Ces interactions nécessaires à la réalité physique sont négligeables pour notre problème (quantification des interactions à plus longue distance). Ces répulsions sont par contre à la base des études de floculation des particules colloïdales par des polymères : stabilisation stérique des suspensions d'encre et de peinture par des polymères.

AUTRES INTERACTIONS

Interactions structurales

Ces interactions diminuent la valeur de l'énergie d'attraction. Elles sont dues à l'organisation en couche de l'eau à la surface et ont été observées expérimentalement (Pashley et Israelachvili 1984) par des diminutions régulières de l'attraction pour des distances multiples du rayon atomique de la molécule d'eau.

Interactions hydrophobes

Ces interactions décrivent l'affinité du milieu avec son solvant (dans la majorité des cas l'eau). Dans le cas de surfaces hydrophiles (surfaces chargées dans un solvant polaire comme une protéine dans l'eau), il y a "attraction" entre l'eau et la surface (force d'hydratation) ce qui rend plus difficile l'expulsion de cette eau lors de l'approche de deux surfaces (valeur positive de l'énergie potentielle). Cette répulsion est quantifiée par Grabbe et Horn (1993) à la surface d'un feuillet de silice après différents traitements de surface. Au contraire, pour les surfaces hydrophobes (surface non chargée : lipides), l'interaction hydrophobe provoque une attraction (réduction de la surface en contact avec l'eau) et donc des valeurs négative de l'énergie potentielle. Cette attraction est la principale cause de l'agrégation de lipides.

ENERGIE D'INTERACTION TOTALE

Les principales interactions peuvent être sommées pour donner l'énergie totale d'interaction (eq. II-38) entre deux surfaces en fonction de la distance entre les surfaces (fig. II-6). Les principales interactions sont :

- l'attraction de Van Der Waals
- l'énergie de répulsion électrostatique
- l'énergie de répulsion stérique

$$\text{soit} \quad V = V_R + V_A + V_r \quad (\text{II-38})$$

On peut remarquer que l'attraction de Van der Waals est prédominante pour les petites et grandes distances entre les surfaces, ce qui crée deux minima d'énergie totale et une barrière d'énergie potentielle. Une molécule passant la barrière d'énergie répulsive et tombant dans le minimum primaire peut être considérée comme adsorbée. Il faudra alors fournir une quantité d'énergie pour la désorber (repeptisation). Lorsqu'il existe une barrière de potentiel importante (courbe V1), la particule ne peut pas la franchir et la suspension est stable. Si l'énergie de répulsion diminue, l'attraction devient prédominante, la suspension est instable et coagule (courbe V3). La courbe V2 représente la transition entre la stabilité et la coagulation (barrière de potentiel nulle). Le minimum secondaire qui se trouve à des distances plus importantes ($7.\kappa^{-1}$) est aussi responsable de nombreux phénomènes pour les suspensions colloïdales. Le profil d'énergie d'attraction dépend que de la constante de Hamaker alors que l'énergie d'interaction électrostatique est principalement fonction de la force ionique, du potentiel zéta et de la valence des électrolytes. Les figures II-7, II-8 et II-9 montrent la variation de cette énergie d'interaction totale avec le potentiel de surface, la force ionique et la valence de l'électrolyte. On remarque que l'augmentation de la concentration en sel ou de sa valence ou bien une diminution du potentiel de surface diminue la grandeur de la barrière de potentiel.

Energie potentielle d'interaction

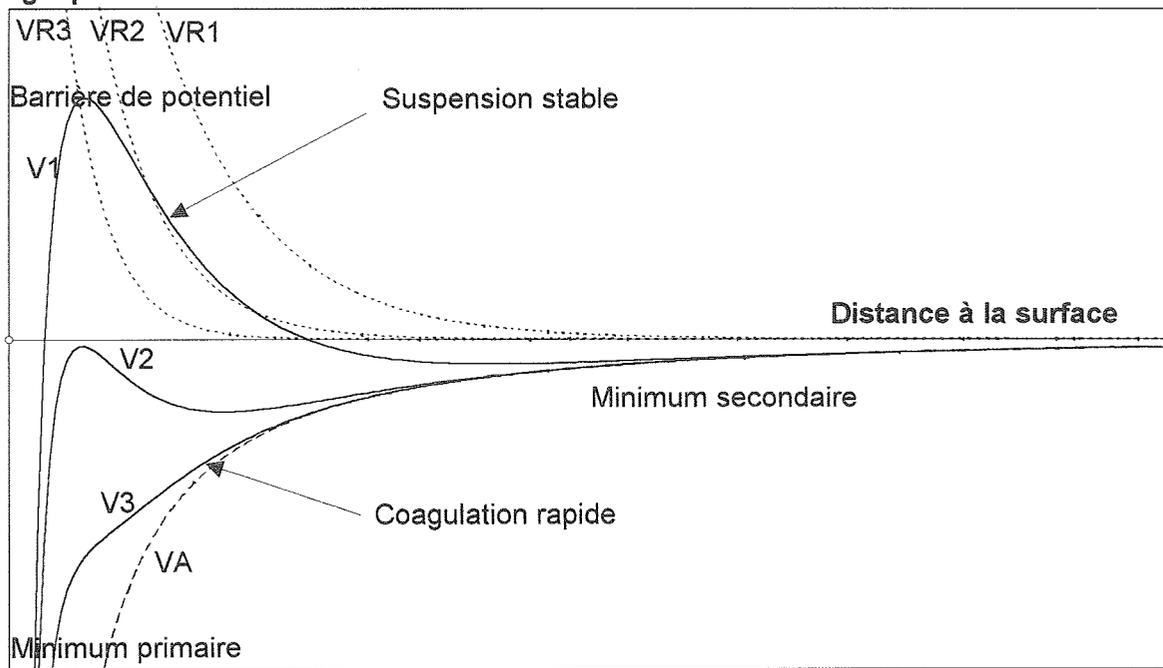


Fig. II-6 : Profil d'énergie potentielle d'interaction totale, V_1 , V_2 et V_3 correspondant à la sommation des profils d'énergie de répulsion différents, VR_1 , VR_2 et VR_3 au profil d'énergie d'attraction VA . Calculs avec eq. II.31 et II.24.

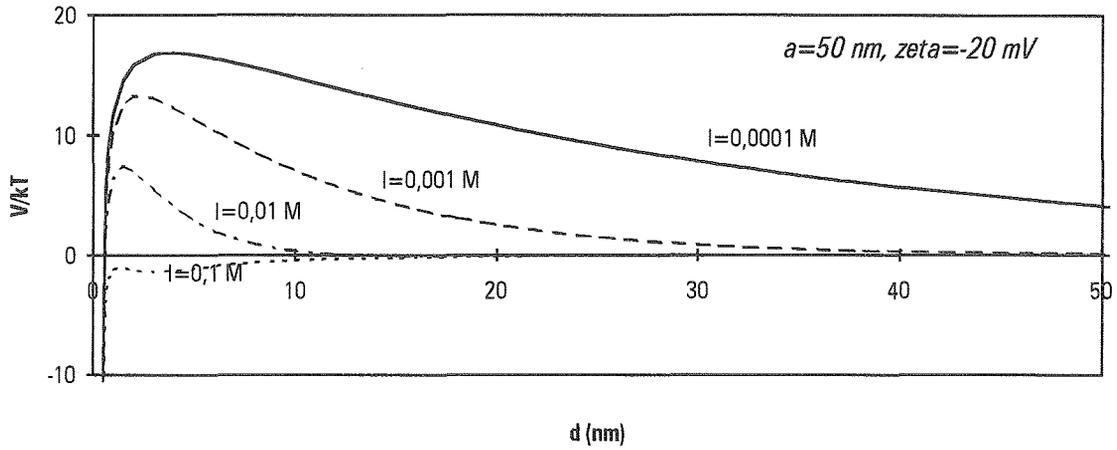


Fig. II-7 : Influence de la concentration en électrolyte sur le profil d'interaction.

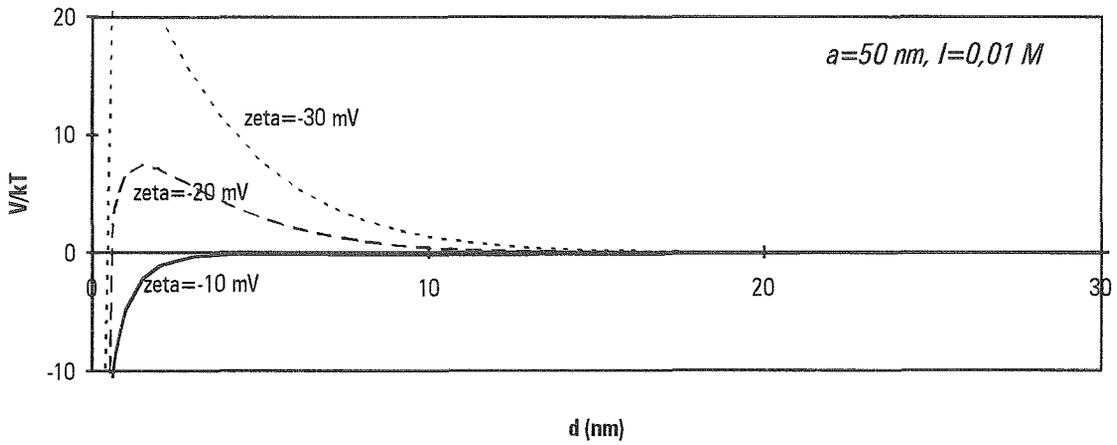


Fig. II-8 : Influence du potentiel de surface sur le profil d'interaction.

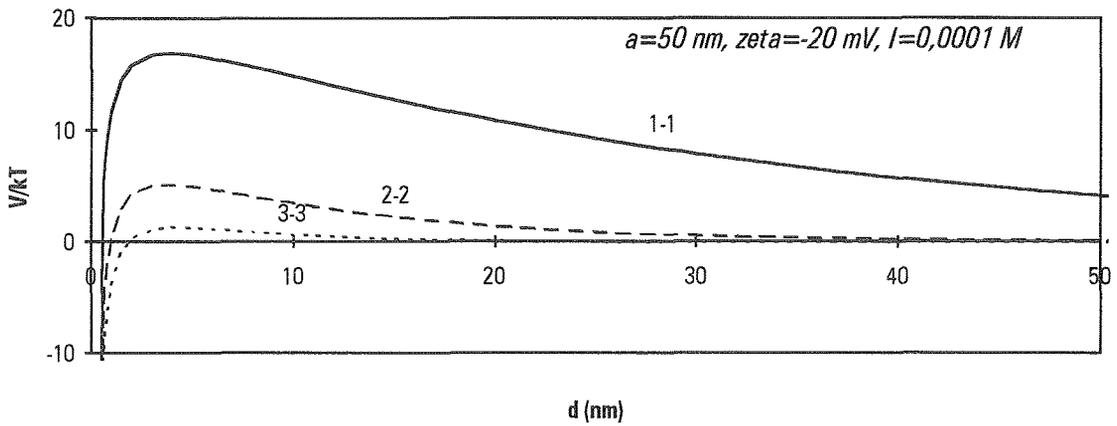


Fig. II-9 : Influence de la valence de l'électrolyte sur le profil d'interaction.

II.2.4. Stabilité d'un colloïde

La stabilité d'un colloïde est due au fait que les forces de surface sont plus importantes que les forces extérieures (gravitation). L'ajout à une telle solution d'un électrolyte ou d'un polymère modifie l'amplitude de ces forces de surface et donc le rapport forces de surface / forces extérieures et peut provoquer une agrégation des particules. Cette agrégation est une coagulation si elle est provoquée par un électrolyte et une floculation avec des polymères. Le tableau II-3 résume les différents modes de destabilisation d'un colloïde.

Destabilisant	Coagulation Agrégation par un :		Floculation
	électrolyte inerte	soluté adsorbé ou sel "non inerte"	polymère
Interaction électrostatique	++	+	0
Interaction chimique	0	+	++
Potentiel zéta pour une agrégation max	0	pas forcément 0	différent de 0
Addition d'un excès de destabilisant	pas d'effet	Restabilisation par inversion de charge	Restabilisation par répulsion stérique
Cc optimum de destabilisant	ccc : indépendante de la cc de colloïde	cc nécessaire de destabilisant proportionnelle à la surface de colloïde	
Propriétés des agrégats	Dense, grande cohésion et mauvaise filtrabilité	Intermédiaire	Flocs de faible cohésion et excellente filtrabilité

Tab II-3: Différents modes de destabilisation d'un colloïde (d'après Stumm et Morgan 1981 p 661).

Influence d'un sel "inerte" sur la stabilité

La présence d'un sel inerte (inerte car son adsorption sur l'interface ou un échange d'ion sont négligeables) diminue les forces de répulsion électrostatique. Ainsi, à partir d'une force ionique la force d'attraction va être supérieure à la force de répulsion électrostatique. Les particules vont alors s'agréger puis décanter : la suspension est destabilisée. Ceci peut s'expliquer clairement en calculant l'énergie totale entre deux plans chargés pour plusieurs forces ioniques (fig. II-7). On remarque que pour les faibles forces ioniques, il existe une barrière de potentiel importante qui empêche les particules de s'agréger. Une augmentation de force ionique diminue cette barrière de potentiel jusqu'à la rendre nulle (courbe V2 sur figure

II-6). Au delà de cette force ionique l'attraction prédomine. Dans un premier temps, on peut ainsi calculer la concentration en électrolyte caractérisant une barrière de potentiel nulle (courbe V2 sur figure II-6). Pour cette concentration qui est alors appelée c.c.c. (concentration critique de coagulation), on doit alors vérifier que l'énergie potentielle d'interaction est nulle à son maximum :

$$V(x) = 0 \quad \text{avec} \quad x / \left. \frac{\partial V}{\partial h} \right|_x = 0 \quad (\text{II-39})$$

En utilisant les expressions (II-31 et II-24) pour l'énergie d'attraction et de répulsion, la concentration critique de coagulation qui vérifie la condition II-39 est la suivante (loi de Schulze-Hardy) :

$$ccc(\text{mol} \cdot L^{-1}) = \frac{(4\pi\epsilon)^3 \cdot 0,107(kT)^5 Y_0^4}{N_A A^2 (ze)^6} = \frac{87 \cdot 10^{-40}}{z^6 A^2} \quad (\text{II-40})$$

Cette relation permet de voir l'influence de la valence de l'électrolyte sur la concentration nécessaire à la coagulation. Ainsi cette loi prédit que la c.c.c. pour des sels de valences respectivement 1, 2 et 3 sera dans les rapports 1:2⁻⁶:3⁻⁶. Il faudra donc 64 fois moins d'un sel bivalent que d'un sel monovalent pour faire coaguler une suspension colloïdale. Cette approche basée exclusivement sur l'étude des interactions de surface ne considère pas le transport par diffusion qui peut permettre de franchir des barrières de potentiel de plusieurs kT.

Cinétique de coagulation

Une étude plus rigoureuse (Verwey et Overbeek 1948) de la stabilité peut être menée en considérant la coagulation de deux sphères avec les mécanismes de transport par diffusion et le déplacement causé par les interactions de surface. On considère pour cela la continuité du transfert de masse à l'état stationnaire :

$$\nabla N = 0 \quad (\text{II-41})$$

où le flux de matière, N, s'écrit comme la somme du transport par diffusion, $D\nabla c$, et du transport dû aux interactions qui est la force induite par le gradient de potentiel ∇V multipliée par le coefficient de friction $\frac{D}{kT}$ de façon à obtenir une vitesse puis multipliée par la

concentration c pour avoir le flux de matière soit :

$$N = -D\nabla c - \frac{D}{kT} c \nabla V \quad (\text{II-42})$$

Pour décrire physiquement la coagulation de deux sphères, on considère le flux de matière autour d'une sphère fixe. Dans la géométrie sphérique et en considérant seulement le transport de matière dans la dimension radiale, le flux de matière décrit par l'équation II-42 est, à une distance r du centre de la sphère fixe, le suivant :

$$N = -4\pi r^2 \left(D \frac{dc}{dr} + \frac{Dc}{kT} \frac{dV}{dr} \right) \quad (\text{II-43})$$

Cette équation est résolue avec les conditions limites suivantes :

$$c = 0 \quad r = a \quad (\text{II-44})$$

$$c = c_0 \quad r \rightarrow \infty \quad (\text{II-45})$$

La première condition considérant une concentration nulle à l'interface est connue sous le nom de modèle du puits infini "perfect sink". L'hypothèse est que toutes les particules qui arrivent à la surface sont irréversiblement capturées et donc disparaissent du système. La deuxième condition plus classique considère qu'à l'infini la concentration est celle de la solution. La résolution des équations II-41 et II-43 donne les résultats suivants pour le profil de concentration et pour le flux de matière :

$$c = c_0 e^{-\frac{V}{kT}} + \frac{Ne^{-\frac{V}{kT}}}{8\pi D} \int_{\infty}^r e^{\frac{V}{kT}} \frac{dr}{r^2} \quad (\text{II-46})$$

$$N = \frac{8\pi D c_0}{\int_{2a}^{\infty} e^{\frac{V}{kT}} \frac{dr}{r^2}} \quad (\text{II-47})$$

Le flux de matière peut s'écrire comme le rapport du flux de matière dû à la diffusion (mesure de coagulation rapide tel que décrit par Smoluchosky 1917) sur un terme appelé stabilité du colloïde, W_c :

$$N = \frac{16\pi a D c_0}{W_c} \quad (\text{II-48})$$

avec
$$W_c = 2a \int_{2a}^{\infty} e^{\frac{V}{kT}} \frac{dr}{r^2} \quad (\text{II-49})$$

Le critère de stabilité est donc une mesure de l'efficacité de la barrière de potentiel à empêcher la coagulation de la suspension. Ce nombre peut aussi être considéré comme l'inverse d'une efficacité de collision. Une valeur de W_c plus grande que 10^5 (correspondant approximativement à $V_{\max}=15kT$) caractérise un système stable où la coagulation est négligeable, une stabilité W_c de 10 décrit une coagulation rapide (Smoluchowski 1917) c'est à dire un système instable.

Ce critère de stabilité, W_c , reste cependant assez difficile à calculer par l'équation II-49. Reerink et Overbeek (1954) ont montré que cette équation pouvait généralement se simplifier en une relation linéaire entre $\log W_c$ et le $\log c$.

$$\log_{10} W_c = -k_1 \log_{10} c + k_2 \quad (\text{II-50})$$

avec
$$k_1 = 2,15 \cdot 10^9 \frac{Y_0^2 a}{z^2} \quad (\text{II-51})$$

où Y_0 est donné par l'équation II-15, a est le rayon de la particule et z la valence du contre-ion.

Influence d'un sel "non inerte"

L'ajout d'un sel "non inerte" c'est à dire adsorbable sur la surface du colloïde complique le phénomène de coagulation.

Comme pour un sel inerte il existe une concentration critique de coagulation (c.c.c.). Cependant, cette c.c.c. peut être dépendante de la concentration en colloïde. En effet, la destabilisation et donc la coagulation du colloïde résulte, avec les sels non inertes, d'interactions spécifiques avec la surface du colloïde alors qu'un sel inerte provoque la coagulation par une simple diminution des interactions électrostatiques. Ainsi, Stumm et Morgan (1970) montrent que la concentration critique de coagulation par ajout de Ca^{++} est proportionnelle à la surface totale du colloïde (MnO_2) alors que par ajout de Na^+ la c.c.c. est constante.

Des concentrations plus importantes de coagulant "non inerte" provoquent une restabilisation de la suspension. Cette restabilisation est due à une inversion de charge des colloïdes due à l'adsorption du soluté. Delgado et coll. (1986) ont remarqué que le signe de la charge de surface de la montmorillonite devient positif pour une certaine concentration en ion tri ou quadri-valent (fig. II-10). Dans ce cas, il existe une c.s.c. (concentration de stabilisation critique), dont la valeur est supérieure à la c.c.c., en dessous de laquelle la suspension coagule et au dessus de laquelle la suspension est stable. De même que pour la c.c.c., la c.s.c. est dépendante de la concentration en colloïde.

II.2.5. Hydratation d'une argile

Les particules de montmorillonite sont constituées d'un assemblage de feuillets (fig. II-2). Les feuillets sont séparés par des couches d'eau dont l'épaisseur varie avec la concentration et le type d'électrolyte. A l'équilibre, les forces de répulsion et d'attraction entre les feuillets se compensent. Une petite augmentation en sels (même inférieure à celle nécessaire à l'agrégation) va perturber cet équilibre. Norrish (1954) a montré qu'un sel provoque une modification de la distance entre les feuillets de la montmorillonite dès que cet espace est supérieur à 2 nm. Il a déduit de ces mesures une relation empirique décrivant la variation de l'épaisseur de la couche d'eau, d_w (nm), avec la concentration d'un électrolyte monovalent ($0,01 < c(\text{mol.l}^{-1}) < 0,25$) :

$$d_w = 1,14\left(1 + \frac{1}{\sqrt{c}}\right) \quad (\text{II-52})$$

Cette relation exprime le fait que la distance d'hydratation diminue lorsque la concentration en sel augmente et que les feuillets ne rentrent jamais tout à fait en contact puisque qu'il existe toujours un espace entre les feuillets d'environ 1 nm. La variation de la distance d'hydratation avec la concentration en ions est présentée sur le graphe III-21. La forme générale de cette

relation peut être expliquée théoriquement en considérant l'équilibre entre forces d'attraction et forces de répulsion électrostatique. La relation (II-23) pour l'énergie de répulsion peut se simplifier pour des potentiels élevés ($Y \gg 1$) et $\kappa d_w \gg 1$ à :

$$V_R = cste \cdot \exp(-\kappa d_w) \quad (II-53)$$

En considérant que les plans vont se trouver à une distance correspondant à une énergie d'attraction constante (environ de 10kT) $V_R = -V_A = cste$, alors κd_w est constant et donc :

$$d_w \propto \kappa^{-1} \propto c^{-1/2} \quad (II-54)$$

ce qui est la base des observations de Norrish. La distance d'hydratation est aussi modifiée par la pression appliquée sur les feuillets. En considérant une attraction constante, la pression d'attraction est donnée par :

$$P_a = \frac{dV_R}{dd_w} = cste \cdot \kappa = cste \cdot d_w^{-1} \quad (II-55)$$

La pression attractive est donc proportionnelle à d_w^{-1} . Des mesures (Hunter 1986 p428) montrent bien que l'augmentation de la pression appliquée diminue la séparation entre les feuillets suivant l'équation II-55. Cependant, l'attraction entre les particules n'est pas forcément due aux interactions plans-plans de type Van der Waals mais semble aussi due à des interactions entre les côtés et les faces des feuillets (les côtés d'un feuillet d'argile sont chargés positivement) provoquées par le mauvais alignement des plaquettes. La présence de telles configurations empêche la compression et l'expansion et crée des phénomènes d'hystérésis dans les mesures de distance de séparation en fonction d'une pression appliquée.

II.2.6. Diffusion d'un colloïde

Des mesures du coefficient de diffusion pour la BSA et des particules de polystyrène (Anderson et coll. 1978) ont montré une dépendance du coefficient de diffusion avec la concentration en KCl. La relation linéaire exprimant le coefficient de diffusion en fonction de la concentration en BSA a été utilisée:

$$D = D_0(1 + k_c c) \quad (II-56)$$

D_0 reste indépendant de la force ionique et donc continue à suivre la loi de Stokes-Einstein :

$$D_0 = \frac{kT}{f} = \frac{kT}{6\pi\mu a} \quad (II-57)$$

Par contre le coefficient k_c est positif pour des pH différents du point iso-électrique (pH_i), négatif pour le pH_i et sa valeur dépend de la force ionique. Ce paramètre k_c semble inversement lié à $2\kappa a$, k_c étant important pour les particules de petites tailles et pour les faibles forces ioniques. Par exemple, pour une solution de BSA à pH 6,5, la valeur de ce paramètre k_c est de 0,6 à 0,1 M de KCl et de 134 à 0,001 M. Ainsi, pour une solution de BSA à 0,3% en

masse la diffusion est 5 fois plus importante à 0,001 M qu'à 0,1 M. Le même type de résultats est obtenu avec des latex de rayon 45,5 nm.

La variation de la diffusion avec la concentration est donc liée aux interactions entre les particules : une grande répulsion entre les particules provoquant une augmentation importante de la diffusion avec la concentration. Des modèles (Anderson et Reed 1976, Batchelor 1976) qui tiennent compte de l'hydrodynamique et des interactions pour des sphères rigides décrivent bien les résultats expérimentaux :

$$k_c = 8v_h(I - \Lambda) \quad (\text{II-58})$$

où I et Λ sont des fonctions des énergies d'interactions entre les particules et v_h le volume hydrodynamique des particules.

En ultrafiltration, la couche de polarisation provoquant une baisse de flux est contrôlée par la diffusivité du soluté filtré. Une baisse de la force ionique en augmentant la diffusion du soluté peut donc diminuer la polarisation de concentration.

II.2.7 Comportement rhéologique d'une argile

Un mélange eau-montmorillonite concentré est un fluide ayant un comportement de type Bingham, c'est à dire qu'il est doté d'un seuil de contrainte. Ainsi, pour que l'écoulement ait lieu, les contraintes appliquées sur le mélange doivent dépasser un seuil. Ce seuil s'explique par les interactions qui existent entre les particules. A faible concentration, les particules sont éloignées les unes des autres et n'interagissent pas. A partir d'une certaine concentration, ces particules se rapprochent et forment un réseau de particules liées par les interactions. Pour amorcer l'écoulement, la contrainte doit donc être suffisante pour briser ces liaisons.

De plus, la loi de comportement (relation entre force exercée (τ) et la déformation induite (dv/dx)) qui est linéaire dans le cas d'une solution Newtonienne présente dans le cas d'un mélange eau-montmorillonite un minimum. Ainsi, à faible vitesse de cisaillement, au fur et à mesure que la déformation augmente, les liaisons attractives entre les particules peuvent de moins en moins se créer et donc la contrainte nécessaire à l'écoulement diminue. Lorsque ces liaisons sont rendues impossibles par le mouvement trop important, le mélange suit une loi de comportement de Newton et la contrainte augmente avec la déformation. Ces interactions sont sensibles au pH et à la force ionique du mélange ce qui explique la remarque de Coussot et Piau (1993) : "... Les transformations sont même parfois spectaculaires. Par exemple, avec de l'eau et de la montmorillonite, il est possible d'obtenir un mélange qui ressemble dans un premier temps à un gel pour les cheveux, et qui se transforme presque instantanément en un liquide ressemblant à du lait lorsqu'on lui ajoute une pincée de sel. Autrement dit, il est parfois aussi difficile de préparer un mélange eau argiles que de réussir une sauce Hollandaise ..."

II.3. PROPRIETES DE LA SUSPENSION D'ARGILE : INFLUENCE DU SEL

Ce paragraphe regroupe différentes études sur les propriétés d'une argile (Montmorillonite) en présence de sel (KCl, CaCl₂ ou K₂SO₄).

II.3.1 Observation directe de la suspension

Une suspension est stable s'il n'y a pas de variation de ses propriétés durant la période d'observation. Or, à partir de 0,01 M de concentration en sel monovalent, on observe une augmentation de taille des particules qui est rapidement suivie d'une décantation. Ce phénomène de coagulation est quantifié par l'étude de la taille des particules (II.3.3.).

II.3.2. Etude de la charge de l'argile

Le potentiel zéta (potentiel sur la double couche mobile) de la montmorillonite a déjà été mesuré pour différentes forces ioniques et différents pH (Delgado et coll. 1986, Durand 1987). Une telle étude est compliquée par le fait que le potentiel zéta de la particule est la combinaison de la charge négative sur les faces et de la charge positive des cotés. Une solution consiste alors à travailler en gardant un pH de 6 à 7 puisque on admet que pour un tel pH la charge des côtés est neutre. On peut ainsi considérer que le zéta de la particule est égal au zéta des faces de la montmorillonite.

Le pH joue essentiellement un rôle sur la distribution des charges à la surface de la particule. Ainsi lorsque le pH augmente le zéta augmente faiblement en valeur absolue (-30 mV à pH 3 et -40mV à pH 11). Cette augmentation est certainement due à la variation des charges de coté (positives pour pH<7 et négatives par adsorption d'ion hydroxyl pour les pH > 7). Le zéta reste cependant négatif dans toute la gamme de pH (les charges négatives sur les faces sont plus importantes que les charges positives des cotés estimées à 1% des charges totales). Ce n'est, par exemple, pas le cas des kaolinite dont le potentiel zéta est positif pour un pH 3-4. Durand (1987) a montré une faible influence sur le potentiel zéta de la montmorillonite pour les pH très faibles <5. Il considère que le zéta de la montmorillonite reste donc constant entre pH 5 et 9 à -40 mV, gamme de pH des eaux à traiter. En effet, les charges de substitution de la montmorillonite ne sont pas ionisables contrairement aux charges de groupes amphotères qui sont portées par une protéine et qui donc provoquent une grande sensibilité du zéta au pH (changement de signe avec le point isoélectrique).

Le ζ -potentiel de la montmorillonite ne varie pas beaucoup avec la force ionique (Delgado et coll. 1986, Durand 1987) lors de l'ajout d'un sel inerte (monovalent) et peut être considéré constant (fig. II-10).

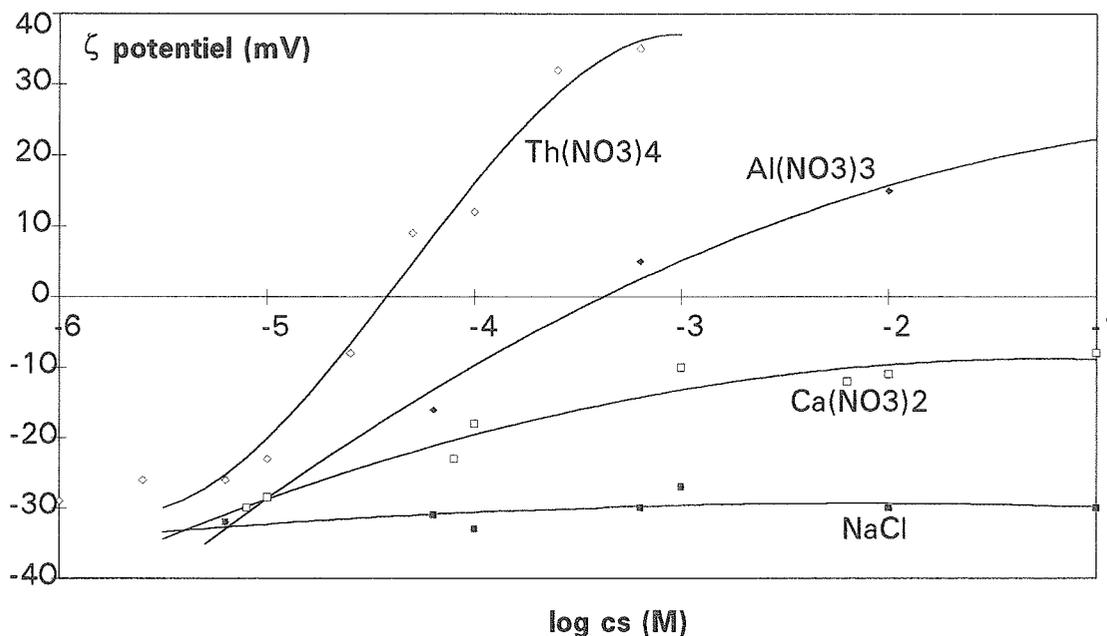


Fig. II-10 : Influence de NaCl, Ca(NO₃)₂, Al(NO₃)₃ et Th(NO₃)₄ sur le potentiel zéta de la montmorillonite (Delgado et coll. 1986).

Par contre, l'ajout d'un sel avec un cation (contre-ion) bi, tri ou quadrivalent diminue de façon importante le potentiel zéta (fig. II-10) et peut même inverser la charge de surface pour 10^{-3} M (Al³⁺) et pour 10^{-4} M (Th⁴⁺). Cette diminution de zéta peut s'expliquer par une compression de la double couche en présence de cation bi ou tri-valent par l'adsorption de tels cations sur la surface ou par un phénomène d'échange d'ions.

II.3.3. Variation de taille

La taille des particules de montmorillonite a été étudiée sur un Coulter nanosizer N4MD. La taille moyenne des particules est reportée sur la figure II-11 en fonction de la concentration en différents sels. La déviation standard est de 200 nm environ sur toute la gamme de salinité.

Lors de l'ajout d'un sel monovalent, les particules ont une taille constante (700 nm) jusqu'à 10^{-2} M. Il y a, ensuite, une augmentation rapide de la taille des particules (jusqu'à 5 μ m) due à l'agrégation. Avec K₂SO₄, la variation est quasiment identique. L'agrégation a lieu pour des concentrations légèrement plus faibles. Le CaCl₂ provoque la coagulation pour des concentrations beaucoup plus faibles. De plus, l'augmentation en taille est beaucoup moins importante avec le CaCl₂ qu'avec le KCl ou le K₂SO₄ et semble se stabiliser. Cette dernière observation s'explique par la plus faible cohésion des agrégats formés par coagulation avec un sel non inerte (voir Tab. II-3).

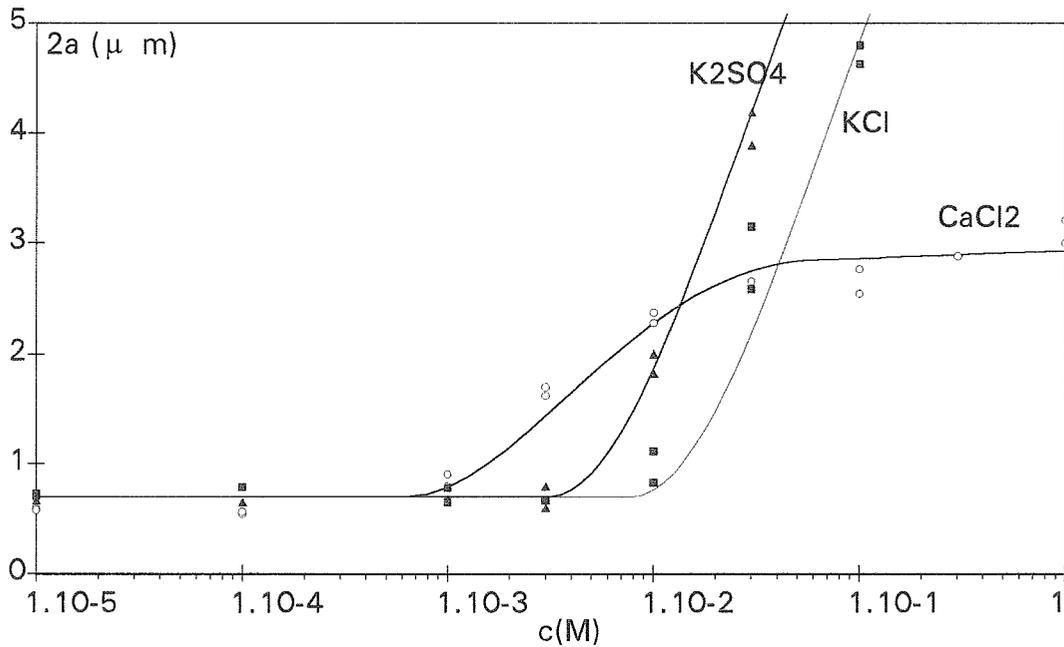


Fig. II-11 : Influence de la concentration en sel sur la taille moyenne d'une suspension de montmorillonite à 0,3 g/l.

La concentration (c.c.c.) et la force ionique (I.c.c.) pour laquelle la coagulation apparaît avec les différents sels est présentée sur le tableau II-4.

		c.c.c.	I.c.c.
KCl	$I=c$	$8 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$
CaCl ₂	$I=3c$	$6 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
K ₂ SO ₄	$I=3c$	$3 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$

Tab. II-4 : Concentration, c.c.c., et force ionique, I.c.c., critique de coagulation de la montmorillonite pour des sels de valences différentes.

On peut remarquer que la force ionique nécessaire à la coagulation est quasiment-identique avec le sel monovalent KCl et avec le sel K_2SO_4 . Comme on a vu au chapitre théorique c'est la force ionique du milieu (et non la concentration) qui joue le rôle prépondérant sur la stabilité. Le $CaCl_2$, au contraire, provoque la coagulation de la montmorillonite pour des concentrations (ou des forces ioniques) plus faibles. Il semble donc que ce soit le contre-ion qui soit responsable de la spécificité d'un sel. La valeur de la taille moyenne d'une particule de montmorillonite nous permet avec une hypothèse sur sa forme de déterminer ces dimensions caractéristiques. L'hypothèse courante sur la forme d'une telle particule est que ses dimensions basales sont 100 fois plus grandes que son épaisseur. Dans ces conditions, une particule, dont le volume correspond à une sphère de 700 nm de diamètre, a la forme d'une plaquette dont la base mesure 2,5 μm et dont l'épaisseur est de 25 nm. Cette déduction est en bon accord avec des mesures de tailles par Microscopie à Transmission Electronique (Wandelt et coll. 1992).

II.3.4. Turbidité de la suspension

L'étalonnage du turbidimètre (concentration=f(NTU)) est réalisé pour cinq concentrations en montmorillonite et pour différentes compositions ioniques de la solution. Ces mesures ont permis de noter la variation de la turbidité d'une suspension à concentration donnée en fonction de la composition ionique de la solution. Cette variation est représentée sur la figure II-13 pour une suspension de montmorillonite de 0,3 g/l.

La turbidité diminue puis augmente avec la concentration en KCl. Il y a ainsi un minimum de turbidité pour une force ionique de 10^{-2} M en KCl. Cette variation est loin d'être négligeable puisque la différence entre le minimum et une solution non saline est de 20 %. Un résultat analogue est obtenu avec le K_2SO_4 , la différence est simplement un décalage dans la gamme de concentration. De telles variations ne sont pas observées avec le $CaCl_2$ puisque la turbidité augmente de façon quasi-constante avec la concentration en $CaCl_2$.

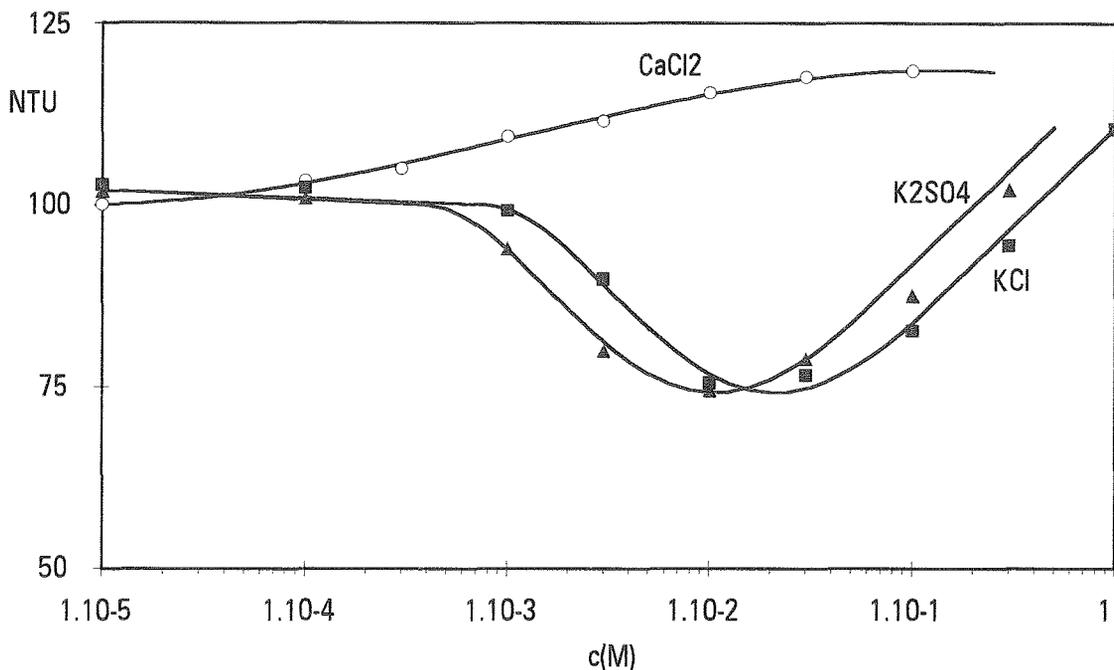


Fig. II-13 : Influence de la concentration en KCl et $CaCl_2$ sur la turbidité d'une solution de montmorillonite à 0,3 g/l.

Il est pour l'instant impossible de corréler la turbidité à des paramètres caractéristiques des particules. L'augmentation de turbidité est par contre certainement liée à l'agrégation des particules puisque ces phénomènes interviennent pour la même force ionique dans le cas de l'ajout de KCl, K_2SO_4 ou $CaCl_2$. La baisse de turbidité enregistrée (fig. II-13) pour les faibles forces ioniques avec du KCl est peut être due à une diminution de l'hydratation des particules (voir II.2.4).

II.4. APPLICATION DE LA THEORIE A LA SUSPENSION D'ARGILE

Comme on a vu précédemment dans ce chapitre, le mécanisme de coagulation peut s'expliquer par la théorie DLVO. Les interactions entre les particules de montmorillonite ont été calculées avec la relation de Wiese et Healy (1970) pour le cas d'une charge constante (eq. II-28) et la relation pour l'attraction non retardée (eq. II-37). La valeur de la constante de Hamaker est de 10^{-20} J pour l'argile (Novich et Ring 1984 cités par Durand 1987) et le potentiel zéta de -32 mV dans le cas de montmorillonite (fig. II-10). Les profils d'énergie d'interactions entre surfaces de montmorillonite sont présentés pour plusieurs forces ioniques sur la figure II-14.

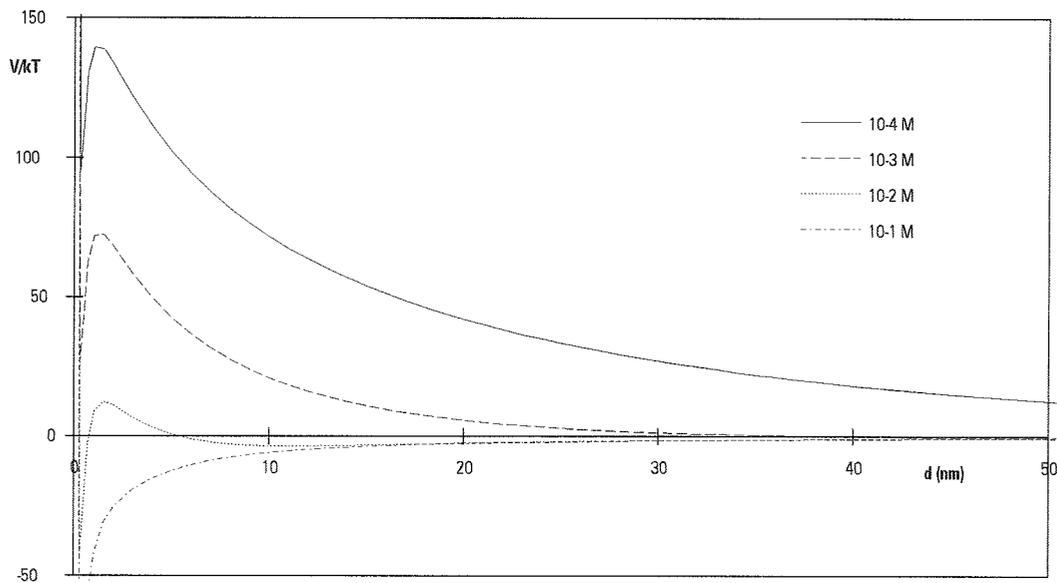


Fig. II-14 : Profils d'énergie d'interaction calculés avec une interaction de double couche dans le cas charge constante (eq. II-28) et pour une interaction de Van Der Waals non retardée (eq. II-34) pour plusieurs concentrations en sel monovalent avec $a=350$ nm, ζ -potentiel= -32 mV et $A=1.10^{-20}$ J.

Pour des concentrations en sel inférieures à 10^{-2} M la suspension de montmorillonite est stable puisque une importante barrière de potentiel rend impossible l'approche des deux particules. Au delà, c'est l'attraction qui prédomine et donc la coagulation est possible. Le calcul de la stabilité de la suspension de montmorillonite en fonction de la concentration en électrolytes à partir de ces profils d'interaction (eq. II-49) confirme ces observations (figures II-15 et II-16).

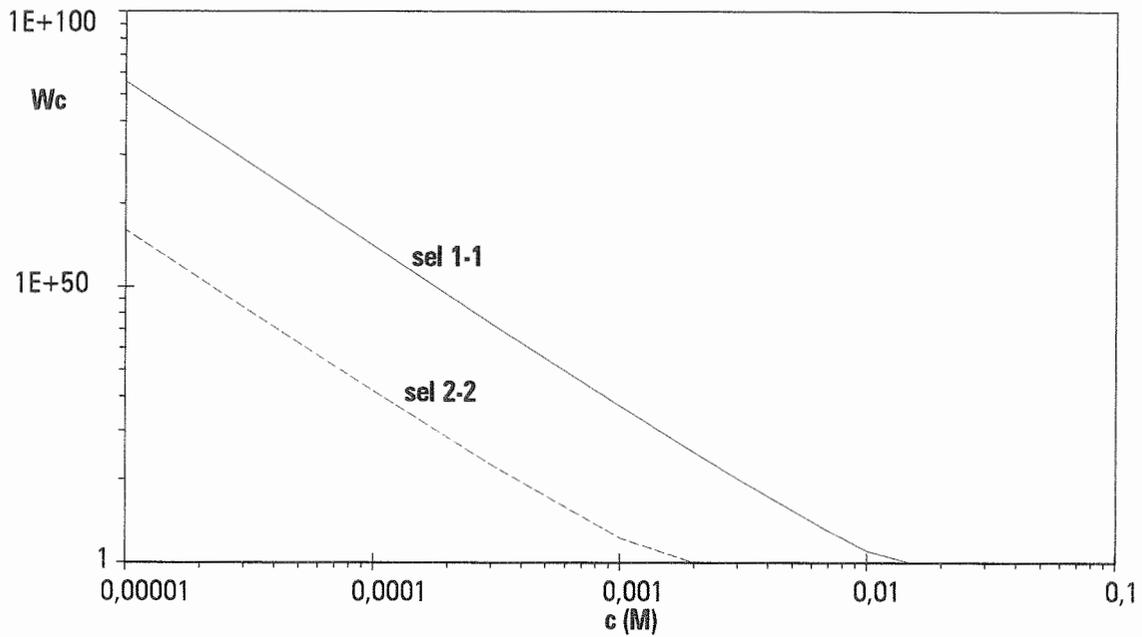


Fig. II-15 : Calcul de la stabilité de la montmorillonite en fonction de la concentration en sel symétrique monovalent ou bivalent.

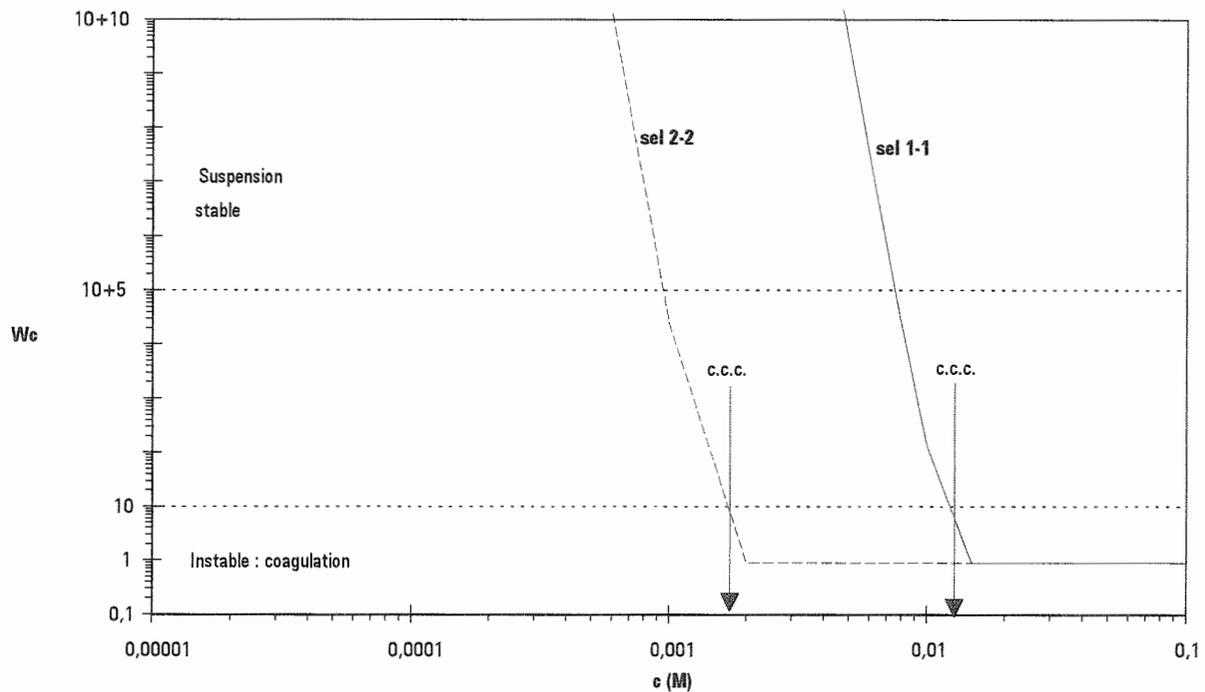


Fig. II-16 : Détermination de la concentration critique de coagulation c.c.c. en électrolytes 1-1 et 2-2 d'après les calculs de stabilité de la montmorillonite.

La c.c.c. peut être calculée par la règle de Schulze-Hardy (eq. II-40) qui permet de déterminer la concentration pour laquelle la barrière de potentiel est nulle. On peut aussi considérer que la coagulation devient importante lorsque la stabilité (fig. II-16) est inférieure à 10. Le tableau II-5 compare ces deux types de calculs aux valeurs expérimentales de c.c.c. déterminées à partir de l'analyse de taille (chapitre II.3.3.).

Mesure expérimentale		Analyse théorique		
Type de sel	c.c.c. (M)	Type de sel	c.c.c. (M) eq. II-39	c.c.c. (M) $W_c=10$
KCl	$9 \cdot 10^{-3}$	1-1	$3 \cdot 9 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
CaCl ₂	$1 \cdot 10^{-3}$	2-2	$5 \cdot 8 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
K ₂ SO ₄	$3 \cdot 10^{-3}$			

Tab. II-5 : Concentration critique de coagulation : mesure expérimentale et calcul théorique.

La c.c.c. expérimentale pour le KCl correspond à la valeur déterminée par le calcul de la concentration correspondant à une valeur de stabilité de 10, $W_c=10$, sur le graphe II-16 pour un sel 1-1. Il faut noter en revanche que la valeur calculée par la loi de Schulze-Hardy (eq. II-39) est assez éloignée de la mesure expérimentale. Cette différence s'explique par le fait que l'équation II-28 utilisée pour le calcul de l'énergie de répulsion à la base du calcul de la stabilité est dans le cas de la montmorillonite préférable à l'équation simplifiée II-24 utilisée dans la loi de Schulze-Hardy. La valeur pour le CaCl₂ est proche de la concentration calculée à partir de la stabilité d'un sel 2-2. Cette remarque confirme que c'est la charge du contre-ion qui détermine l'efficacité du sel pour la destabilisation (Hunter 1986 p401). Ainsi, un sel comme CaCl₂ se comporte comme un sel 2-2 pour une surface chargée négativement (montmorillonite) et comme un sel 1-1 pour une surface positive. Pour la même raison, le sel K₂SO₄ se comporte comme le KCl vis à vis de la montmorillonite. En effet, la force ionique pour laquelle la coagulation apparaît est identique avec le K₂SO₄ et avec le KCl.

Dans le cas du CaCl₂, on peut noter que l'augmentation de la taille est plus faible qu'avec du KCl (fig. II-11). Cette différence peut être expliquée par le fait que l'agrégation par un sel adsorbable donne des agrégats de cohésion plus faible qu'avec un électrolyte inerte (Tab. II-3). Ce phénomène est certainement dû à l'adsorption du Ca²⁺ sur la surface de la montmorillonite.

II.5. CONCLUSION

La montmorillonite est une suspension colloïdale et ses propriétés sont régies par les interactions électrostatiques entre les particules (théorie DLVO).

Ainsi, la suspension de montmorillonite est sensible à la présence de sel monovalent. En effet, le sel va diminuer les répulsions électrostatiques entre les particules et donc déstabiliser la suspension. En dessus d'une certaine concentration en sel (c.c.c. concentration critique de coagulation), les forces d'attraction entre les particules deviennent prédominantes et les particules de montmorillonite s'agrègent. L'augmentation de taille des particules est mesurée expérimentalement (fig. II-11).

Tous les sels n'ont pas la même influence sur les propriétés de la montmorillonite. La charge du contre ion (cation dans le cas de montmorillonite qui est chargée négativement) provoque une certaine spécificité du sel. En effet, lorsque la charge du contre ion a une valence supérieure ou égale à deux, le sel peut s'adsorber sur la surface. Ainsi, aux modifications des interactions électrostatiques engendrées par le sel s'ajoutent des modifications d'interactions chimiques dues à l'adsorption. Les sels à cation monovalent (KCl et K_2SO_4) et les sels à cations bivalents ($CaCl_2$) agissent de façon différente sur les propriétés de la suspension de montmorillonite.

L'eau brute qui rentre dans une unité d'ultrafiltration contient de l'argile, de nombreux autres colloïdes et une quantité de sel qui peut être équivalente à 10^{-2} M en KCl. D'après ce qui précède, les propriétés de cette suspension sont liées de façon importante à la présence de ce sel. Parallèlement, nous allons mettre en évidence dans le chapitre suivant que le sel influence considérablement l'ultrafiltration d'une argile.

CHAPITRE III

**COLMATAGE PAR UN COLLOIDE
EN PRESENCE D'UN SEL**



III. COLMATAGE PAR UN COLLOÏDE EN PRESENCE D'UN SEL

Lors d'une filtration, les particules peuvent se déposer sur la surface du filtre (filtration sur gâteau) ou à l'intérieur des pores d'un milieu poreux (filtration en profondeur). Dans le cas de l'ultrafiltration tangentielle de bentonite, à la vue des tailles en présence (fig. III-1), le dépôt des particules a lieu sur le filtre : c'est donc une filtration sur gâteau. La formation de ce gâteau de particules à la surface de la membrane limite l'écoulement du solvant par colmatage de la membrane. Ce dernier résulte de la combinaison d'un mécanisme de dépôt de la matière sur la membrane et du mécanisme de transfert du solvant à travers la membrane et la matière déposée.

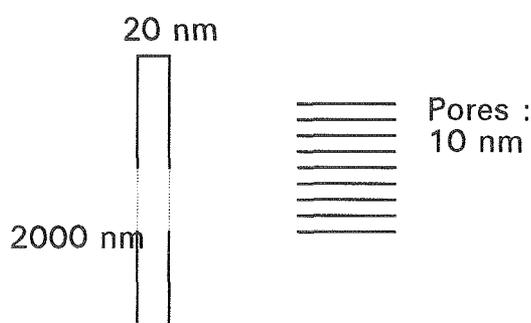


Fig. III-1 : Comparaison de la taille de l'argile et de la taille des pores de la membrane.

Dans une première partie, les résultats expérimentaux d'ultrafiltration (flux de perméation et masse déposée) sont présentés pour différentes concentrations en sels (paragraphe III.1.1.). Les variations de la résistance hydraulique du gâteau (paragraphe III.1.2) et de la dynamique de formation du dépôt (paragraphe III.1.2.) avec la concentration en sel sont déterminées à partir de ces résultats. La variation des interactions électrostatiques entre les particules due à la présence des sels est ensuite utilisée pour expliquer physiquement la modification de la résistance spécifique du gâteau (paragraphe III.2) et de la cinétique de dépôt (paragraphe III.3). Un modèle s'appuyant sur ces résultats est développé au paragraphe III.4. La simulation du colmatage d'une membrane par un colloïde à l'aide de ce modèle est confrontée à des résultats expérimentaux de filtration (MF, UF ou OI) de plusieurs types de colloïdes en utilisant les données de plusieurs auteurs.

III.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'étude expérimentale de l'ultrafiltration se résume au suivi de la masse déposée sur la membrane et du flux de perméation (voir I.2.2). Ces deux mesures peuvent nous permettre de déterminer deux paramètres de l'ultrafiltration : la résistance spécifique du dépôt et un

paramètre lié à la dynamique de formation du dépôt. Pour analyser les résultats, on utilise alors une loi de filtration (eq. III-1) explicitant le transfert de soluté à travers le gâteau et la membrane et une loi de transport de soluté (eq. III-2) qui régit la dynamique de dépôt sur la membrane :

$$J = \frac{\Delta P}{R_m + R_c} = \frac{\Delta P}{R_m + \alpha M_d} \quad (\text{III-1})$$

$$N = \frac{dM_d}{dt} = Jc - n \quad (\text{III-2})$$

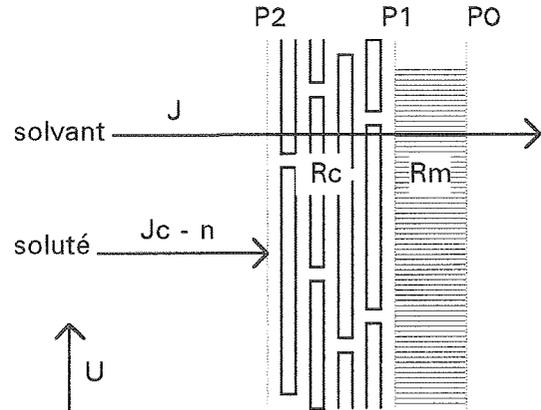


Fig. III-2 : Modèle utilisé pour l'analyse des résultats expérimentaux.

La résistance spécifique, α , est une propriété intrinsèque du gâteau déposé sur la membrane. Elle caractérise la résistance hydraulique du gâteau. Elle est calculée en considérant que la différence de pression, $\Delta P = P_2 - P_0$, s'applique à travers le système membrane/gâteau composé de R_m , la résistance hydraulique de la membrane et de R_c , la résistance hydraulique du gâteau de colmatage. La résistance de colmatage est proportionnelle à la masse déposée, M_d , par l'intermédiaire de la résistance spécifique du dépôt, α .

Le transfert de matière à la membrane, N , décrit l'évolution de la masse déposée sur la membrane, M_d . On peut considérer, dans une extrême simplification, que le flux de matière déposée, N , est le flux de matière apporté par convection, Jc . Dans ce cas, la vitesse tangentielle ne limite pas le dépôt : le régime de filtration est de type frontal. Généralement, en présence d'une vitesse tangentielle, U , en première approche, la cinétique de dépôt est modélisée en retranchant au flux de matière amené par convection une partie, n . On définit le flux, n , comme le flux d'écart à la filtration frontale.

La résistance spécifique du dépôt, α , qui caractérise la perméabilité du gâteau et le flux d'écart à la filtration frontale, n , vont être déterminés à partir de chaque expérience d'ultrafiltration.

III.1.1. Résultats bruts d'ultrafiltration

Différents types de manipulations ont été effectués pour étudier l'influence d'un sel sur l'ultrafiltration d'un colloïde :

- des ultrafiltrations d'une suspension de bentonite avec une concentration fixe en sel
- des ajouts progressifs d'électrolytes en cours d'ultrafiltration (échelons de sels)

Les conditions opératoires sont gardées constantes : une pression transmembranaire $\Delta P = 100 \text{ kPa}$, une concentration en montmorillonite $c_0 = 0,3 \text{ g/l}$, et un débit de circulation $Q = 0,25 \text{ m}^3/\text{hr}$ équivalent à une vitesse moyenne de $0,09 \text{ m/s}$ du rétentat dans le module.

Le suivi du flux de perméation et de la quantité de matière déposée sur la membrane sont représentés sur les figures III-3, III-4 et III-5 pour différentes concentrations en KCl dans la suspension d'argile.

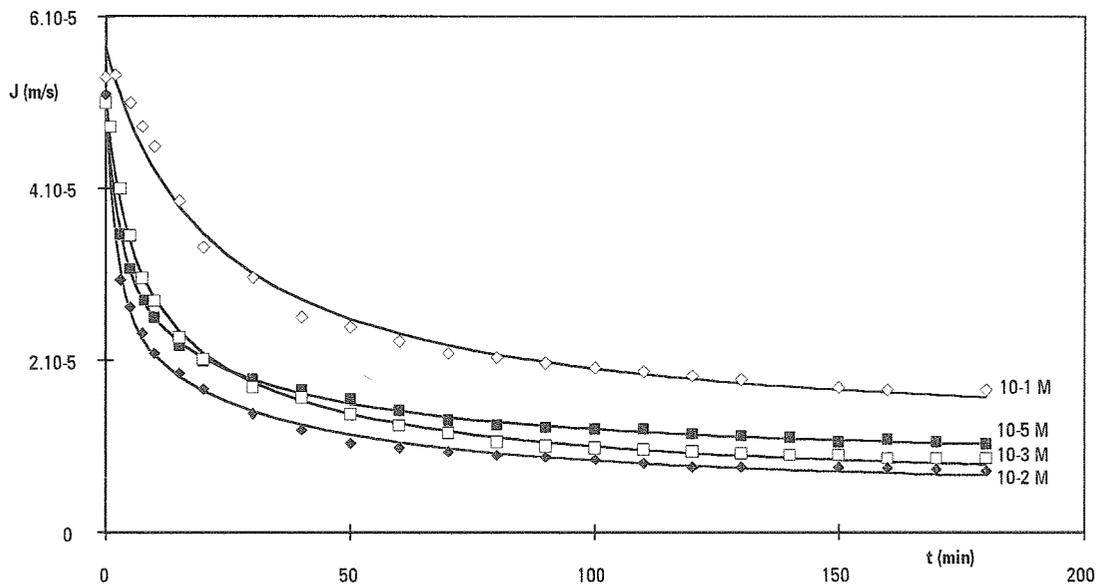


Fig. III-3 : Influence de la concentration en KCl dans la suspension d'argile sur le flux de perméation.

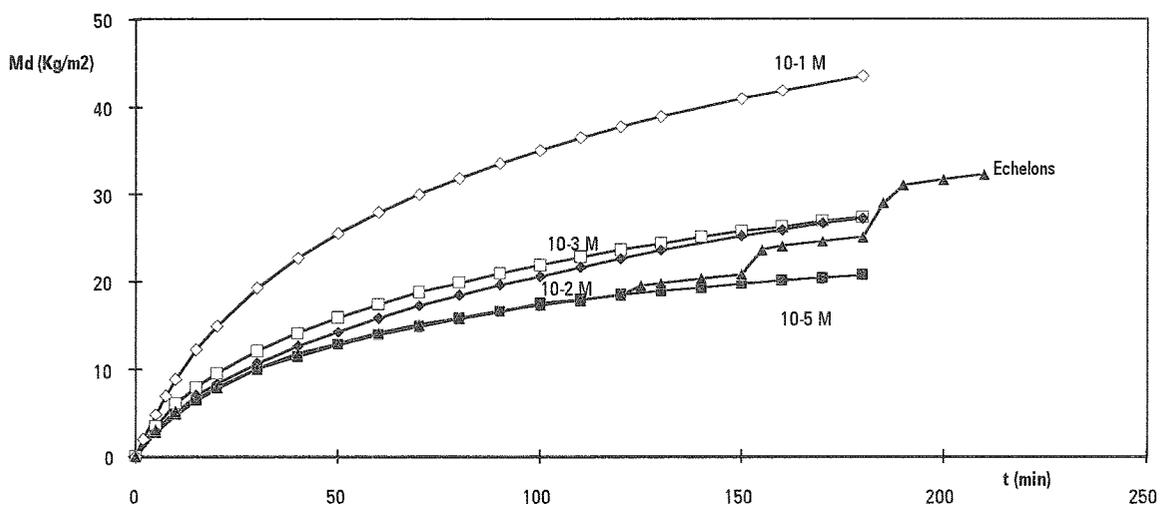


Fig. III-4 : Influence de concentration en KCl dans la suspension d'argile sur la masse déposée sur la membrane.

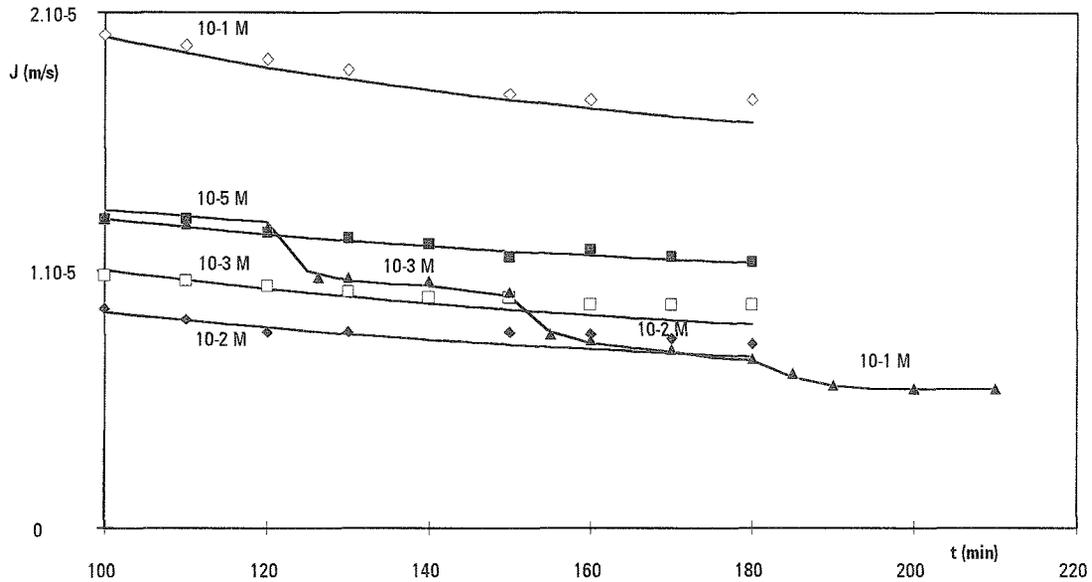


Fig. III-5 : Influence d'échelons en KCl sur le flux de perméation lors du colmatage par une argile.

Sur la figure III-3, on observe que l'ajout de KCl à la solution à traiter modifie l'efficacité de l'ultrafiltration. Pour une solution de montmorillonite sans ajout de sel (concentration en sel estimée à 10^{-5} M) les manipulations montrent une décroissance de la densité de flux de perméation jusqu'à environ 10^{-5} m/s. A 10^{-2} M, le flux de perméation limite est plus faible que celui obtenu avec la solution non saline (-30 %). Par contre, pour une force ionique plus élevée comme 10^{-1} M on obtient un flux limite bien plus important (+80 %). Cette augmentation de flux pour les salinités importantes n'est pas confirmée par la manipulation avec des échelons en sels (figure III-5). En effet, un ajout de sels sur un gâteau déjà formé entraîne toujours une réduction du flux de perméation. Le flux de perméation résultant de la filtration d'argile avec une concentration fixée en sel à 10^{-1} M en KCl est trois fois supérieur au flux correspondant à des manipulations où le sel est rajouté progressivement. La masse déposée sur la membrane (figure III-4) augmente lorsque l'on élève la force ionique. Pour une concentration de 10^{-2} M en KCl, cette augmentation de masse déposée par rapport à une ultrafiltration sans sel n'apparaît qu'à partir d'une heure de filtration. Par contre, pour des forces ioniques encore plus élevées la masse déposée croît très rapidement dès le début de la filtration. Ainsi, au bout de trois heures d'ultrafiltration à 10^{-1} M en KCl la masse déposée sur la membrane est deux fois plus importante que lors d'une manipulation sans ajout de sel. Cette augmentation de masse déposée est également observée lors de l'ajout de sels en cours de filtration. Les résultats avec le K_2SO_4 ne sont pas présentés car ils sont comparables à ceux obtenus à force ionique égale avec le KCl.

Les résultats d'ultrafiltration d'argile en présence du $CaCl_2$ sont présentés sur les figures III-6 et III-7. On remarque une légère baisse de flux de perméation lors de l'ajout de 10^{-4} M de $CaCl_2$ à la suspension. Ensuite, au delà de cette concentration l'augmentation du flux est très

marquée. Le flux à 10^{-1} M de CaCl_2 est deux fois plus important qu'avec 10^{-1} M de KCl . D'autre part, de manière similaire aux filtrations d'argile avec le KCl , la masse déposée augmente de façon importante lorsque la concentration en CaCl_2 augmente (fig. III-7).

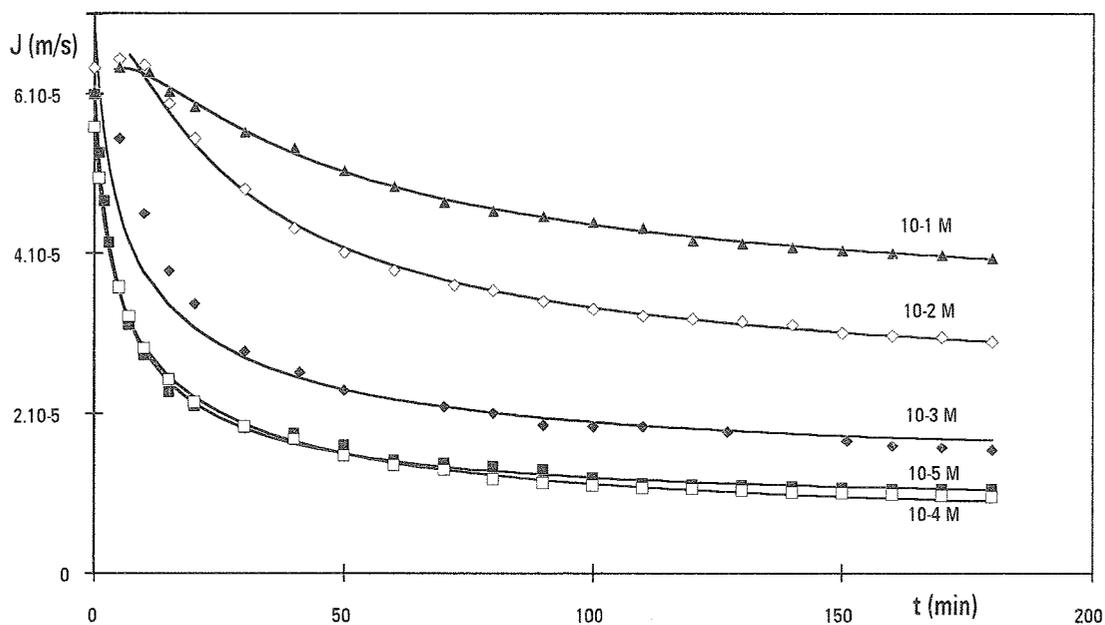


Fig. III-6 : Influence de la concentration en CaCl_2 dans la suspension d'argile sur le flux de perméation

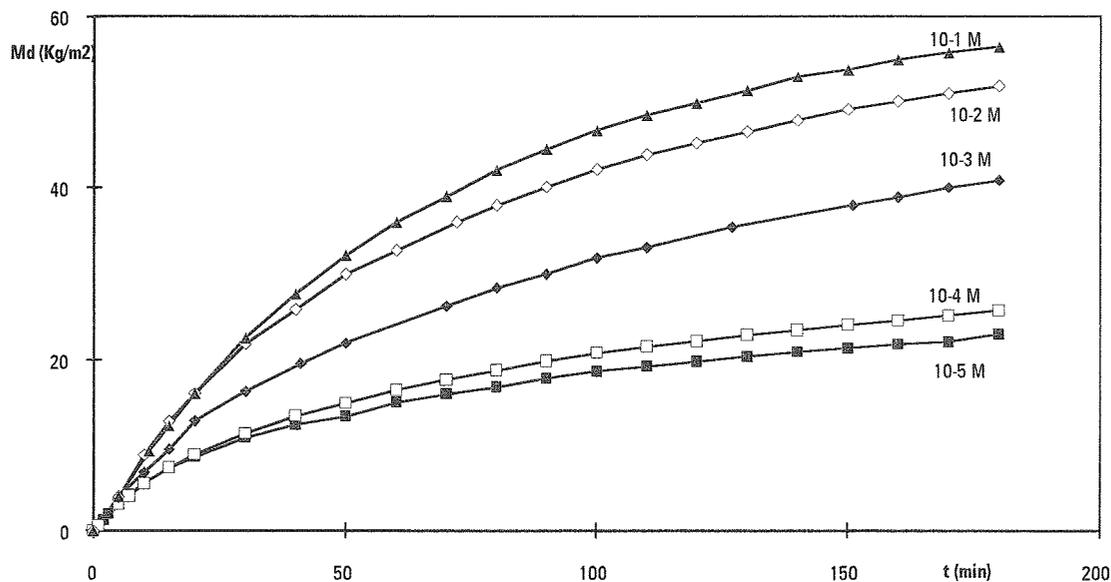


Fig. III-7 : Influence de la concentration en CaCl_2 sur la masse déposée lors d'ultrafiltration d'argile.

A la vue de ces résultats, il semble que la force ionique soit un paramètre important de la filtrabilité de la solution puisqu'elle modifie de façon importante le flux limite lors d'ultrafiltration de montmorillonite. Il semble aussi que la valence du cation (contre ion de la bentonite) modifie les conséquences de la force ionique sur l'ultrafiltration.

Les résultats des ultrafiltrations pour différentes concentrations en KCl, K₂SO₄ et CaCl₂ peuvent être résumés dans le tableau suivant :

		cc en sels	ccc (M)	
			0	10 ⁻¹
KCl	J		8.10 ⁻³	
	Md			
K ₂ SO ₄	J		3.10 ⁻³	
	Md			
CaCl ₂	J		6.10 ⁻⁴	
	Md			

Tab. III-1 : Synthèse de l'influence d'un sel sur l'ultrafiltration de Montmorillonite,
 —————> ultrafiltration à concentration en sel fixée, —————> échelons de sels.

On remarque que lors de l'ajout d'un sel la concentration critique de coagulation (c.c.c.) marque une différence de comportement. Pour rappel, la c.c.c. est la concentration en électrolytes au dessus de laquelle la coagulation et donc l'augmentation de taille des particules est possible. Pour des concentrations en sels inférieures à la c.c.c., le flux de perméation est réduit par la présence de sel alors qu'il est augmenté pour des concentrations supérieures. La coagulation des particules en suspension doit provoquer la formation d'un dépôt plus perméable. Ce phénomène peut aussi expliquer la différence entre un ajout de sel progressif et des manipulations à concentration fixée en sel. En effet, l'ajout d'un sel sur un gâteau constitué de particules non agrégées ne modifie pas leurs tailles et donc on n'observe pas d'augmentation de flux liée à une perméabilité du dépôt plus élevée.

Les variations du flux de perméation et de la masse déposée présentées ci-dessus ne peuvent être totalement explicitées par une variation unique de la résistance hydraulique spécifique ou de la cinétique de dépôt. Comme nous allons voir dans les deux prochains paragraphes, ces mécanismes qui régissent la filtration sont tous deux modifiés par la présence de sels dans la suspension.

III.1.2. Variation de la résistance spécifique

La résistance hydraulique spécifique du gâteau, α , a été calculée à partir des données des manipulations présentées au chapitre précédent en considérant l'équation de filtration III-1. Au cours d'une ultrafiltration, la figure III-8 montre que la résistance spécifique du gâteau augmente rapidement jusqu'à une valeur constante avec le temps.

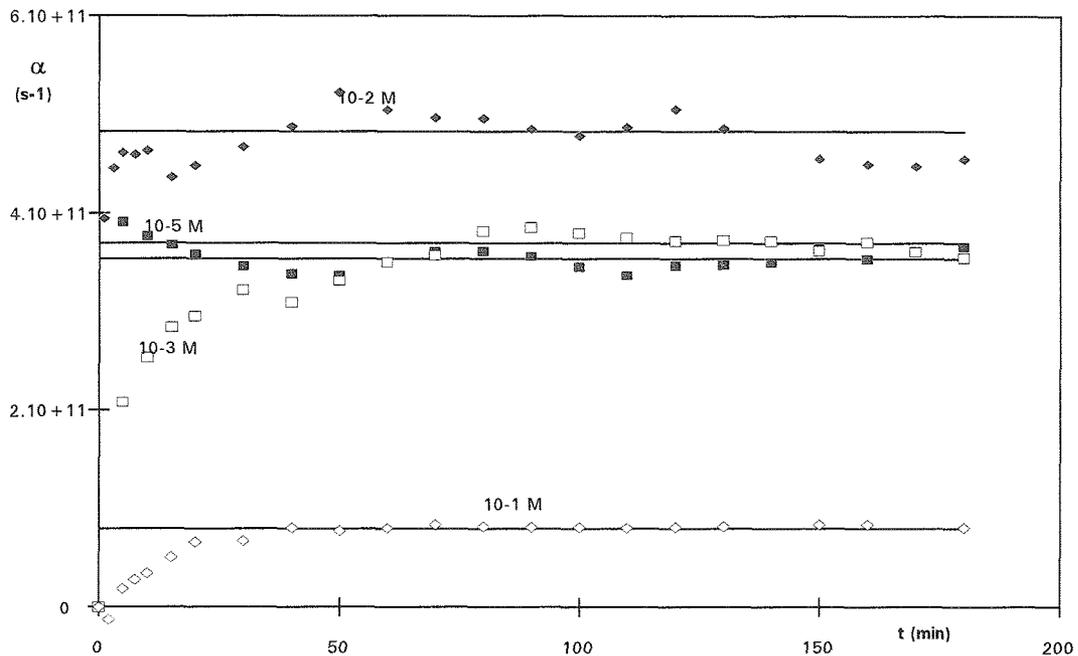


Fig. III-8 : Variation de la résistance spécifique du gâteau au cours du temps lors d'ultrafiltration de bentonite à différentes concentrations en KCl.

De même que Gourgues (1991), on peut alors noter :

- une évolution de la résistance en début de filtration qui peut s'expliquer par le fait que pour de petites masses déposées (monocouche de particules) le modèle du gâteau ne soit pas applicable.
- une valeur stationnaire de la résistance spécifique. On peut donc penser que la résistance spécifique est une caractéristique bien "spécifique" d'un gâteau puisque sa valeur est stationnaire alors que le flux et la masse déposée varient.

Les valeurs des résistances spécifiques (valeurs sur le palier) pour des manipulations à concentration fixée en KCl sont portées sur le graphe III-9 en fonction de la concentration en sel et pour plusieurs pressions transmembranaires ; les autres conditions opératoires restant fixes. On remarque, ainsi, que la résistance spécifique du gâteau augmente avec la force ionique jusqu'à la concentration critique de coagulation de l'ordre de 8.10^{-3} M. Au delà de cette valeur un ajout de force ionique diminue au contraire la résistance du gâteau.

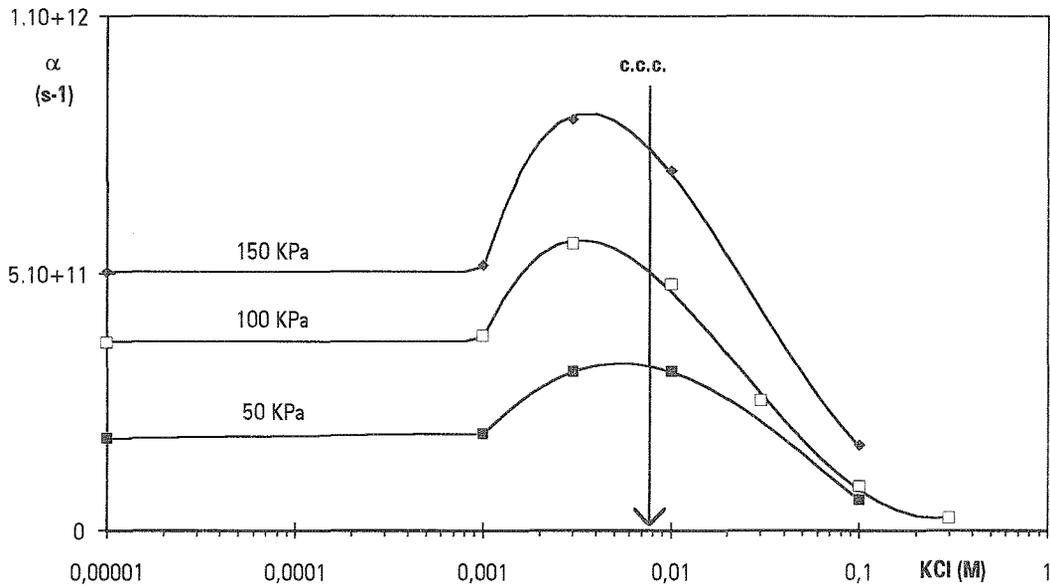


Fig. III-9 : Variation de la résistance spécifique du dépôt en fonction de la concentration en KCl dans la suspension d'argile.

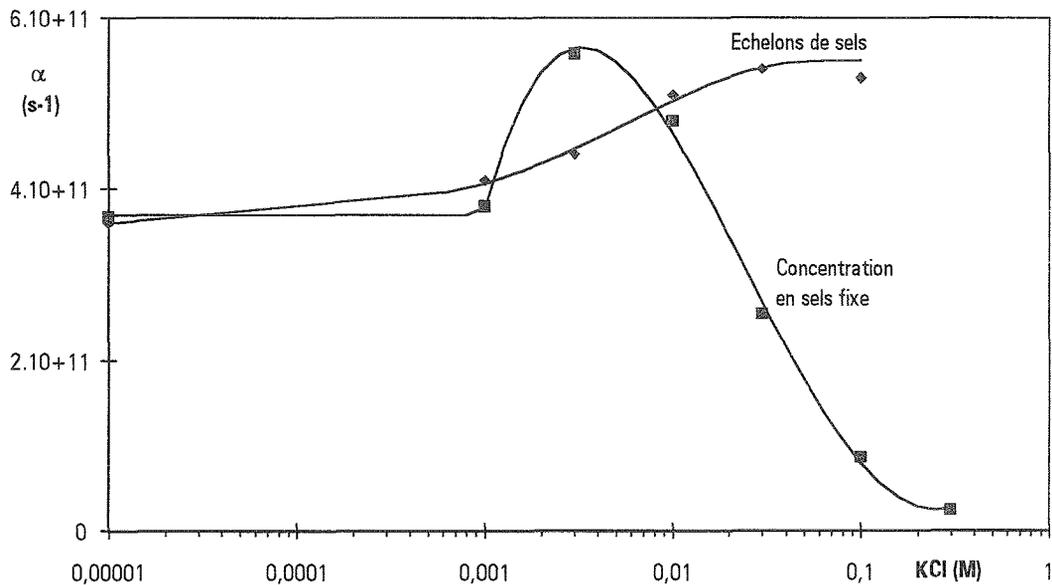


Fig. III-10 : Modification de la résistance spécifique par l'ajout de sel sur un gâteau formé à salinité nulle (échelons de sels). Comparaison avec les manipulations à concentration en sels fixe.

Les variations de la résistance spécifique induites par des échelons de sels sur un gâteau formé sont comparées sur le graphe III-10. Les filtrations avec échelons successifs en sels permettent de voir l'action spécifique des sels sur un gâteau déjà formé. L'ajout de sel provoque une augmentation de la résistance d'un gâteau de montmorillonite dans toute la gamme de concentration en sel.

Avec un sel tel que CaCl_2 (fig. III-11) la variation de la résistance spécifique est différente. La résistance spécifique décroît rapidement sans que l'on observe un maximum de résistance comme pour le KCl.

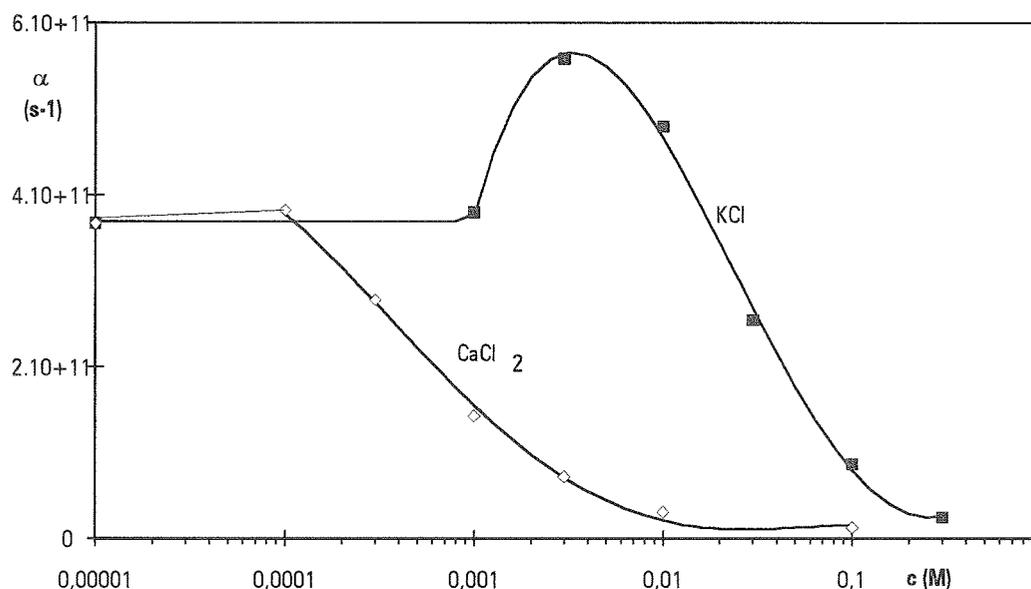


Fig. III-11 : Influence de CaCl_2 sur la résistance spécifique d'un gâteau de bentonite.

Les résultats de l'influence d'un sel sur la résistance hydraulique d'un dépôt colloïdal, présentés ci-dessus, sont décrits physiquement au chapitre III.2.

III.1.3. Variation de la cinétique de dépôt

La cinétique de dépôt sur la membrane due à la convection est décrite par l'équation III-2. Il s'ajoute à ce phénomène un mécanisme d'adhésion entre les particules et le circuit lors de circulation d'argile avec des forces ioniques élevées.

Adhésion particule-circuit

A faible force ionique, on n'observe pas de variation de concentration en montmorillonite dans le fluide lors d'une circulation de la suspension sans perméation. Nous pouvons alors considérer que la variation de concentration dans le réservoir observée lors de l'ultrafiltration correspond effectivement à la masse déposée sur la membrane, M_d .

Au contraire, à forte force ionique, il y a une disparition de matière lors d'une simple circulation (pas de flux de perméation). Cette disparition est la même que la circulation se fasse à travers le module ou à l'aide d'un by pass. On peut alors considérer que cette disparition est inhérente au circuit, la surface du circuit étant très grande devant celle de la membrane. Nous

considérons donc une disparition de masse dans le réservoir d'alimentation par adhésion des particules sur les parois du circuit.

En considérant que la suspension est très diluée et que la surface de l'ensemble du circuit est très grande, on peut négliger la limitation de l'adhésion par la surface déjà couverte. On peut donc appliquer à la diminution de concentration lors d'une circulation une cinétique d'ordre 1 (Tamaï et Suzawa 1982) :

$$\frac{dc}{dt} = Kc \quad (\text{III-3})$$

Notre étude a permis de déterminer le coefficient K sur toute la gamme de force ionique avec les différents sels (fig. III-12) à partir d'une simple circulation de suspension dans le circuit avec un débit identique à celui utilisé lors des ultrafiltrations. On peut remarquer que l'adhésion commence à avoir lieu pour des concentrations en sel proche de la concentration critique de coagulation. Aussi, il semble que l'adhésion soit couplée à la déstabilisation des particules sous l'effet du sel. La cinétique du phénomène et sa variation avec la concentration en sel est comparable aux résultats obtenus pour le dépôt de particules de latex (Tamaï et Suzawa 1982 voir fig. III-25). L'apparition rapide du phénomène a conduit Van de Ven (1989) à définir une concentration critique de dépôt. Cette concentration est proche de la c.c.c. si le collecteur et la particule ont des propriétés de surface identiques. En comparant les résultats d'adhésion d'argile en présence de KCl et CaCl₂, on note que la constante d'adhésion se stabilise à une valeur plus faible avec le CaCl₂ que pour le KCl. Cette remarque est à relier aux résultats de taille des particules en présence de ces sels. En effet, l'ajout de KCl semble conduire à des agrégats plus cohésifs (tab. II-3) et donc à des particules plus grosses (fig. II-11) et parallèlement à un mécanisme d'adhésion entre les particules et une surface plus important.

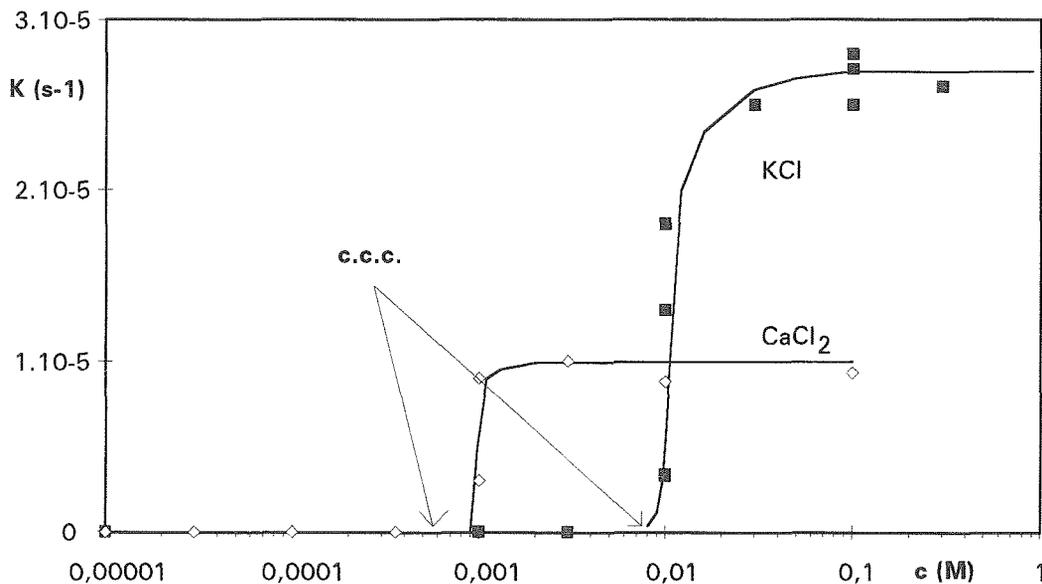


Fig. III-12 : Adhésion de la montmorillonite aux parois du circuit en fonction de la concentration en KCl et CaCl₂.

Cinétique de dépôt sur la membrane

Le mécanisme d'adhésion sur les parois du circuit connu, nous avons pu quantifier la cinétique de dépôt du colloïde sur la membrane lors de la filtration. On considère que la quantité de matière déposée sur la membrane est la quantité de matière ayant disparu dans l'unité, $\frac{V}{S} \frac{dc}{dt}$ moins la masse perdue par adhésion dans le circuit, $\frac{V}{S} Kc$ soit :

$$\frac{dM_a}{dt} = \frac{V}{S} \frac{dc}{dt} - \frac{V}{S} Kc \quad (\text{III-4})$$

L'équation III-2 permet alors de déterminer l'écart entre filtration tangentielle et frontale, n , à partir de la disparition de matière dans le réservoir. Les valeurs de n sont présentées dans la figure III-13 au cours de manipulations à 10^{-5} M et 10^{-3} M en KCl. Pour des forces ioniques supérieures en KCl, le flux d'écart à la filtration frontale est très proche de zéro : la filtration est de type frontale, $N=Jc$.

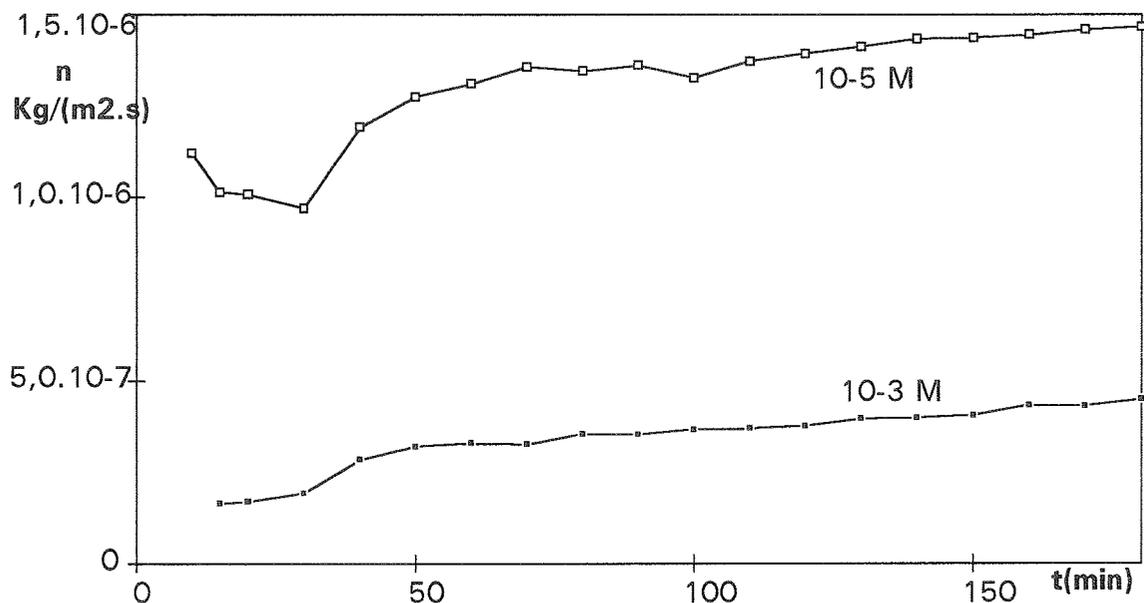


Fig. III-13 : Evolution du flux d'écart à la filtration frontale au cours d'ultrafiltration d'argile avec deux concentrations en KCl différentes.

On observe que les valeurs du flux d'écart n atteignent une valeur relativement stable. Pour analyser les résultats, nous considérerons, dans toute la suite, la valeur de n correspondant à la moyenne des valeurs entre 100 et 180 minutes. Ainsi, dans le graphe suivant, nous avons reporté les résultats du flux d'écart à la filtration frontale pour plusieurs concentrations en KCl et CaCl_2 .

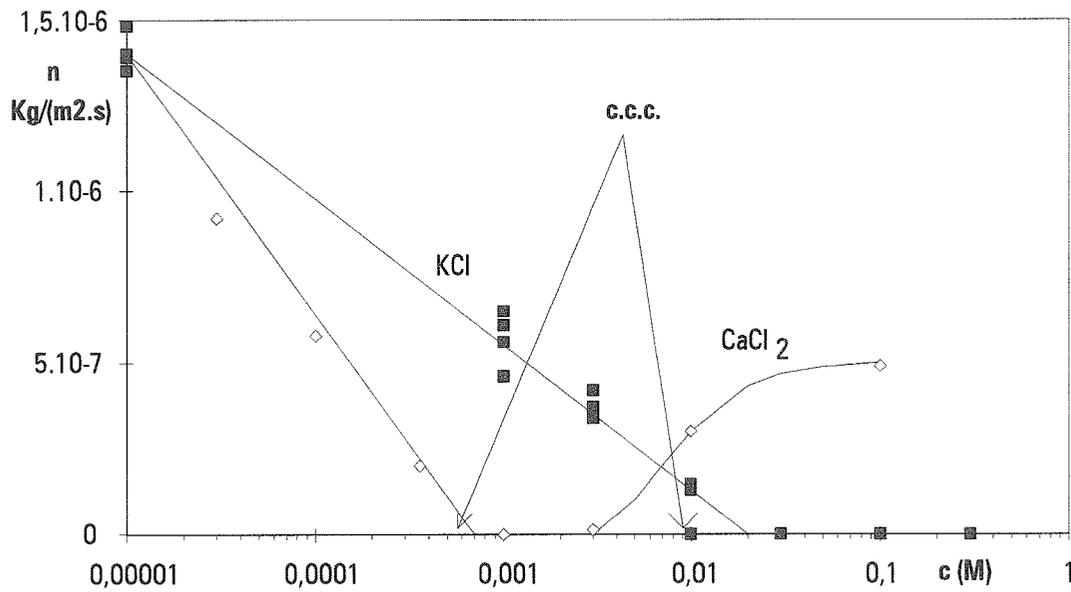


Fig. III-14 : Evolution du flux d'écart à la filtration frontale, n , avec la concentration en KCl ou en CaCl_2 .

On observe sur cette figure, que le flux d'écart à la filtration frontale, n , qui est important avec des concentrations en sels faibles diminue rapidement et devient nul pour des concentrations en sel proches de la concentration critique de coagulation. Ainsi avec le CaCl_2 et le KCl pour des concentrations en sels proches de la concentration critique de coagulation, la filtration est de type frontal et donc la vitesse tangentielle ne limite pas la formation du dépôt d'argile. Pour le KCl, au delà de cette concentration le flux de retour reste nul, par contre, avec le CaCl_2 pour des concentrations en sels supérieure à la c.c.c., le flux d'écart devient de nouveau important. Les résultats de cinétique de dépôt sont expliqués physiquement au paragraphe III.3.

III.2. MODELISATION DE LA RESISTANCE SPECIFIQUE DU DEPOT

Cette partie va permettre d'expliquer les variations de la résistance spécifique du dépôt d'argile avec la salinité de la solution obtenues expérimentalement (chapitre III.1.2.). Pour cela, une première partie présente les équations de base dans le domaine de la modélisation de l'écoulement en milieu poreux.

III.2.1. Etudes bibliographiques

Écoulement en milieu poreux

Il existe des relations permettant de calculer la perméabilité d'un milieu poreux. Pour cela, le milieu poreux peut être modélisé comme un réseau de pores d'une certaine taille (cas d'une membrane organique d'ultrafiltration) ou comme un empilement d'objets (dépôt de particules ou membrane minérale). L'équation de Kozeny Carman (eq. III-9) permet de calculer la perméabilité d'un dépôt de particules connaissant la taille et la forme des particules ainsi que la porosité du dépôt. Cette perméabilité peut être reliée à la résistance spécifique (eq. III-15).

Relation de Kozeny Carman

La perméabilité d'un poreux, k_p en m^2 , est définie comme :

$$J = - \frac{k_p}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x} \quad (\text{III-5})$$

où J est le flux, μ la viscosité du fluide circulant dans le poreux et $\partial p/\partial x$ la perte de charge par unité de longueur du poreux. Dans le cas d'un empilement d'objets, le diamètre hydraulique des parois peut être relié à la surface spécifique des particules qui constituent le dépôt, A_s , et à la porosité, ε en considérant le développement suivant :

$$\begin{aligned} d_h &= 4 \frac{S_{\text{section}}}{P_{\text{mouillé}}} = 4 \frac{V_{\text{vide}}}{S_{\text{mouillée}}} = 4 \cdot \frac{V_{\text{vide}}}{V_{\text{total}}} \cdot \frac{V_{\text{total}}}{V_{\text{solide}}} \cdot \frac{V_{\text{solide}}}{S_{\text{solide}}} \\ &= 4 \cdot \varepsilon \cdot \frac{1}{1-\varepsilon} \cdot \frac{1}{A_s} \end{aligned} \quad (\text{III-6})$$

La vitesse moyenne superficielle, U , dans un tube de diamètre hydraulique, d_h , et de longueur, l , est déterminée par la loi de Hagen-Poiseuille :

$$U = \frac{\Delta P}{32\mu l} d_h^2 \quad (\text{III-7})$$

La vitesse en fût vide (par unité de surface totale du poreux), J , est le produit de la vitesse moyenne par la porosité :

$$J = U\varepsilon = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \frac{1}{A_s^2} \cdot \frac{1}{\mu} \frac{\Delta P}{l} \quad (\text{III-8})$$

La perméabilité k_p peut être déduite par identification des relations III-5 et III-8. La constante de 1/2 déterminée théoriquement a été modifiée en 1/5 en analysant un nombre important de données. La relation de Kozeny Carman s'écrit alors :

$$k_p = \frac{1}{5} \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2} \frac{1}{A_s^2} \quad (\text{III-9})$$

où ε est la porosité (volume de vide/volume total) et A_s la surface spécifique de la particule.

La surface spécifique d'une particule est par définition le rapport de la surface de l'objet sur son volume. Par exemple, pour des plaquettes dont la forme est un parallélépipède avec $L/e=l/e=100$ (hypothèse pour la montmorillonite), la surface spécifique s'écrit :

$$A_s = \frac{2,04}{e} \quad (\text{III-10})$$

La surface spécifique s'exprime usuellement par :

$$A_s = \frac{3f_H}{a} \quad (\text{III-11})$$

où f_H est le facteur de forme de Herwood qui représente l'écart à la sphéricité de la particule (1 pour une sphère). En considérant la sphère dont le rayon est tel que le volume de cette sphère soit égal au volume de la plaquette ($\frac{4}{3}\pi r^3 = eLL$), la surface spécifique de la plaquette est la suivante :

$$A_s = \frac{27,26}{a} \quad (\text{III-12})$$

Le facteur de forme (défini par l'équation III-11) pour une plaquette dont les dimensions basales sont 100 fois plus grandes que l'épaisseur est donc :

$$f_H = 9,09 \quad (\text{III-13})$$

Relation entre la perméabilité et la résistance spécifique

La perméabilité couramment utilisée (eq. III-5) est rapportée à l'épaisseur du gâteau alors que la résistance spécifique, telle que définie par l'équation III-1, est ramenée à la masse de dépôt par unité de surface. Or, la masse déposée par unité de surface, M_d , peut être reliée à l'épaisseur de dépôt, l :

$$M_d = \rho_s(1-\varepsilon)l \quad (\text{III-14})$$

où ρ_s est la masse volumique du solide constituant le dépôt. Ainsi, il est possible d'obtenir une relation entre la perméabilité, k_p , et la résistance spécifique, α , tenant compte de la viscosité du liquide s'écoulant dans le milieu poreux, de la masse volumique des particules constituant le dépôt et de la porosité de ce dépôt :

$$k_p = \frac{\mu}{\alpha\rho_s(1-\varepsilon)} \quad (\text{III-15})$$

La relation de Kozeny Carman (eq. III-9) appliquée au calcul de la résistance spécifique s'écrit (Carman 1938) :

$$\alpha = \frac{5\mu(1-\varepsilon)A_s^2}{\varepsilon^3\rho_s} \quad (\text{III-16})$$

Il faut noter que la résistance spécifique, α , telle que définie dans cette étude est en s^{-1} mais qu'il est possible aussi de l'exprimer en m/Kg , le coefficient de proportionnalité entre ces deux valeurs étant la viscosité du liquide :

$$\alpha[s^{-1}] = \mu \cdot \alpha[m.Kg^{-1}] \quad (\text{III-17})$$

Etude de la perméabilité d'un dépôt

Gourgues et coll. (1992) ont mesuré la résistance spécifique d'un gâteau de bentonite lors d'ultrafiltration sans ajout de sels. Ces résultats montrent qu'après des variations désordonnées en début de manipulation, la résistance spécifique reste constante. Les variations en début de manipulation sont expliquées par le fait qu'une loi de filtration sur gâteau n'est applicable que lorsque la quantité de matière déposée est suffisamment importante (dans notre cas environ 5 g/m²). La valeur constante dans le temps semble exclure un réarrangement du dépôt au cours de la manipulation ou un dépôt préférentiel d'une gamme de taille de particules à un moment donné de la filtration. Ces auteurs ont étudié l'influence de la pression de la filtration, de la concentration du filtrat et de la vitesse tangentielle sur la résistance spécifique. Ils ont alors établi la loi suivante :

$$\alpha = 1,6.10^7 \Delta P^{0,83} \quad (\text{III-18})$$

La résistance spécifique est donc indépendante de la concentration et de la vitesse tangentielle. Une autre étude (Choe et coll. 1986) a permis de trouver la même dépendance à la pression d'un dépôt de bentonite dans une gamme de pression plus large de 0,5 à 5 atm.

McDonogh et coll. (1984) ont observé des variations de perméabilité de dépôt de particules de latex lorsque leur potentiel de surface varie c'est à dire quand les interactions entre les particules sont modifiées. Un potentiel de surface élevé a tendance à diminuer la résistance spécifique du dépôt. Ils expliquent ces résultats par les variations de répulsion électrostatique qui modifient la porosité du gâteau. Pour cela, ils estiment la distance interparticulaire pour laquelle il y a équilibre entre la pression de compression et la pression due à la répulsion électrostatique. Cette distance permet de calculer la porosité du lit en faisant une hypothèse simple sur la géométrie du lit. A partir de l'estimation de porosité, les valeurs de résistance spécifique calculées par la loi classique de Kozeny Carman sont en bon accord avec les valeurs expérimentales. Ce modèle permet d'étudier l'effet des forces électrostatiques sur la porosité et donc la résistance spécifique d'un dépôt. Cette étude a été complétée par une incorporation du profil de pression de compression à l'intérieur du gâteau dans les calculs (McDonogh et coll. 1992).

III.2.2. Analyse des résultats expérimentaux

La résistance spécifique d'un dépôt peut être déduite des propriétés du dépôt par l'équation de Koseny-Carman (eq. III-16). Ainsi, connaissant la valeur de la résistance spécifique expérimentale, la valeur de la taille des particules expérimentale et en faisant une hypothèse sur la forme des plaquettes, nous pouvons calculer la porosité du dépôt d'argile.

Pour un sel tel que KCl, les porosités de dépôt obtenues pour toutes les mesures expérimentales effectuées sont portées dans le graphe III-16.

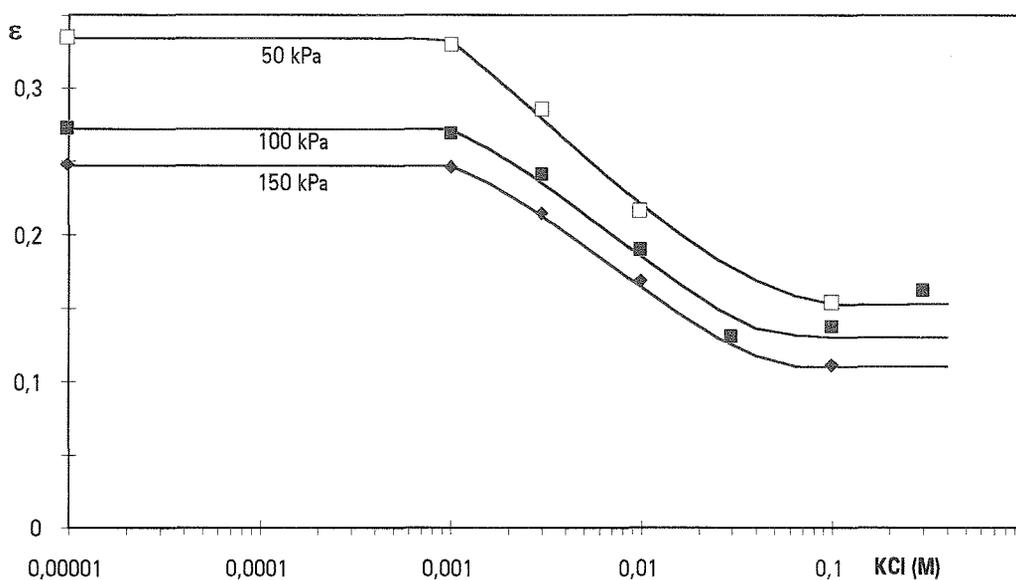


Fig. III-16 : Porosité du gâteau calculée par la relation de Kozeny-Carman à partir des données expérimentales de résistance spécifique et de taille de particule en fonction de la concentration en sel et pour différentes pressions.

Ainsi, la variation de la résistance spécifique avec la concentration en KCl (fig. III-9) s'explique par la combinaison de deux phénomènes :

- une diminution de porosité du dépôt (fig. III-16)
- une augmentation de taille des particules constituant le dépôt due au phénomène d'agrégation à partir de la concentration critique de coagulation (fig. II-11).

Cette observation explique l'augmentation continue de la résistance spécifique lors de manipulations d'ultrafiltration avec des échelons de sels (fig. III-10). En effet, lors de l'ajout de sel sur un gâteau déjà formé et donc constitué de particules de taille donnée, on n'observe que l'effet de la baisse de porosité et donc une diminution de la perméabilité du dépôt. Par contre, lors de l'ultrafiltration d'une suspension dont la concentration en sel est supérieure à la c.c.c., la taille des particules constituant le dépôt est plus grande et le gâteau plus perméable (fig. III-17).

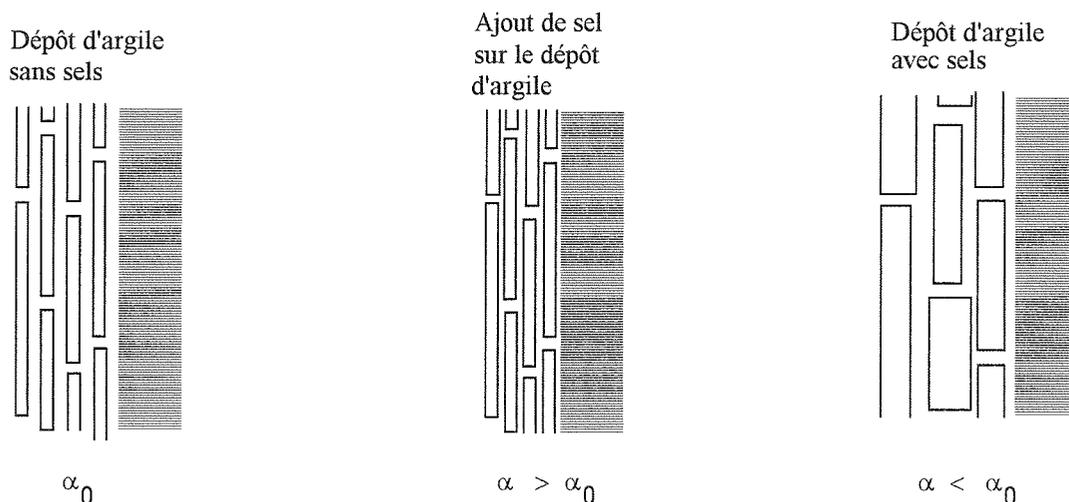


Fig. III-17 : Représentation schématique de l'influence du sel sur le dépôt

La diminution de porosité du dépôt ne semble pas affecter la compressibilité du gâteau qui est quasiment constante avec la concentration en KCl (fig. III-18), ce qui laisse penser que les particules ne rentrent jamais tout à fait en contact. Pour rappel, Norrish (voir II.2.5.) a observé qu'il existe toujours un espace entre les feuillets de montmorillonite.

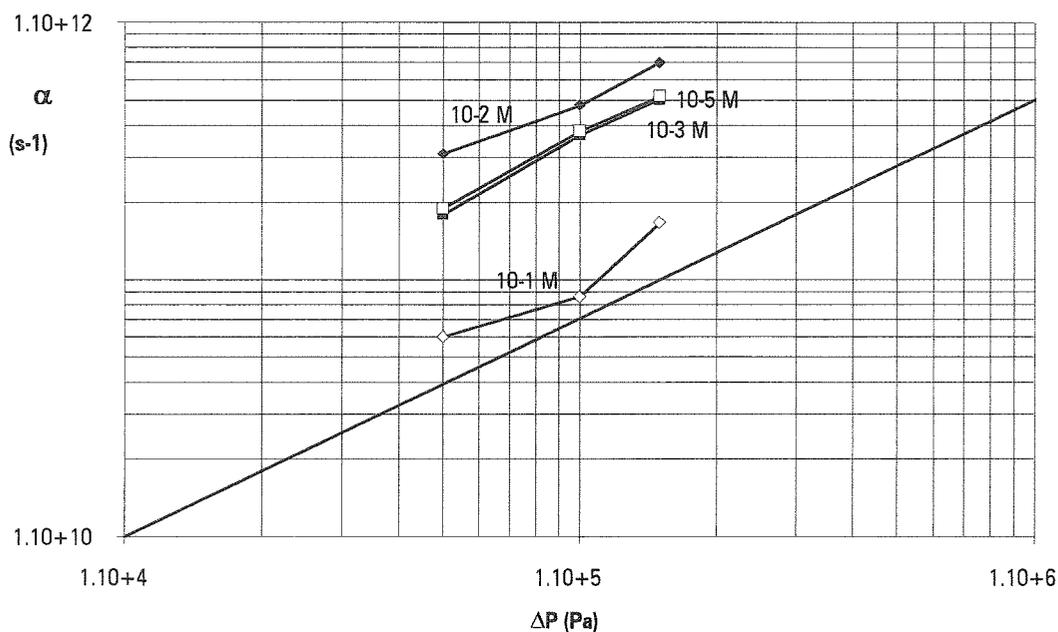


Fig. III-18 : Compressibilité du gâteau à différentes concentrations en KCl. La droite correspond à une compressibilité de 0,84 telle qu'observée par Gourgues 1991($\alpha = A. \Delta P^{0,84}$).

La relation de Kozeny Carman modélise le milieu poreux par un réseau de capillaire de diamètre hydraulique, d_h , de longueur, l , dont le nombre est déterminé par la porosité du réseau, ε . Dans le cas d'un empilement de plaquettes, on peut considérer que le milieu poreux est plutôt constitué de fissures d'épaisseur d_i et de longueur en surface L . En appliquant la définition du diamètre hydraulique, d_h , on peut considérer que pour des fissures très fines, $L \gg d_i$, la géométrie du pore de diamètre d_h est équivalente à la géométrie de fissures d'épaisseur d_i lorsque $d_i = d_h/2$. La porosité du réseau de fissures s'écrit alors d'après l'équation III-6 :

$$\varepsilon = \frac{d_i}{d_i + \frac{2}{2,04}e} \approx \frac{d_i}{d_i + e} \quad (\text{III-19})$$

Cette porosité correspond à un empilement de plaquettes d'épaisseur, e , avec une distance entre les plaquettes, d_i . L'épaisseur de fissure, d_i , correspond donc à la distance entre les particules dans un lit de plaquettes d'épaisseur, e , et de longueur L et de largeur L . La variation de cette distance interparticulaire d_i est portée dans la figure III-19, en fonction de la concentration en KCl. Le calcul est effectué en appliquant l'équation III-19 aux valeurs de la porosité (fig. III-16) et aux valeurs de l'épaisseur des particules déduites de la taille des particules (fig. II-11) par l'équation III-10.

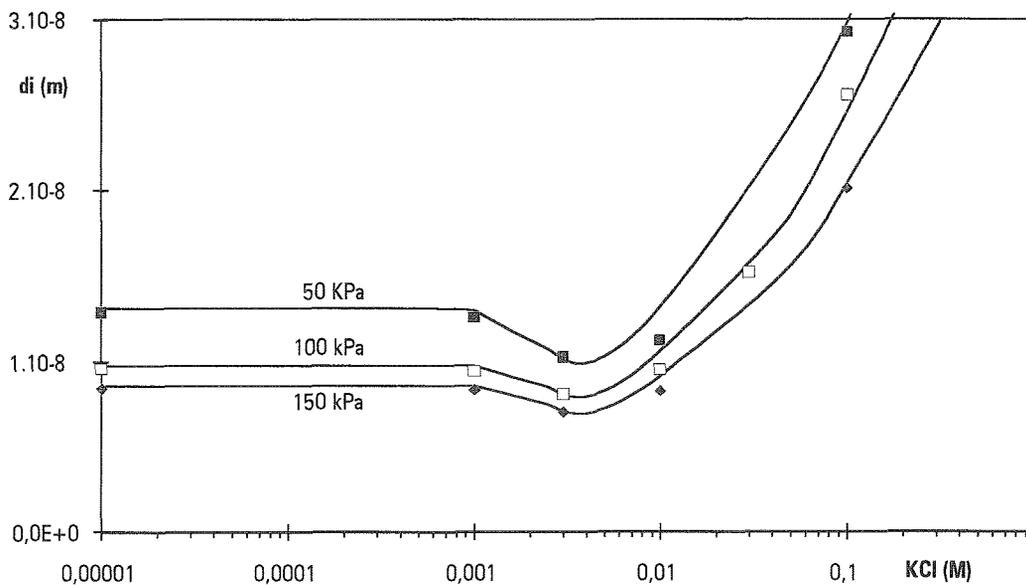


Fig. III-19 : Variation de la distance interparticulaire dans le gâteau avec la concentration en KCl.

Dans la gamme de force ionique faible, la baisse de porosité provoque une légère diminution de la distance interparticulaire dans le lit. En continuant l'augmentation de concentration en sel, la distance entre les particules se met à croître. Cette augmentation est alors due à l'augmentation

de la taille des particules. Pour mieux cerner les phénomènes qui influencent la résistance spécifique, on peut découpler l'effet sur la distance interparticulaire de la variation de la taille et de la variation de porosité. Suivant la relation définissant le diamètre hydraulique d'un empilement d'objets (eq. III-6), on peut exprimer la distance interparticulaire comme le produit de la distance interparticulaire, d_{i0} , pour la taille initiale de l'objet et du rapport de taille des objets :

$$d_i = d_{i0} \cdot \frac{a}{a_{(I=0M)}} \quad (\text{III-20})$$

La distance d_{i0} représente alors la variation de distance due à la porosité du milieu, c'est à dire faisant abstraction des effets de la taille des particules. On note alors sur la figure III-20, que la distance d_{i0} , tout comme la porosité, diminue constamment avec l'augmentation de concentration en sel.

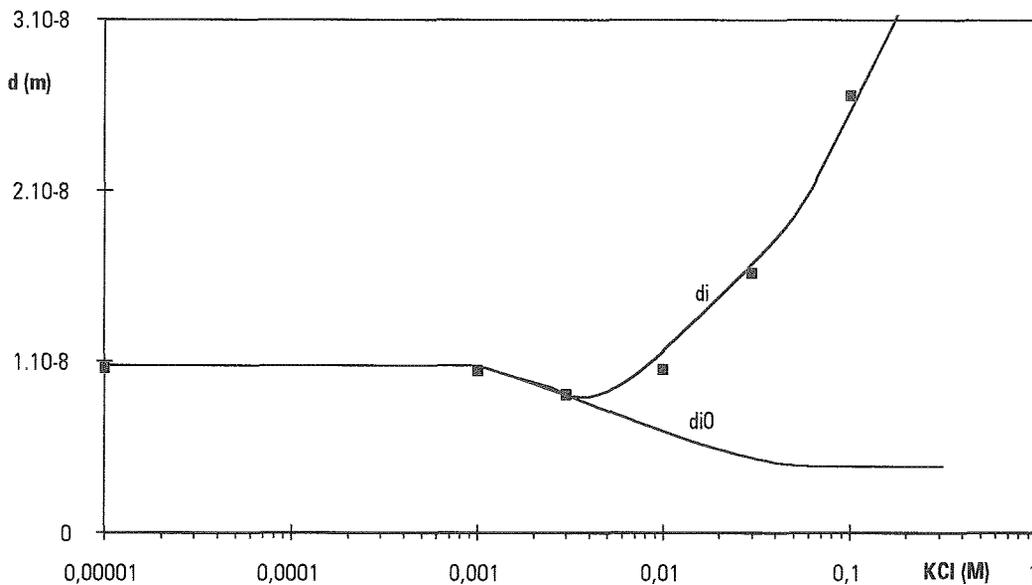


Fig. III-20 : Variation de la distance interparticulaire du dépôt, d_i , et de la distance interparticulaire faisant abstraction de l'effet de taille de la particule, d_{i0} .

La diminution de la distance d_{i0} peut s'expliquer théoriquement par la baisse de la répulsion électrostatique entre les particules constituant le dépôt (théorie DLVO). En effet la répulsion diminuant, les particules vont pouvoir constituer un dépôt plus dense. La distance entre les particules peut être théoriquement estimée en calculant la distance d correspondant à un équilibre entre la pression de répulsion électrostatique, p , (eq. II-19) et la pression appliquée sur le gâteau ΔP :

$$d \quad / \quad \Delta P = p = 2nkT(\cosh(u)-1)$$

$$\text{avec} \quad u = \frac{ze\psi_d}{kT} = 8Y_0 \exp(-\kappa d) \quad (\text{III-21})$$

La distance entre les particules du gâteau peut aussi être comparée à la distance d'hydratation entre les feuillets de montmorillonite (eq. II-51).

La distance entre les particules résultant de l'analyse expérimentale est comparée à ces différents calculs sur le graphe III-21. Le modèle (eq. III-21) explique théoriquement la diminution de la distance entre les particules due à la diminution de porosité et décrit correctement les variations de cette distance avec la pression. Les résultats du modèle et des expériences sont cependant quantitativement différents : les calculs sous-estiment la distance de 50 % environ. Cette différence peut être la conséquence de l'hypothèse sur la forme des particules lors de l'analyse des données expérimentales, d'une irrégularité de l'empilement ou simplement d'une distribution de taille et de forme des plaquettes d'argile.

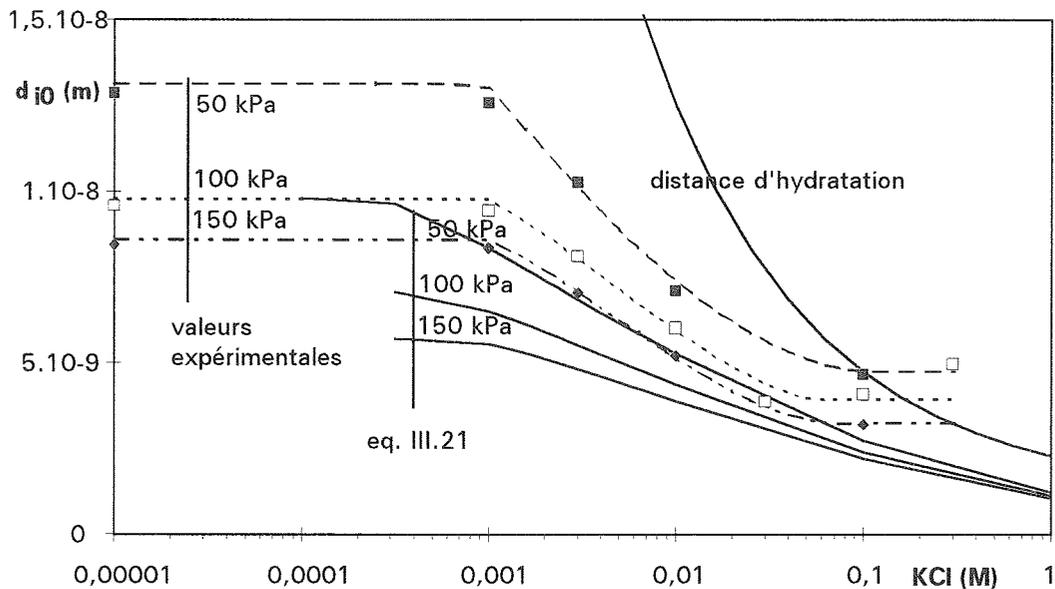


Fig. III-21 : Comparaison de la baisse de la distance entre particule due aux interactions d'après les mesures expérimentales (en pointillé) avec les calculs théoriques (eq. III-21) et la distance d'hydratation (eq. II-52).

Pour un sel tel que CaCl_2 , le calcul de la porosité par application de Kozeny-Carman est porté sur la figure III-22 en fonction de la concentration. On remarque que la porosité du gâteau ne varie quasiment pas lorsque on augmente la concentration en CaCl_2 . Cette différence de comportement entre le KCl et le CaCl_2 pourrait s'expliquer par une différence d'hydratation entre les ions Ca^{2+} et K^+ .

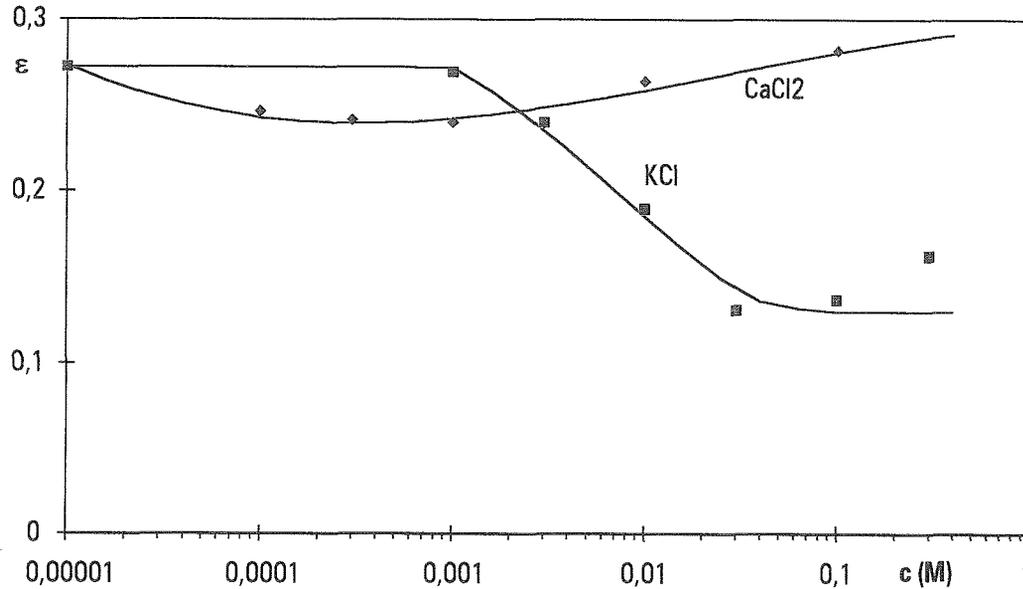


Fig. III-22 : Variation de porosité d'un gâteau de bentonite avec la concentration en CaCl_2 . Comparaison à la variation avec KCl.

III.2.3. Conclusion

L'analyse expérimentale de la résistance spécifique du dépôt a montré une grande sensibilité de ce paramètre à la force ionique. Toutes les variations peuvent s'expliquer par les répulsions électrostatiques entre les particules de bentonite.

Ainsi, de petites variations en concentration de KCl (de 10^{-3} M à $3 \cdot 10^{-3}$ M) provoquent une augmentation importante de la résistance spécifique (+40%). Cette variation, dans une gamme de force ionique faible (concentration < concentration critique de coagulation), s'explique par une contraction du dépôt due à la diminution de la répulsion électrostatique entre les particules. Ce phénomène n'est pas observé avec le CaCl_2 .

Pour les concentrations en sels plus élevées, c'est le phénomène d'agrégation des particules qui modifie la structure du dépôt. Les particules de grosse taille forment ainsi un dépôt de résistance spécifique plus faible. Les résultats diffèrent alors suivant que le gâteau a été formé par une solution de colloïdes contenant du sel ou que le gâteau formé est traversé après sa formation par une solution salée.

III.3. MODELISATION DE LA CINÉTIQUE DE DÉPÔT

L'objectif de cette modélisation est d'expliquer théoriquement les résultats expérimentaux sur la cinétique de formation du dépôt (chapitre III.1.3.). Auparavant, une analyse bibliographique permet d'introduire les concepts nécessaires au développement d'un modèle théorique de dépôt de colloïde lors de la filtration.

III.3.1. Etude bibliographique

Mécanismes de capture

La filtration ne peut pas être rigoureusement considérée comme un simple effet stérique. La capture d'une particule est en effet la combinaison de plusieurs forces :

- la force induite par le mouvement du fluide sur la particule.
- les forces de diffusion des particules.
- des forces spécifiques entre la particule et le collecteur.

L'importance des deux premières forces sur l'efficacité de la capture des particules est essentiellement fonction de leur taille. La grosseur critique des particules est le micromètre. Pour les particules de taille supérieure c'est essentiellement la force d'inertie de la particule induite par le mouvement du fluide qui provoque la capture (interception). Pour les particules plus petites le mécanisme de capture est la diffusion. Ces deux mécanismes de capture (particule-collecteur) sont identiques à ceux intervenant lors de l'agglomération (capture d'une particule par une autre). Pour rappel (voir II.2.4), l'agglomération est régie par :

- la diffusion Brownienne, fonction de la taille des particules
- la contrainte laminaire, fonction du gradient de vitesse
- la décantation différentielle, due à la différence de vitesse de décantation qui peut exister s'il y a des particules de tailles différentes.

Le troisième phénomène intervenant dans le mécanisme de capture est la somme des forces entre la particule et le collecteur (voir chapitre II.2.) :

- les forces attractives de Van Der Waals.
- la force électrostatique due au recouvrement des doubles couches électrostatiques. Cette force est attractive si la particule et le collecteur sont de charge différente et répulsive si elles sont de même charge.

Deux cas sont alors à considérer selon les signes des particules en présence (Adamczyk 1989) :

- si les forces électrostatiques sont attractives (particules de charges différentes), la somme des forces entre la particule et le collecteur sont attractives. Le dépôt

(adsorption ¹) est alors contrôlé par l'intensité des forces attractives (**barrierless deposition**).

- si la particule et le collecteur sont de charges identiques (comme un dépôt de montmorillonite sur un gâteau de montmorillonite), il y a addition d'une force attractive à une force répulsive électrostatique. Cette somme fait apparaître dans de nombreux cas (voir fig. II-6) une barrière de potentiel lors de l'approche de la particule vers la surface. Le dépôt est alors contrôlé par l'importance de cette barrière (**barrier controlled deposition**).

Le signe de la charge de la particule et du collecteur détermine le mécanisme même du dépôt. Mais, d'autres paramètres comme la salinité du milieu, le potentiel de surface et donc le pH qui change l'importance des interactions entre les particules, modifient la cinétique du dépôt.

Etude expérimentale du dépôt : influence des forces d'interactions

Influence du sel sur le dépôt

La présence d'un sel lors du dépôt va jouer un rôle sur les forces électrostatiques. Théoriquement, le sel diminue les forces électrostatiques en valeur absolue (fig. II-7).

Dans le cas des forces électrostatiques attractives, si la force ionique augmente, l'attraction électrostatique diminue. Ainsi, dans le cas d'une particule et d'un collecteur de charge différente (exemple protéine-membrane), le taux de dépôt diminue (Elimelech 1991, Adamczyk 1989) quand la force ionique augmente. La figure III-24 montre cette diminution dans le cas du dépôt de particules de latex (charge négative) sur un collecteur en mica dont la charge est positive (après chimisorption d'aminosilanes).

Pour des forces électrostatiques répulsives (comme par exemple particule-dépôt de particule), une augmentation de la force ionique diminue la répulsion. Ainsi, le dépôt sur la surface va augmenter quand la force ionique augmente (Adamczyk 1989, Tamai et Suzawa 1982). La figure III-25 montre cette augmentation rapide du dépôt dans le cas de forces électrostatiques répulsives. Tamai et Suzawa 1982 corrélaient ce phénomène à la baisse de la hauteur de la barrière de potentiel avec la force ionique. Vu la rapidité d'apparition de ce phénomène, on peut même déterminer une concentration en électrolyte permettant le dépôt sur la surface (barrière de potentiel franchissable). Van de Ven 1989 appelle cette concentration c.d.c (critical deposition concentration) par analogie à la c.c.c. (critical coagulation concentration voir eq. II-39). Des mesures de force d'adhésion vont aussi dans ce sens. Baudin 1991 a montré que la présence d'un électrolyte provoque une augmentation des forces d'adhésion entre une bille de verre et une plaque de verre.

¹ l'adsorption est le résultat de la combinaison des forces d'interactions attractives, électrostatiques et chimiques entre le support et le soluté et du transport par diffusion.

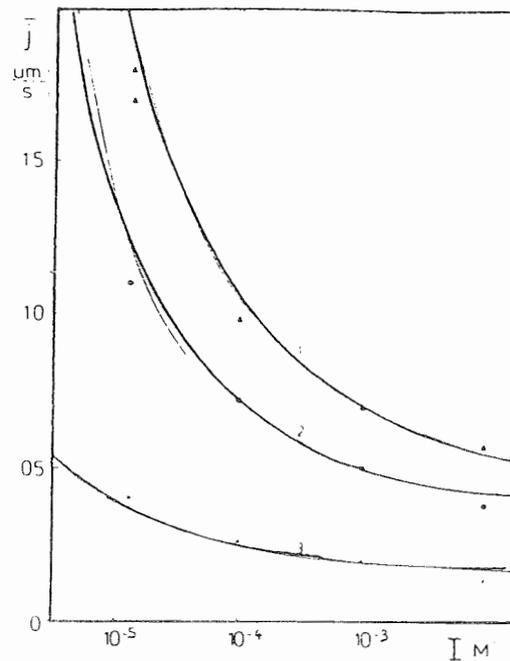


Fig. III-24 : Influence de la force ionique sur le flux de dépôt de particules négatives sur un collecteur positif, \bar{J} . Le dépôt de matière est mesuré dans une cellule avec jet frontal pour trois conditions hydrodynamiques différentes (d'après Adamczyk 1989 p26).

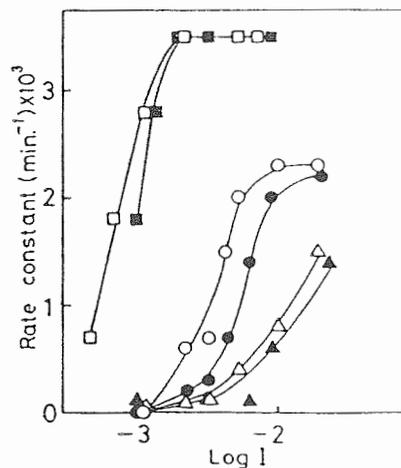


Fig. III-25 : Influence de la force ionique sur la constante de vitesse de dépôt de particule négative sur des collecteurs négatifs de différentes compositions (d'après Tamai et Suzawa 1982).

Influence du pH sur le dépôt

Le pH modifie essentiellement la valeur des charges de surface de la molécule ou de la particule amenée à se déposer. Les interactions électrostatiques varient alors avec le pH. Ainsi, le pH modifie l'efficacité de l'ultrafiltration de solution protéique (Fane et coll. 1983) et l'importance du colmatage (Aimar et coll. 1986) : une protéine s'adsorbe plus facilement à son

pH isoélectrique, c'est à dire lorsque la charge est globalement neutre et donc les interactions répulsives faibles. Pour la montmorillonite, dont les charges sont dues à une substitution, le pH n'a que très peu d'influence sur le potentiel zêta (parag. II.3.2.). Des études sur la variation du colmatage avec le pH de la solution n'ont pas donné de résultats significatifs.

Modélisation du dépôt

Etude théorique du mécanisme de dépôt

Les modèles théoriques (Jia et Williams 1990) se classent en deux catégories :

- les modèles de type Lagrangien basés sur le suivi des particules.
- les modèles de type Eulérien basés sur l'évolution de la concentration en un point donné.

Les modèles de type Lagrangien s'appuient sur la résolution des équations de continuité au niveau du transfert de la quantité de mouvement. La trajectoire du solvant définie on peut déduire la trajectoire des particules. Les forces d'interactions peuvent être ajoutées à de tels modèles. Ce type de modèle est le plus souvent appliqué à des particules de tailles bien supérieures au micromètre pour lesquelles le mécanisme de dépôt est essentiellement l'interception. La simulation stochastique peut amener cependant ces modèles à être utilisés pour des particules diffusives mais conduit à des simulations numériques très lourdes.

Pour les particules de taille inférieure au micromètre les modèles les plus utilisés sont les modèles Eulériens car ils peuvent tenir compte de la diffusion. Ils sont basés sur la résolution de l'équation de continuité du transfert de masse à l'interface liquide-solide. Dans le cas où l'on néglige les interactions entre les particules en solution², l'équation de continuité est la suivante :

$$\frac{dc}{dt} + \vec{\nabla} \cdot \vec{N} = Q \quad (\text{III-22})$$

où c est la concentration, Q un terme de réaction et N le transport de matière. L'équation à l'état stationnaire ne considérant pas de variation de masse par réaction s'écrit :

$$\nabla N = 0 \quad (\text{III-23})$$

L'équation de transport de masse peut tenir compte de l'écoulement (a), de la diffusion (b) et du transport dû aux interactions (c) :

$$N = \underset{(a)}{u \cdot c} - \underset{(b)}{D \cdot \nabla c} - \underset{(c)}{\frac{D}{kT} \cdot c \cdot \nabla V} \quad (\text{III-24})$$

² cette hypothèse implique que la concentration en matière n'a pas d'influence sur les propriétés physico-chimique de la suspension. Dans le cas contraire, l'équation complète de Fokker Planck tenant compte des interactions entre particules doit être utilisée.

où u est la vitesse du solvant, D est le coefficient de diffusion et V l'énergie d'interaction entre le soluté et le collecteur. L'écriture des conditions limites à cette équation amène à considérer, à nouveau, deux types de modèles différents :

- modèle "puits infini" (perfect sink model). Ce modèle considère une concentration à la paroi nulle, c'est à dire que toute particule arrivant à la paroi est irréversiblement capturée et disparaît du système.

$$x = 0 \quad c = 0 \quad \text{(III-25)}$$

- modèle de non pénétration qui considère que les particules ne peuvent pas pénétrer dans la surface (flux à la paroi nul).

Les utilisations les plus intéressantes de ces modèles ont fait intervenir dans cette équation la diffusion, la convection et les forces spécifiques au colloïde. La résolution globale de l'équation de continuité reste difficile. Par contre, elle a été réalisée dans des champs de vitesse bien définis : écoulement de couette, disque tournant (Adamczyk 1989), jet frontal ou sur un point d'écoulement stagnant (Chari et Rajagopalan 1985). Ruckenstein et Prieve (1973) ont résolu ce modèle en ne considérant pas d'écoulement dans l'équation de transport (terme $a=0$ dans eq. III-24) et en intégrant les équations dans la couche hydrodynamique :

$$x = \delta \quad c = c_0 \quad \text{(III-26)}$$

Ils ont ainsi montré que le transfert de matière est alors la combinaison d'une réaction du premier ordre de constante, K_r , liée aux interactions de surface dans une couche hydrodynamique de diffusion :

$$N = \frac{1}{\frac{1}{K_r} + \frac{\delta}{D}} \Delta c \quad \text{(III-27)}$$

Une telle étude n'a cependant jamais été appliquée à un écoulement tangentiel sur une paroi poreuse (cas de l'ultrafiltration).

Modèle de dépôt en UF

Le modèle le plus utilisé en ultrafiltration est dérivé de l'équation générale III-24. Ce modèle (modèle du film) décrit un état stationnaire (pas d'accumulation de matière à l'interface) en écrivant un équilibre convection-diffusion dans une couche limite massique :

$$N = Jc_p = Jc - D \frac{dc}{dx} \quad \text{(III-28)}$$

Cette équation est résolue en considérant la condition limite III-26 et en fixant la concentration à la surface $x = 0$ $c = c_m$. Le flux de solvant est alors donné par la relation suivante (modèle du film) :

$$J = \frac{D}{\delta} \ln \left(\frac{c_m - c_p}{c_0 - c_p} \right) \quad \text{(III-29)}$$

ou D/δ est le coefficient de transfert qui est donné pour un écoulement laminaire par l'expression de Lévêque (voir Annexe A). Ce modèle explique la surconcentration à la membrane (polarisation de concentration) créée par le flux de solvant. Michaels (1968) a considéré que la concentration en soluté à la membrane est limitée à sa concentration de gélification c_g . Il décrit ainsi un flux limite J_{lim} qu'une augmentation de pression ne permet pas de dépasser (modèle du gel) :

$$J_l = \frac{D}{\delta} \ln\left(\frac{c_g}{c_0}\right) \quad (\text{III-30})$$

Ces modèles, appliqués à des solutés dissous, permettent de décrire l'évolution du flux en fonction de la concentration en solution (J proportionnel à $\ln(c_0)$) ainsi que l'influence de la vitesse tangentielle par l'intermédiaire de δ . Par contre, pour des suspensions de particules de taille de l'ordre du micromètre, ce type de modèle prédit un flux beaucoup plus faible que celui observé expérimentalement : "paradoxe du flux" (Green et Belfort 1980). Beaucoup d'auteurs ont alors tenté d'expliquer cette inadéquation par :

- a) une augmentation de la diffusion d'une particule dans un champ de vitesse (shear induced diffusion) (Zydney et Colton 1986).

$$D_{si} = 0,2\alpha^2 \frac{U}{d_h} \quad (\text{III-31})$$

- b) une migration latérale des particules ou "tubular pinch effect" due à un mouvement de rotation des particules dans le champ de cisaillement (Green et Belfort 1980, Nagata et coll. 1989).

$$v_l = 4 \frac{\rho\alpha^3 U^2}{\mu d_h^2} \quad (\text{III-32})$$

ce retour de matière en solution se soustrait à l'équation III-28 qui peut s'écrire en négligeant la diffusion comme l'équation III-36.

- c) l'introduction des interactions de surfaces dans l'équation de transport III-28 (McDonogh et coll. 1989). Ils considèrent pour cela l'équation de transport complète (eq. III-24) résolue avec les mêmes hypothèses que le modèle du film :

$$N=0 \quad (\text{III-33})$$

Ce modèle permet le calcul d'un état stationnaire moyennant une hypothèse sur la valeur de c_m :

$$J = \frac{D}{\delta} \ln\left(\frac{c_m}{c_0}\right) + \frac{D}{\delta} \int_0^{\delta} \frac{P_{elec} A}{kT} dx \quad (\text{III-34})$$

Dans ce développement P_{elec} est identique à la pression électrostatique p (eq. II-19) et donc l'intégrale devrait s'écrire à partir de la relation II-18 :

$$-\int_0^{\delta} P_{elec} dx = \frac{V_{\delta} - V_0}{2} \quad (\text{III-35})$$

Le transfert ne serait alors fonction que du potentiel à la surface des particules (physiquement infini) et du potentiel à l'épaisseur de la couche hydrodynamique (c'est à dire zéro). McDonogh et coll. (1989) décrivent à l'aide de ce modèle l'augmentation du flux limite lors de l'ultrafiltration de particules de latex de 10 nm lorsque le potentiel zêta augmente.

- d) la variation des propriétés de la solution comme la masse volumique et la viscosité dans la couche limite de transfert de matière où la concentration massique est plus importante peut expliquer aussi cette inadéquation (Aimar et Field 1992).

D'autres modèles, comme celui utilisé pour l'analyse de nos résultats (paragraphe III.1), sont basés sur le fait que l'on peut décrire empiriquement le transfert de matière, N , comme la matière amenée par convection, Jc , moins un flux d'écart à la filtration frontale, n :

$$N = Jc - n \quad (\text{III-36})$$

Cette équation ne tient pas compte de façon implicite du transport par diffusion et est habituellement utilisée pour des particules de taille importante. Dans le cas particulier où le flux d'écart est nul, $n=0$, toute la matière amenée par convection se dépose. Ce régime de filtration est appelé filtration frontale. Le couplage de l'équation de transfert de matière, $N=Jc$, et de l'équation de filtration sur gâteau III-1 est possible en considérant une concentration constante au cours du temps. La solution est alors la suivante :

$$\frac{J}{J_0} = \frac{1}{\sqrt{\frac{t}{t_{\sqrt{2}}} + 1}} \quad (\text{III-37})$$

avec
$$t_{\frac{\sqrt{2}}{2}} = \frac{\Delta P}{2\alpha c_0 J_0^2} \quad (\text{III-38})$$

où $t_{\frac{\sqrt{2}}{2}}$ est le temps au bout duquel le flux initial est divisé par $\sqrt{2}$. Une filtration frontale est caractérisée par une variation de $1/J^2$ linéaire en fonction du temps. Lorsque le flux d'écart à la filtration frontale, n , existe, il entraîne un flux limite de filtration. En effet, d'après la relation III-36, lorsque $J=n/c$ le transfert de matière est nul, $N=0$ et donc la filtration atteint un état stationnaire. La définition d'un flux d'écart, n , est donc identique à la définition d'un flux limite $J_{lim}=n/c$:

$$N = Jc - n = Jc - j_{lim}c \quad (\text{III-39})$$

La comparaison de la variation du flux lors d'une filtration frontale et d'une filtration avec flux d'écart est présenté sur la figure III-26. Lorsque il existe un flux d'écart à la filtration frontale,

n, le flux se stabilise pour une valeur correspondant à $j_{lim}=n/c$ et la représentation de $1/J^2$ en fonction du temps n'est plus une droite.

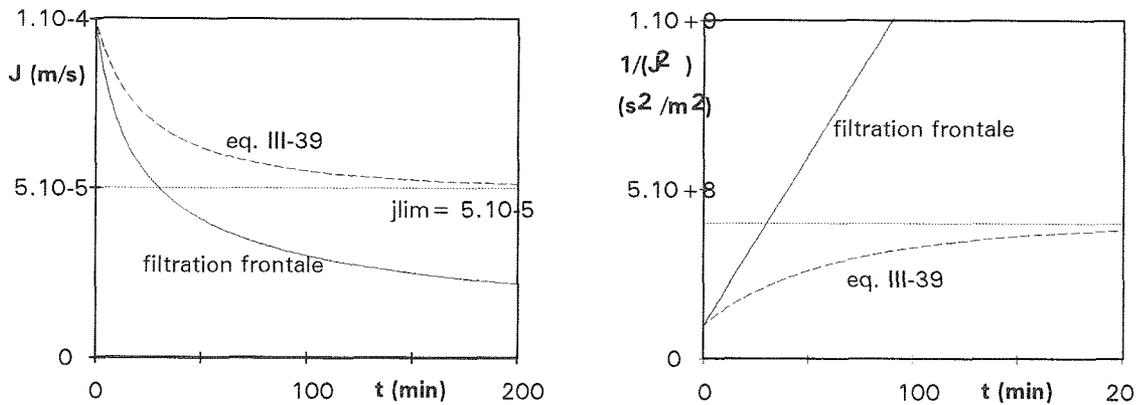


Fig. III-26 : Filtration frontale et filtration avec flux d'écart à la filtration frontale.

Le flux d'écart, n , est expliqué physiquement par l'effet de la vitesse tangentielle qui limite la croissance du dépôt. Gourgues (1991) a ainsi déterminé expérimentalement l'influence des conditions opératoires sur ce flux d'écart pour des manipulations avec de la montmorillonite:

$$n = (4,1 + 6,1c_0) \cdot 4,75 \cdot 10^{-6} U^{1,5} \quad (\text{III-40})$$

Ce flux d'écart, n , est fonction principalement de la vitesse tangentielle, U . De Bank (1990) a essayé de relier ce flux à un flux d'érosion développé initialement pour décrire l'érosion des sédiments en rivière :

$$n = K(G_w - G_{crit})^{3/2} \quad (\text{III-41})$$

où G_w est la contrainte à la membrane et G_{crit} est une contrainte critique en dessous de laquelle il n'y a pas d'érosion. Ce flux d'écart est aussi expliqué par le phénomène de migration latérale induit par le champ de vitesse (eq. III-32 Green et Belfort 1980).

D'autres modèles font l'hypothèse que seulement une partie du flux de matière apportée par convection se dépose sur la surface (Mackley et Sherman 1992) :

$$N = Jc \cdot \cos(\varphi) \quad (\text{III-42})$$

où φ est l'angle de capture des particules et est donc fonction du flux et de la vitesse tangentielle. Ce type de modèle n'a été validé que pour des particules de grande taille (100 μ m). En effet, pour les particules de cette taille (>10 micromètres), un roulement des particules sur la surface est observé. Des modèles intégrant ce fait expérimental ont alors été développés. C'est ainsi que Leonard et Vassilief (1984) ont considéré la possibilité d'un écoulement de la couche déposée. Ces auteurs considèrent la couche déposée comme un fluide de type Bingham

qui s'écoule lorsque la contrainte (qui augmente lorsque la masse déposée augmente) devient suffisante.

Rautenbach et Schock 1988 ont réalisé un bilan de forces sur la particule à l'entrée d'un pore. Ils expriment alors une condition d'équilibre pour la particule fonction de sa taille et de la taille du pore. Il existe alors un flux en dessous duquel le dépôt n'est plus possible. De Balmann (1986) a introduit une autre condition d'équilibre régissant le réentrainement d'une particule en solution.

Aucun des modèles de dépôt appliqués à l'ultrafiltration ne peut permettre d'interpréter l'influence d'un sel sur la formation du dépôt de colloïde. Il semble, par contre, que cela puisse être fait à partir du modèle théorique de type Eulérien prenant en compte les forces spécifiques aux colloïdes (voir tableau III-2) développé au prochain paragraphe.

Equation de continuité			Equation de transport			Conditions limites	Références
dc/dt	N	Q	Jc	Ddc/dt	.dV/d _x		
0	0	0	*	*	0	c=c ₀ x=δ c=c _m x=0	Modèle du film
0	*	0	Jc-n	0	0	-	Chudaceck et Fane (1984) ...
0	0	0	*	D=D _{si}	0	c=c ₀ x=δ c=c _m x=0	Zydney et Colton (1986) D _{si} : shear induced diffusion
0	0	0	Jc-v _l	*	0	c=c ₀ x=δ c=c _m x=0	Nagata et coll. (1989) v _l : Migration latérale
0	0	0	*	*	*	c=c ₀ x=δ c=c _m x=0	Mc Donogh et coll. (1989)
0	*	0	*	*	*	c=c ₀ x=δ c=0 x=0	Modèle présenté

Tab. III-2 : Présentation de différents modèles de simulation du colmatage basés sur les équations III-22 et III-24 de continuité et de transport de matière. Le symbole * correspond aux termes pris en compte dans ces équations.

III.3.2. Modélisation

Les résultats expérimentaux ont montré l'importance de la force ionique sur la cinétique de dépôt. On a vu, au niveau théorique, que la force ionique intervenait sur les propriétés de la suspension par le biais d'une modification de la double couche électrostatique et donc des interactions entre les particules. On peut donc penser que la cinétique de dépôt est liée aux forces d'interaction entre les particules. Cette dernière idée a été développée à travers un modèle théorique.

Développement du modèle

Mise en équation du modèle

Les modèles de type Eulerien sont très utilisés pour la modélisation du dépôt des particules de petite taille (voir parag. III.3.1.). Ces modèles sont basés sur la continuité à l'interface liquide-solide de l'équation de transport de matière (eq. III-43). Dans notre cas, l'équation de transport prend en compte les forces d'interactions particulières en plus des forces de convection et de diffusion. Les équations générales sont simplifiées en considérant (figure III-27) que :

- le problème est traité en une dimension : l'axe est orthogonal à la surface de la membrane.
- à proximité de l'interface la vitesse du perméat est constante et normale à la membrane (flux de perméation).

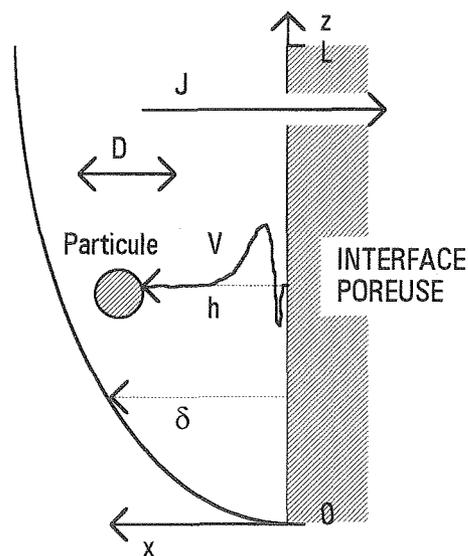


Fig. III-27 : Représentation schématique de la modélisation du dépôt d'un colloïde sur une membrane.

Les équations sont les suivantes :

$$\begin{aligned}
 & - \text{équation de continuité} && \nabla N = 0 \\
 & - \text{équation de transport} && N = Jc + D \frac{\partial c}{\partial x} + \frac{D}{kT} c \frac{\partial V}{\partial x}
 \end{aligned} \tag{III-43}$$

Ces équations sont résolues en prenant pour conditions limites :

$$\text{CL1} \quad x = \delta \quad c = c_0 \quad V = 0 \tag{III-44}$$

$$\text{CL2} \quad x = 0 \quad c = 0 \quad V = 0 \tag{III-45}$$

La première condition limite est basée sur le principe de la couche limite de concentration où se réalise la totalité du transfert de matière (voir Annexe A). La concentration à l'épaisseur de la couche est donc la concentration de la solution. Cette épaisseur étant grande devant la longueur des interactions de surface, on considère que l'énergie est nulle.

La deuxième condition est souvent utilisée lors des études théoriques de la cinétique de dépôt (modèle "perfect sink"). Elle considère l'interface comme un puits infini pour la matière. Elle s'applique à notre cas puisque on peut considérer que dès que la particule est sur le gâteau, elle constitue une nouvelle interface et disparaît pour le système liquide. Cet interface va donc se déplacer au fur et à mesure du colmatage. On fait aussi l'hypothèse d'une énergie potentielle d'interaction nulle à la paroi. Cette hypothèse revient à ne pas considérer de différence d'énergie entre l'état déposé et en solution à $x=0$.

La position de ce modèle, traitant le colmatage (état transitoire) d'une membrane en tenant compte des forces d'interactions, est présentée par rapport à ceux déjà existants sur le tableau III-2.

Résolution du modèle

La solution (détails de calcul en annexe B) des équations posées au dessus est la suivante :

$$N = \frac{D \cdot c_0 \cdot e^{\frac{J\delta}{D}}}{\int_0^{\delta} e^{\frac{V}{kT} + \frac{J}{D}x} \cdot dx} \tag{III-46}$$

$$c = c_0 \cdot e^{-\frac{V}{kT} - \frac{J}{D}(x-\delta)} \cdot \frac{\int_0^x e^{\frac{V}{kT} + \frac{J}{D}x} \cdot dx}{\int_0^{\delta} e^{\frac{V}{kT} + \frac{J}{D}x} \cdot dx} \tag{III-47}$$

L'équation III-46 donne la valeur du transfert de matière à l'interface et l'équation III-47 le profil de concentration en matière au voisinage de la membrane.

L'utilisation de l'équation III.-46 pour déterminer le flux de matière à la paroi est possible mais nécessite une intégration numérique compliquée par des variations de fonction brutales et locales. Cette équation peut être simplifiée et devenir beaucoup plus explicite moyennant l'hypothèse suivante :

$$\exists \delta_1 \ll \delta / \forall x / x > \delta_1 \quad V(x) = 0 \quad (\text{III-48})$$

Cette hypothèse signifie qu'au delà d'une certaine distance, δ_1 , les forces interactions sont négligeables par rapport aux autres forces. Cette distance, δ_1 , (50 nm au maximum) assimilable à une épaisseur de couche limite d'interaction, doit être, elle même, bien inférieure à l'épaisseur de la couche hydrodynamique (au minimum, vitesse maximum, de quelques micromètres).

L'équation simplifiée (voir développement en Annexe C) s'écrit alors :

$$Sh = \frac{1}{\frac{V_B}{\delta} e^{-Pe} + \frac{1}{Pe} (1 - e^{-Pe})} \quad (\text{III-49})$$

$$\text{avec} \quad Pe = \frac{J\delta}{D} \quad (\text{III-50})$$

$$Sh = \frac{N\delta}{Dc_0} \quad (\text{III-51})$$

$$V_B = \int_0^{\infty} (e^{\frac{V}{kT}} - 1) dx \quad (\text{III-52})$$

où Pe est le nombre de Peclet caractérisant le transfert dans la couche limite de concentration, Sh est le nombre représentant le transfert de matière, et V_B est un nombre de la dimension d'une longueur caractérisant la grandeur de la barrière de potentiel. Ce nombre V_B ne dépend que des interactions entre les particules et est positif lorsque les interactions sont répulsives et négatif lorsqu'elles sont attractives. L'équation III-49 décrit le fait que la résistance au transfert de matière de la solution à l'interface est la somme d'une résistance classique due à la perméation et à la diffusion $\frac{1}{Pe}(1 - e^{-Pe})$ et d'une résistance créée par les interactions $\frac{V_B}{\delta} e^{-Pe}$. Cette équation sera discutée dans un prochain paragraphe mais auparavant nous présentons le cas limite correspondant à un flux de perméation nul qui permet d'introduire un paramètre important, W_d .

Définition et étude du critère de stabilité

L'équation III-43 peut être écrite sans le terme de convection ($J=0$). Elle permet alors d'obtenir le flux de matière de la solution à la surface dû aux forces d'interactions et à la diffusion sans perméation.

$$N = \frac{D c_0}{\int_0^{\delta} e^{\frac{V}{kT}} dx} = \frac{D c_0}{\delta W_d} \quad (\text{III-53})$$

$$W_d = \frac{\int_0^{\delta} e^{\frac{V}{kT}} dx}{\delta} \quad (\text{III-54})$$

Le flux de matière qui se dépose à l'interface est le flux de matière apporté par diffusion, $\frac{Dc_0}{\delta}$, divisé par un terme tenant compte des interactions et de l'épaisseur de la couche

hydrodynamique, W_d . Ce terme est appelé stabilité par rapport au dépôt par analogie à W_c défini d'une façon identique par l'équation III-57 pour la coagulation. L'équation III-53 peut être simplifiée en appliquant l'hypothèse précédemment utilisée (eq. III-48) :

$$Sh = \frac{1}{1 + \frac{V_B}{\delta}} \quad \text{ou} \quad N = \frac{Dc_0}{\delta + V_B} \quad (\text{III-55})$$

La résistance au transfert de matière $1/Sh$ est la somme de la résistance par diffusion (1) et de la résistance due aux interactions (V_B/δ). On peut aussi considérer que la barrière de potentiel modifie l'épaisseur de la couche limite de concentration, $\delta' = \delta + V_B$. Une barrière de potentiel positive (répulsion) augmente l'épaisseur de la couche et donc réduit le transport de matière à l'interface et inversement avec les barrières de potentiel négatives (attraction). Ces simplifications permettent d'écrire le facteur de stabilité de la suspension vis à vis du dépôt, W_d , sous une forme où l'influence des interactions V_B et l'influence de l'hydrodynamique sont découplées :

$$W_d = 1 + \frac{V_B}{\delta} = 1 + \frac{\int_0^{\infty} (e^{\frac{V}{kT}} - 1) dx}{\delta} \quad (\text{III-56})$$

L'aggrégation de deux sphères a été étudiée par Verwey et Overbeek (1948) à partir de la même équation de transport par diffusion et interaction. La seule différence avec notre équation vient de la géométrie (voir eq. II-43 à II-48). Ils appellent alors le terme représentant le rapport entre le flux de matière apporté par diffusion et le flux de matière réel : critère de stabilité.

$$N = \frac{8 \pi a D n_0}{\int_{2a}^{\infty} e^{\frac{V}{kT}} \frac{dR}{R^2}} = \frac{16 \pi a D n_0}{W_c} \quad (\text{III-57})$$

$$W_c = 2a \int_{2a}^{\infty} e^{\frac{V}{kT}} \frac{dR}{R^2}$$

Ce critère de stabilité pour la coagulation peut être relié à la barrière de potentiel définie par l'équation III-52 (annexe D) :

$$W_c = 1 + \frac{V_B}{2a} \quad (\text{III-58})$$

On peut donc relier la stabilité vis à vis du dépôt et la stabilité vis à vis de la coagulation par la relation suivante :

$$\frac{W_d - 1}{W_c - 1} = \frac{2a}{\delta} \quad (\text{III-59})$$

En considérant une épaisseur de couche de concentration δ de 1 μm (valeur classique), pour une particule de 1 μm de diamètre (à peu près la taille de la montmorillonite), le critère de

stabilité, W_d , que nous avons défini est égal au critère de stabilité, W_c . Les instabilités par rapport au dépôt et la coagulation sont liées. Par contre, pour des solutés de taille plus petite (par exemple 10 nm environ pour le diamètre d'une protéine), la stabilité par rapport à la coagulation est 100 fois plus importante que la stabilité vis à vis du dépôt. Une solution protéique peut être stable en solution mais instable au dépôt (adsorption sans phénomène de coagulation).

Deux cas de figure peuvent apparaître selon la valeur du critère de stabilité. Ainsi, si $W_d \gg 1$ il n'y a pas de flux de particules vers l'interface ($N=0$): la solution est stable. Par contre si $W_d \ll 1$ il y a un flux de particules vers la membrane bien supérieur à celui qui serait obtenu par simple diffusion. La suspension est instable : il y a agrégation entre les particules et la membrane. Ce phénomène est assimilable à une adsorption de type physique. Le critère de stabilité (eq. III-56) dépend des interactions par l'intermédiaire de V_B (barrière de potentiel) et de l'épaisseur de la couche limite (Annexe A). Le tableau ci-dessous permet de voir l'influence des deux paramètres sur le critère de stabilité particule-interface.

$V_B > 0$	$V_B \uparrow$	$W_d \uparrow$
	$u \uparrow \quad \delta \downarrow$	$W_d \uparrow$
$V_B < 0$	$V_B \uparrow$	$W_d \uparrow$
	$u \uparrow \quad \delta \downarrow$	$W_d \downarrow$

On peut tirer quelques conclusions :

- plus la barrière de potentiel est grande plus la stabilité des particules vis-à-vis de l'interface est importante ; c'est à dire plus il sera difficile pour une particule de s'approcher de l'interface.
- l'influence de la vitesse est différente selon que ce soit l'attraction ($V_B < 0$) ou la répulsion ($V_B > 0$) qui prédomine. Si on est en attraction une augmentation de la vitesse tangentielle va provoquer une baisse de stabilité. Dans le cas d'une répulsion, une augmentation de vitesse va au contraire augmenter la stabilité (dépôt plus lent par rapport au transport par diffusion).

Le modèle au niveau de l'étude de dépôt sur une surface non poreuse (eq. III-53) aboutit à une solution comparable à celle de Ruckenstein et Prieve (1973) présentée par l'équation III-27. Par analogie entre les deux modèles (eq. III-27 et III-53), le paramètre V_B peut être comparé à la constante de vitesse K_T définie par ces auteurs :

$$\frac{V_B}{\delta} = \frac{D}{K_T \delta} = \frac{1}{Da} \quad (\text{III-60})$$

La stabilité W_d peut donc être reliée directement au nombre de Dämkohler, $W_d=1+Da$, construit à partir de la constante de la réaction de premier ordre représentant la réaction de capture d'une particule sur la surface. Une expression pour cette contante K_r est donnée par ces auteurs en fonction des interactions électrostatiques :

$$K_r = D \sqrt{\frac{-\left(\frac{d^2V}{dh^2}\right)_{h=h_m}}{2\pi kT}} f\left(\frac{h_m}{a}\right) \exp\left(-\frac{V_{h=h_m}}{kT}\right) \quad (\text{III-61})$$

où h_m représente la distance à la membrane pour laquelle le potentiel électrostatique est maximum. Par analogie, notre modèle donne pour cette constante :

$$K_r = \frac{D}{\int_0^\infty (e^{kT} - 1) dx} \quad (\text{III-62})$$

Il est intéressant de noter que la limite de l'équation de transfert III-49 du modèle est en bon accord avec la théorie de Ruckenstein et Prieve (1973) pour une convection négligeable. Ainsi nous pouvons relier notre principal paramètre, le critère de stabilité W_d au nombre de Dämkohler : une stabilité de la suspension importante correspond à une réaction de surface très lente.

Discussion du modèle

L'utilisation de l'équation III-49 permet de décrire l'évolution du transfert de matière (Sh) en fonction de l'écoulement (Pe) pour différentes valeurs de stabilité (W_d) :

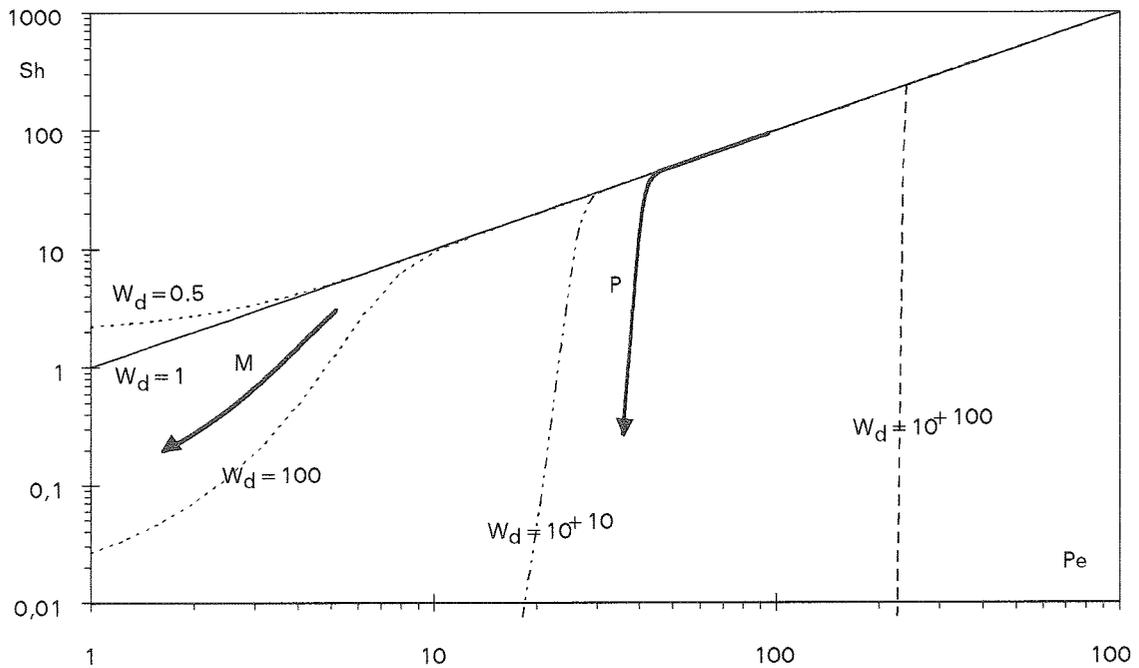


Fig. III-28 : Evolution du transfert de matière, Sh, en fonction du transfert de solvant, Pe, et des interactions, W_d .

Pour une faible diffusion et pour des barrières de potentiel négligeables ($V_B=0$ c'est à dire $W_d=1$), toute la matière amenée par convection se dépose ($Sh=Pe$: $N=Jc$ représentée par la droite sur la figure). Dans le cas d'attraction entre la particule et la surface ($V_B<0$ et $W_d<1$), le transfert de matière est supérieur au transfert de matière créé par la convection ($Sh>Pe$). Cette différence est due à une adsorption de type physique qui s'ajoute au transfert par convection. Il faut signaler que cette adsorption (eq. III-55) devient prépondérante quand le Pe diminue. Ce type d'interaction attractive ne peut être que transitoire en UF (interaction particule membrane avant la formation d'une première couche). Pour des interactions de type répulsives ($W_d>1$), le transfert de matière est toujours inférieur au transfert dû à la convection ($Sh<Pe$) : les interactions répulsives créent une résistance supplémentaire au transfert. Cette résistance diminue lorsque le Pe augmente et ainsi pour des Pe importants le transfert de matière est identique au transfert par convection. D'autre part on s'aperçoit que lorsque la stabilité est très grande la frontière entre le Sh nul et le Sh égal au Pe est très étroite. Il existe donc pour les barrières de potentiel importantes un Pe critique en dessous duquel il n'y a pas de dépôt et au dessus duquel le dépôt est de type frontal ($N=Jc$).

La valeur de ce Pe critique peut être quantifiée sur la figure III-29. Cette figure montre les courbes correspondant à une valeur constante du critère Sh/Pe en fonction du Pe et de W_d . Le critère, Sh/Pe , compris entre 0 et 1, représente un indice de colmatage : 0 correspondant à un dépôt nul et 1 à un dépôt de type frontal.

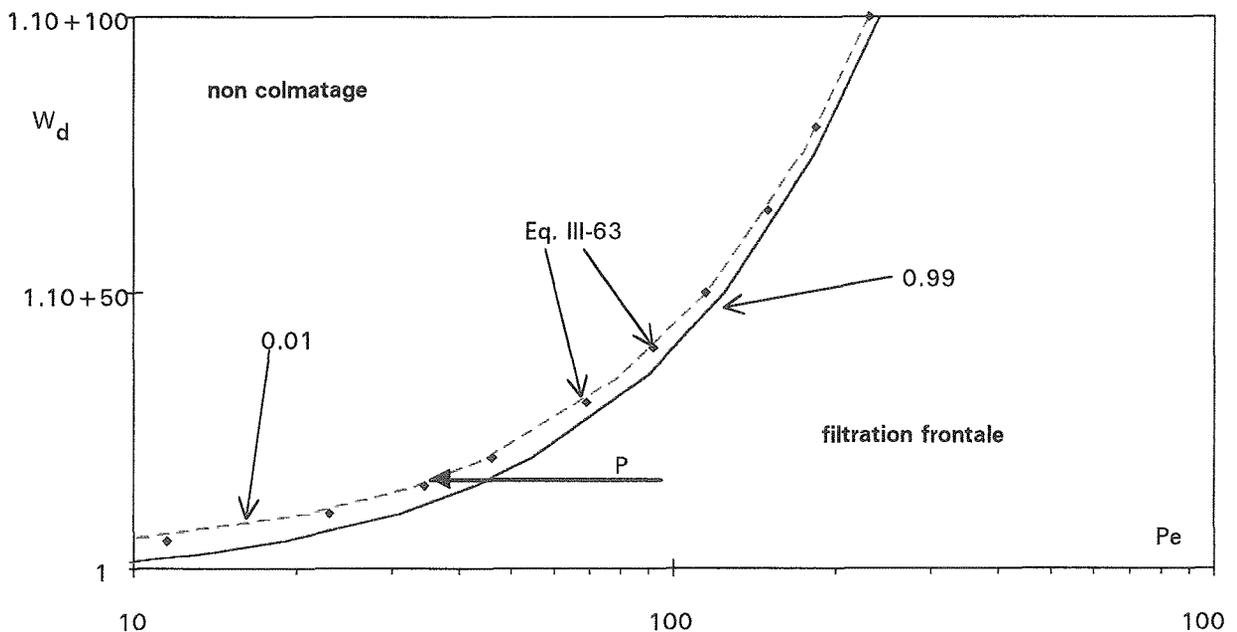


Fig. III-29 : Stabilité, W_d , en fonction du Pe pour différents indice de colmatage Sh/Pe . Les symboles représentent l'équation III-63.

La figure montre que la transition entre le régime de non colmatage ($Sh/Pe=0$) et le régime de dépôt par convection ($Sh/Pe=1$) est très rapide. La limite entre ces deux zones peut être décrite par la relation III-63 (voir adéquation sur la figure III-29) :

$$Pe_{crit} = \ln\left(\frac{V_B}{\delta}\right) \quad (III-63)$$

Ainsi, pour tout $Pe > Pe_{crit}$ le dépôt de particules est égal à celui qui serait amené par convection ($Sh=Pe$). Par contre, en dessous de cette valeur les particules ne se déposent pas : le flux de convection ne permet plus le passage de la barrière de potentiel. C'est en quelque sorte un colmatage de type tout ou rien. Cette dernière écriture permet d'expliquer le fait que pour des membranes de perméabilité différente, pour des pressions de filtration différentes ou des concentrations en matière différentes le flux limite d'ultrafiltration soit identique. En effet, cette approche du colmatage par un colloïde montre qu'il y a colmatage jusqu'à ce que le flux de filtration soit trop faible pour permettre à la matière de se déposer. Ce flux critique est fonction de la diffusivité des particules, de l'hydrodynamique et de la stabilité du colloïde en solution. La notion de flux critique a souvent été discutée. Cohen et Probstein récapitulent en 1986 les phénomènes pouvant expliquer un flux limite :

- diffusion brownienne (modèle du film)
- migration latérale
- diffusion induite par la contrainte

Les relations décrivant ces phénomènes sont portées dans le tableau III-3 et sont comparées numériquement pour une hydrodynamique donnée en fonction de la taille des particules sur la figure III-30.

Mécanisme	Expression du flux critique
Diffusion Brownienne	$\frac{D}{\delta} = \frac{1}{\delta} \frac{kT}{6\pi\mu a}$ (III-64)
Diffusion induite par la contrainte	$\frac{D_{si}}{\delta} = \frac{1}{\delta} \frac{0,2\alpha^2 U}{d_h}$ (III-65)
Migration latérale	$\frac{4\rho\alpha^3 U^2}{\mu d_h^2}$ (III-66)
Migration induite par les interactions	$\frac{D_B}{\delta} \cdot \ln\left(\frac{V_B}{\delta}\right)$ modèle présenté eq. III-63

Tab. III-3 : Les différents mécanismes pouvant expliquer un flux critique.

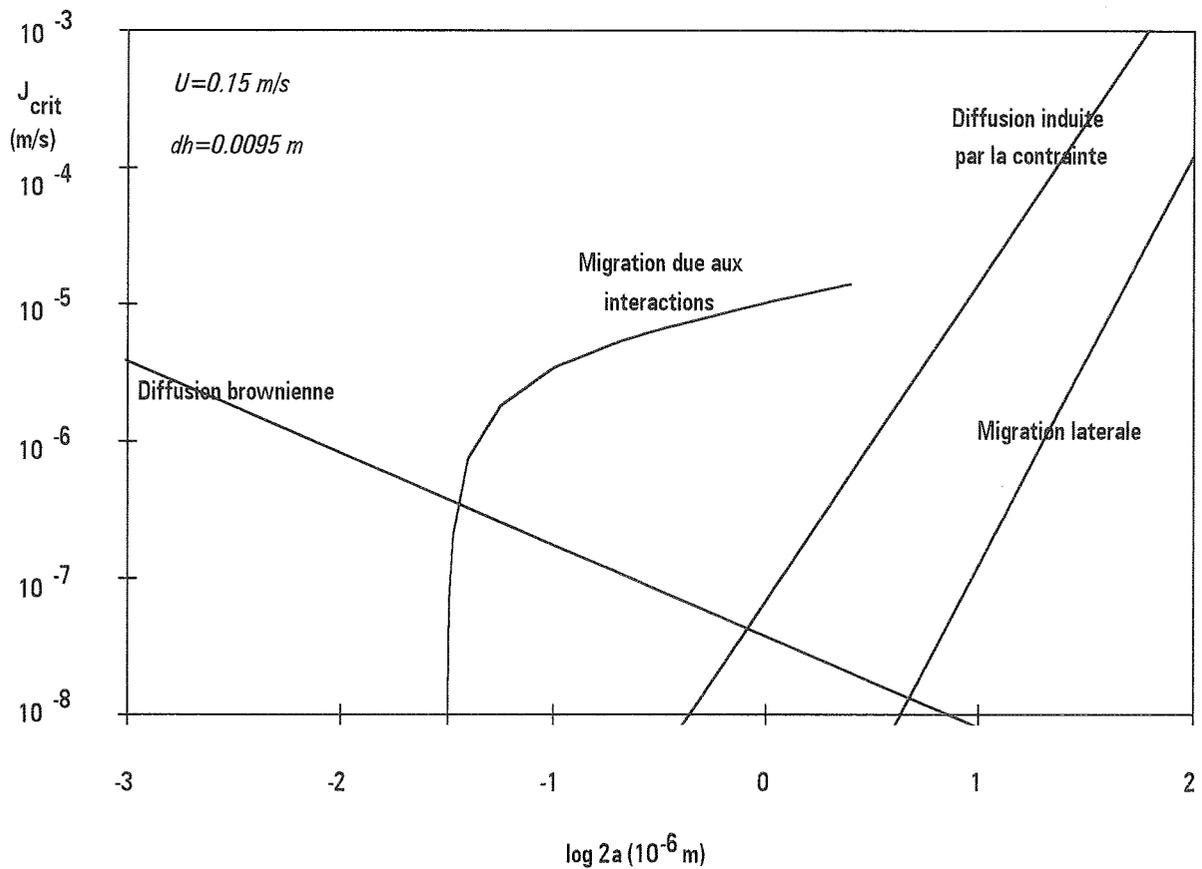


Fig. III-30 : Evolution du flux limite expliqué par différents mécanismes en fonction de la taille du soluté.

On voit que les interactions de surface peuvent expliquer des flux critiques plus importants que ceux prévus par les autres modèles dans la gamme de taille de $0,1 \mu\text{m}$ à $10 \mu\text{m}$. Le modèle peut donc apporter une explication au paradoxe du flux (voir Intro. parag. 3) qui exprime le fait que pour des particules colloïdales le flux observé expérimentalement est supérieur à celui prévu par les modèles. Par contre, pour les particules supérieures à $10 \mu\text{m}$ les mécanismes de type hydrodynamique semblent prépondérants et pour les solutés de taille inférieure à $0,1 \mu\text{m}$ la diffusion à elle seule permet d'expliquer le flux limite.

La figure III-29 peut aussi être tracée pour des Pe plus faibles correspondant donc à des solutés de taille plus petite (figure III-31). On voit que dans ce cas le tracé est plus compliqué. En effet pour des diffusions importantes, l'adsorption devient possible. Aussi, la figure est partagée en trois zones : adsorption, non dépôt et dépôt par convection avec une zone de transition importante entre ces trois régimes. Ainsi, en dessous de $W_d=100$ il n'y a plus de flux limite : le dépôt pour une surface non poreuse (adsorption eq. III-53) indépendante du Pe prend de plus en plus importance lorsque le Pe diminue.

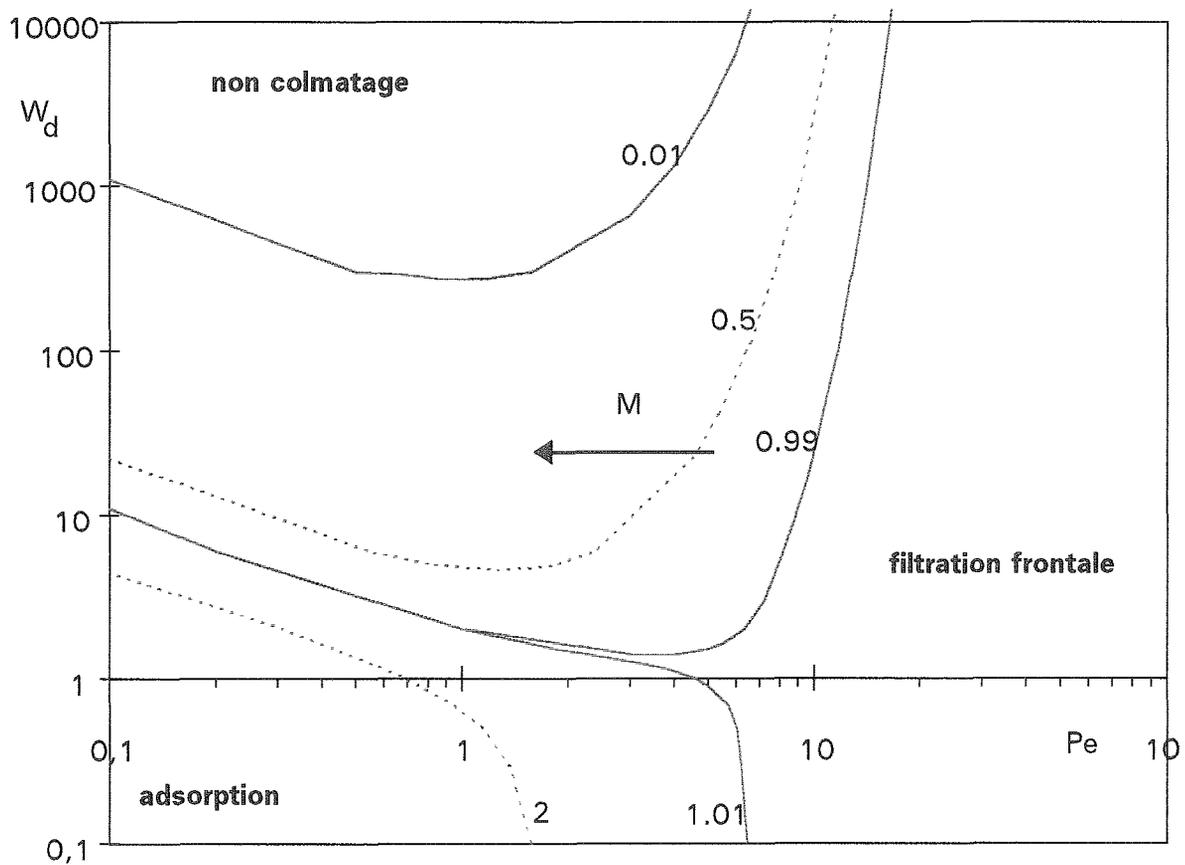


Fig. III-31 : Stabilité, W_d , en fonction du Pe pour différents indices de colmatage Sh/Pe .

Ce modèle semble permettre de considérer, en plus de l'influence des conditions hydrodynamiques et de la diffusion considérée classiquement, l'influence de la stabilité et donc des propriétés de la suspension colloïdale sur le colmatage. Toutefois, pour les petits solutés, il est limité par le fait qu'il ne tient pas compte de la pression osmotique et des interactions hydrophobes qui peuvent avoir une grande importance. De plus, une hypothèse de ce modèle est que les interactions entre les particules sont négligées. Aussi, l'influence de la concentration sur la cinétique de dépôt n'est pas intégrée directement au modèle et ne peut donc être prise en compte que dans des variations de stabilité ou de la diffusion.

III.3.3. Application du modèle aux résultats expérimentaux

Ce paragraphe va permettre d'expliquer les résultats expérimentaux sur la cinétique de formation du dépôt (parag. III.1.3.) à partir du modèle précédemment développé. Nous avons observé que la présence d'un sel dans une suspension d'argile provoque une diminution du flux d'écart à la filtration frontale jusqu'à une valeur nulle puis pour des concentrations en sel plus élevées l'apparition d'une adhésion entre les particules et les parois du circuit. La présentation simultanée du flux d'écart et de la constante d'adhésion (fig. III-32) montre bien l'enchaînement des deux phénomènes pour une teneur en sel correspondant à la concentration critique de coagulation c.c.c.

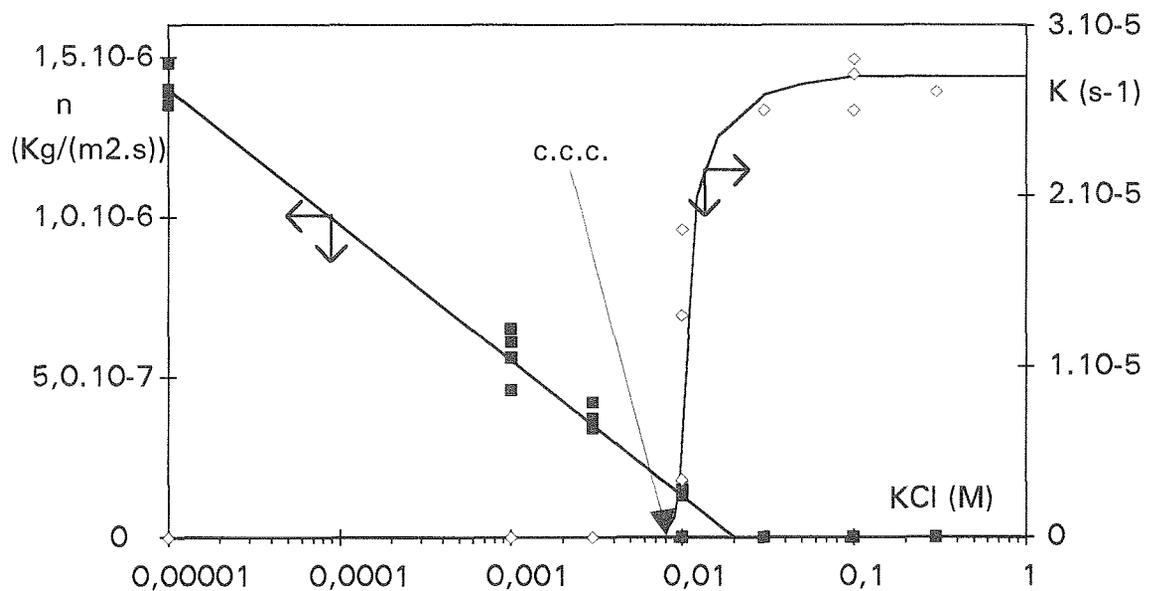


Fig. III-32 : Variation du flux d'écart, n , et de la constante d'adhésion, K , en fonction de la concentration en KCl (pression transmembranaire $\Delta P=100 \text{ kPa}$, débit de circulation $Q=0,25 \text{ m}^3/\text{hr}$, concentration en argile $c_0=0,3 \text{ g/l}$).

Dans un premier temps, l'augmentation de la force ionique provoque une baisse du flux de retour. Ainsi, à une force ionique proche de la c.c.c., toutes les particules amenées par convection forment le gâteau. Puis, dans le prolongement de ce phénomène, il y a ensuite une adhésion des particules à la paroi. L'étude expérimentale du dépôt de la montmorillonite en présence d'un sel nous a donc permis de relier deux phénomènes considérés habituellement comme totalement différents : limitation de dépôt et l'adhésion. Ces deux phénomènes peuvent être expliqués par le modèle développé ci-dessus qui tient compte des interactions de surface entre les particules.

La constante d'adhésion peut être calculée à partir du modèle. On utilise l'équation III-53 correspondant à la limite de la loi de transfert générale pour des flux de perméation nul c'est à dire pour les surfaces non poreuses. Cette équation s'écrit comme une réaction d'ordre un (eq. III-3) dont la constante est :

$$K = \frac{S}{Vol} \frac{D}{\delta W_d} \quad (\text{III-68})$$

Les calculs, en estimant sommairement la surface de la boucle d'ultrafiltration à 1 m^2 et en considérant que la surface de la boucle a le même potentiel zêta que la montmorillonite (W_d calculé pour des interactions particule-particule d'après fig. II-15 et eq. III-56), sont comparés aux résultats expérimentaux. Ces hypothèses malgré leur importance permettent de voir que les calculs peuvent expliquer qualitativement l'apparition du mécanisme d'adhésion.

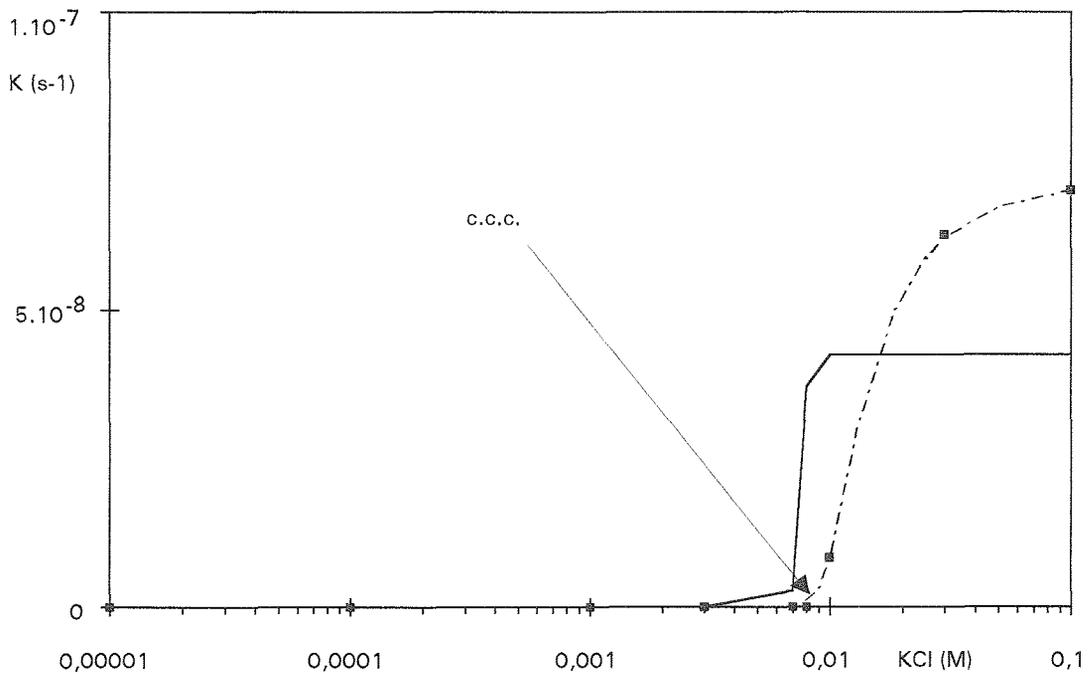


Fig. III-33 : Variation de la constante d'adhésion, K , en fonction de la concentration en KCl. Comparaison des valeurs expérimentales (symboles) et des valeurs calculées (lignes).

D'autre part, le flux d'écart à la filtration frontale, n , expérimental peut être relié à un flux limite en considérant que $n = j_{lim} \cdot c$ (eq. III-39). On peut donc comparer les valeurs de flux limite déterminées par l'expérience avec les valeurs prédites par la relation III-63. Pour cela, le flux critique qui est fonction de δ et donc de la distance sur la fibre est intégré sur la longueur de la fibre (Annexe E) :

$$\overline{J_{crit}} = \frac{3D}{2\delta_L} \left(\ln\left(\frac{V_B}{\delta_L}\right) + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{III-63})$$

où δ_L correspond à l'épaisseur de couche limite massique pour $y=L$. Les calculs sont en accord qualitatif avec les expériences (fig. III-34). La diminution du flux d'écart avec la concentration en sel s'explique donc par la baisse des répulsions électrostatiques qui favorise le dépôt.

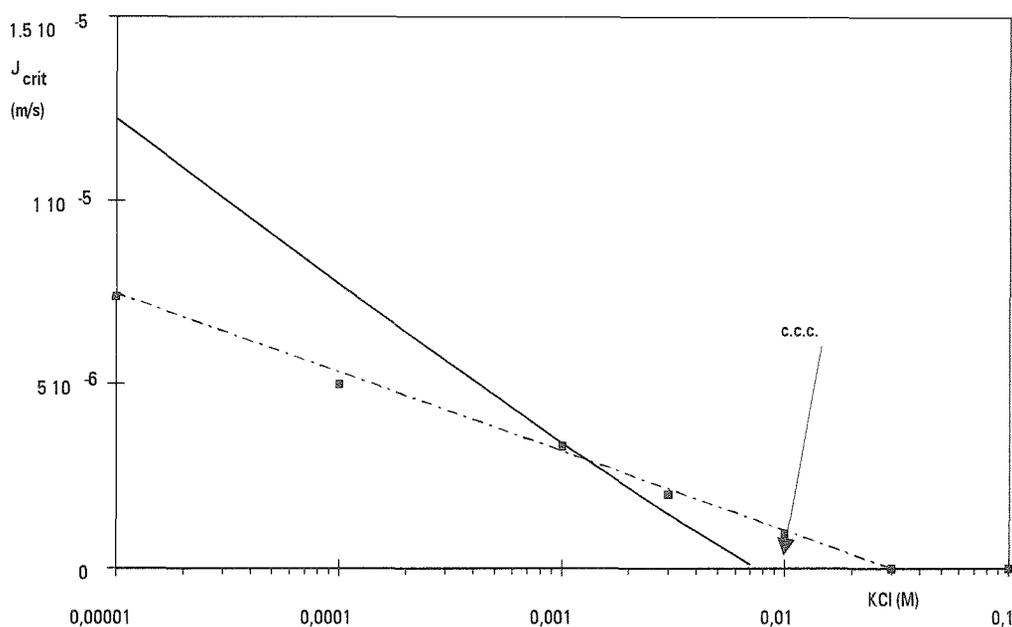


Fig. III-34 : Variation du flux de retour, n , en fonction de la concentration en KCl. Comparaison valeurs expérimentales (symboles) et valeurs calculées (lignes).

La montmorillonite étant un colloïde polydisperse en taille et certainement en charge de surface, nous ne pouvons pas espérer un accord quantitatif entre les expériences et le modèle. Mais le modèle permet d'expliquer à partir de considérations totalement théoriques toutes les observations expérimentales de cinétique de dépôt de la montmorillonite en présence de KCl.

III.3.4. Conclusion

Cette étude montre que la cinétique de dépôt d'un colloïde est régie par les interactions entre les particules et donc par la présence d'un sel.

Au niveau expérimental, nous avons vu que l'addition d'un électrolyte modifie la nature du dépôt et la valeur des paramètres le décrivant. A force ionique très faible, toute la matière amenée par convection ne se dépose pas. Il existe un flux d'écart à la filtration frontale. En augmentant la force ionique, on assiste à une diminution du flux d'écart. Ainsi pour une certaine concentration en sel, correspondant à peu près à la concentration critique de coagulation, c.c.c., ce flux d'écart est nul : toute la matière apportée par convection se dépose, la vitesse tangentielle est inefficace. Au delà de cette concentration, on assiste à un nouveau phénomène : une disparition de matière lors d'une circulation sans perméation. Cette disparition peut s'expliquer par une adhésion des particules au circuit. La présence

d'électrolytes lors de l'ultrafiltration de colloïde permet de travailler sur des phénomènes habituellement considérés comme très différents : "l'érosion et l'adhésion".

Au niveau théorique, un modèle de dépôt de particule colloïdale sur une surface poreuse en présence d'un balayage tangentiel a été développé. Ce modèle tient compte du transport de la matière au voisinage du dépôt par convection, par diffusion et par migration induite par le gradient de potentiel dû aux interactions. Une équation de transfert de matière générale (eq. III-59) permet d'exprimer le flux de matière en fonction du flux de perméation et de la stabilité de la particule par rapport au dépôt. Le flux d'écart à la filtration frontale est expliqué par l'existence d'un Pe limite en dessous duquel il est impossible à la matière de se déposer : le flux de perméation n'est plus suffisant pour vaincre la répulsion électrostatique entre les particules. Une expression analytique de ce flux est donnée par l'équation III-63.

Ce modèle a permis d'expliquer théoriquement les variations de cinétique de dépôt observées expérimentalement. La diminution de l'écart à la filtration frontale lorsque la force ionique augmente s'explique ainsi par la diminution de la répulsion électrostatique entre deux particules. En effet, lorsque les répulsions entre les particules sont importantes, le flux critique est plus élevé et donc le flux de retour plus important. L'apparition de l'adhésion s'explique ensuite par le fait qu'au delà de la c.c.c. les interactions attractives sont supérieures aux forces de répulsion. Ce modèle permet de quantifier l'influence de la géométrie du module, de l'hydrodynamique, des conditions opératoires et des propriétés de la suspension colloïdale sur le colmatage de la membrane au chapitre suivant.

III.4. SIMULATION DU COLMATAGE

L'équation de transfert de matière, développée dans le chapitre précédent, peut être couplée à une loi de filtration et un bilan matière sur le procédé de façon à simuler le régime transitoire de l'ultrafiltration d'une solution colloïdale. Dans un premier paragraphe, les équations et leurs paramètres puis la procédure de calcul sont décrits précisément. Ensuite, la sensibilité du modèle aux différents paramètres est étudiée et les simulations sont comparées à des résultats expérimentaux.

III.4.1. Le modèle

Les équations

Pour rappel, les nombres adimensionnels intervenant dans ces équations sont les suivants :

Nombre	Signification
$Sh = \frac{N\delta}{Dc_0}$	transport de matière total / transport de matière par diffusion dans le film
$Pe = \frac{J\delta}{D}$	transport par convection / transport par diffusion dans le film
$V_B = \int_0^{\infty} (e^{\frac{V}{kT}} - 1) dx$	nombre caractérisant la barrière de potentiel due aux interactions, V, entre particules (eq. III-52)
$Re = \frac{\rho v d_h}{\mu}$	force de convection / force visqueuse
$Sc = \frac{\mu}{\rho D}$	force visqueuse / diffusion
$Sh_{cl} = \frac{k d_h}{D} = \frac{d_h}{\delta}$	transport de matière par diffusion dans le film / transport de matière par diffusion dans le tube

Tab. III-4 : Principaux nombres adimensionnels utilisés dans le modèle.

Loi de transfert de matière :

La cinétique de dépôt qui détermine la quantité de matière déposée au cours du temps est calculée par l'équation de transfert de matière III-70. Cette équation est basée sur l'étude du transport d'un colloïde dans la direction perpendiculaire à la paroi en considérant l'interaction entre le colloïde et la surface, la force de perméation et la diffusion.

$$Sh = \frac{1}{\frac{V_B}{\delta} e^{-Pe} + \frac{1}{Pe} (1 - e^{-Pe})} \quad (\text{III-70})$$

Loi de filtration sur gâteau :

La masse déposée réduit la perméabilité du système membrane+couche déposée. La variation de perméabilité est calculée en considérant que la masse déposée forme une résistance additionnelle à celle de la membrane (dépôt en surface) qui est proportionnelle à la quantité déposée. La loi de filtration sur gâteau (eq. III-1) peut être écrite sous forme adimensionnelle en introduisant un temps représentant le temps au bout duquel le flux est divisé par $\sqrt{2}$ en filtration frontale ($Sh=Pe$) :

$$Pe = \frac{Pe_0}{1 + \frac{1}{2 \cdot t \frac{\sqrt{2}}{2}} \int_0^t Sh \cdot dt} \quad t \frac{\sqrt{2}}{2} = \frac{\Delta P}{2 \cdot \alpha \cdot c_0 \cdot J_0^2} \quad (\text{III-71})$$

Epaisseur de couche limite

Les équations précédentes sont écrites pour une épaisseur de couche limite de transfert de matière donnée. Nous utiliserons la relation suivante (Annexe A) :

$$Sh_{cl} = 0,67 * 1,86(\text{Re} \cdot Sc \cdot \frac{d_h}{z})^{0,33} \quad (\text{III-72})$$

Bilan matière sur le procédé

Quand le perméat est recyclé dans le rétentat, le bilan matière sur le procédé s'écrit :

$$c(t) = c(t=0) - \frac{S}{V_u} \int_0^t N dt \quad (\text{III-73})$$

La simulation est basée sur le calcul du transfert de matière par l'équation III-70 développée au chapitre III.3. combiné au calcul du transfert de solvant à partir d'une loi de filtration sur gâteau. Ces calculs sont effectués pour une épaisseur de couche limite donnée (c'est à dire un point sur la membrane) et pour un flux de perméation donné (un moment donné). Le programme de simulation comporte donc des itérations sur la longueur de la

membrane puis sur le temps. Ces équations sont couplées à un bilan de matière sur l'ensemble du procédé permettant de calculer la variation de concentration en solution.

Le flux critique

Pour des interactions répulsives importantes (V_B élevé), l'équation de transfert permet d'introduire un Peclet critique en dessus duquel la filtration est de type frontale ($N=Jc$ où $Sh=Pe$) et en dessous duquel il n'y a pas dépôt ($N=Sh=0$) :

$$Pe_{crit} = \ln\left(\frac{V_B}{\delta}\right) \quad (\text{III-74})$$

Ce flux critique est fonction de l'épaisseur de couche limite δ et donc varie le long de la fibre, y . Ce flux peut être intégré sur la longueur de la fibre de façon à donner le flux critique de la fibre entière (Annexe E) :

$$\overline{J_{crit}} = \frac{3}{2} \frac{D}{\delta_L} \left(\ln\left(\frac{V_B}{\delta_L}\right) + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{III-75})$$

Paramètres nécessaires à la simulation

Les paramètres du modèle de colmatage sont les suivants :

- données sur le module et la membrane d'ultrafiltration :

longueur des fibres, L

diamètre hydraulique du module, d_h

section hydraulique du module, S_m

volume total de l'unité d'UF, Vol

surface membranaire, S

résistance hydraulique de la membrane, R_m

- données sur la suspension ultrafiltrée :

coefficient de diffusion, D

stabilité de la suspension, V_B

viscosité, μ

masse volumique, ρ

résistance spécifique du gâteau, α

- conditions opératoires :

différence de pression, ΔP

débit tangentiel, Q ou vitesse moyenne tangentielle, U

concentration initiale de la matière en suspension, c_0

Les tableaux III-5 et III-6 présentent les valeurs des paramètres ayant été utilisées pour les simulations du paragraphe suivant :

	Propriétés de la suspension				
	a nm	D(a) m ² /s	I M	charge	V _B
Bentonite	350	6,3.10 ⁻¹³	10 ⁻⁵ -10 ⁻¹	40 mV	fig. II-15
Proteine (BSA)	3,6	6.10 ⁻¹¹	0,003	q _e =6,8	(s)
Hydroxide de fer	100-500		0,001	50 mV	(w)
Latex	12,1	1,9.10 ⁻¹⁰	0,001	4-32 mV	(s)

Tab. III-5 : Différents jeux de données pour les solutés utilisés pour les simulations
a : loi de Stokes Einstein
w : calcul avec eq. II-28 Wiese et Healy (1970)
s : calcul avec eq. II-29 Stiger et Hill (1959)

	Module et membrane						Conditions opératoires			
	L (m)	dh (m)	Sh (m ²)	V0 (m ³)	S (m)	Rm	ΔP (Pa)	Q(m ³ /h)	U (m/s)	c ₀
Peau externe Gourgues (1991) et notre étude	0,3	1,77.10 ⁻²	7,8.10 ⁻⁴	5.10 ⁻³	2,31.10 ⁻²	2.10 ⁺⁹	1.10 ⁺⁵	0,25 0,1 0,03		0,3
Peau interne De Balmann 1986	0,22	0,98.10 ⁻³	7,54.10 ⁻⁷	-	6,77.10 ⁻⁴	1,67.10 ⁺⁹	1,5.10 ⁺⁵		0,16 0,8 0,6	1
Cohen (1986)	0,3	0,95.10 ⁻²	-	-	-	-	-		0,15	-
McDonogh (1989)	0,065	3,22.10 ⁻⁴	-	-	-	-	-		0,06	-

Tab. III-6 : Différents jeux de données sur les modules de filtration utilisés pour les simulations.

III.4.2. Résultats de simulation

Les résultats de simulation sont présentés à travers trois paragraphes et comparés, pour la plupart, à nos manipulations ou à des résultats obtenus par d'autres auteurs :

- un premier paragraphe, détaillant la simulation du colmatage d'une fibre par le modèle, permet d'introduire les grandes lignes du modèle.
- une deuxième partie présente l'influence des propriétés de la solution à travers la taille des particules, les forces d'interactions de surface et la concentration de la solution sur le colmatage et des comparaisons avec des résultats expérimentaux.
- un dernier paragraphe valide le modèle par rapport à l'influence sur le colmatage des conditions opératoires comme la pression, la vitesse tangentielle et la géométrie du module (peau interne et peau externe).

Détails du colmatage d'une fibre

A titre d'exemple, le colmatage d'une fibre a été simulé pour les données correspondant à un module peau externe tel que présenté dans le chapitre I et pour une solution de bentonite sans ajout de sel (propriétés dans tab. III-6). L'évolution du flux de perméation de la fibre et la variation de la masse déposée au cours du temps sont présentés sur les figures III-36 et III-37 et sont comparées à celles résultant d'une filtration de type frontal ($Sh=Pe$).

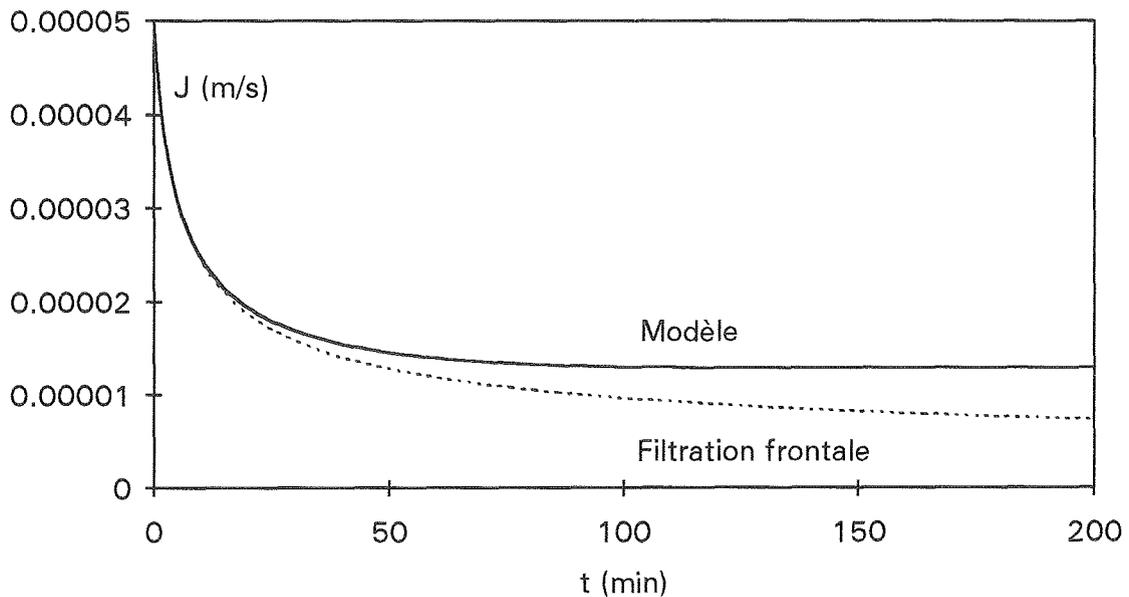


Fig. III-36 : Evolution du flux de perméation au cours du temps avec le modèle et une loi de filtration de type frontal.

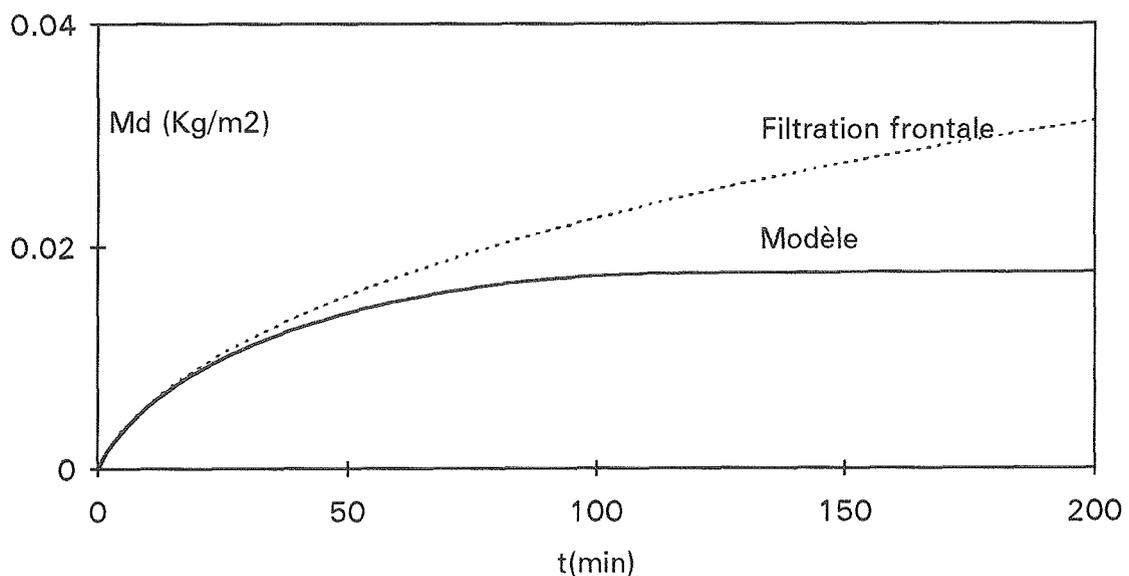


Fig. III-37 : Evolution de la masse déposée au cours du temps avec le modèle et une loi de filtration de type frontal.

On voit sur ces figures que la présence d'interactions répulsives entre le gâteau et la particule peut expliquer un écart avec la filtration frontale et l'existence d'un flux limite de perméation. Le flux d'écart à la filtration frontale n (eq. III-36) calculé à partir des données simulées est présenté sur le graphe III-38.

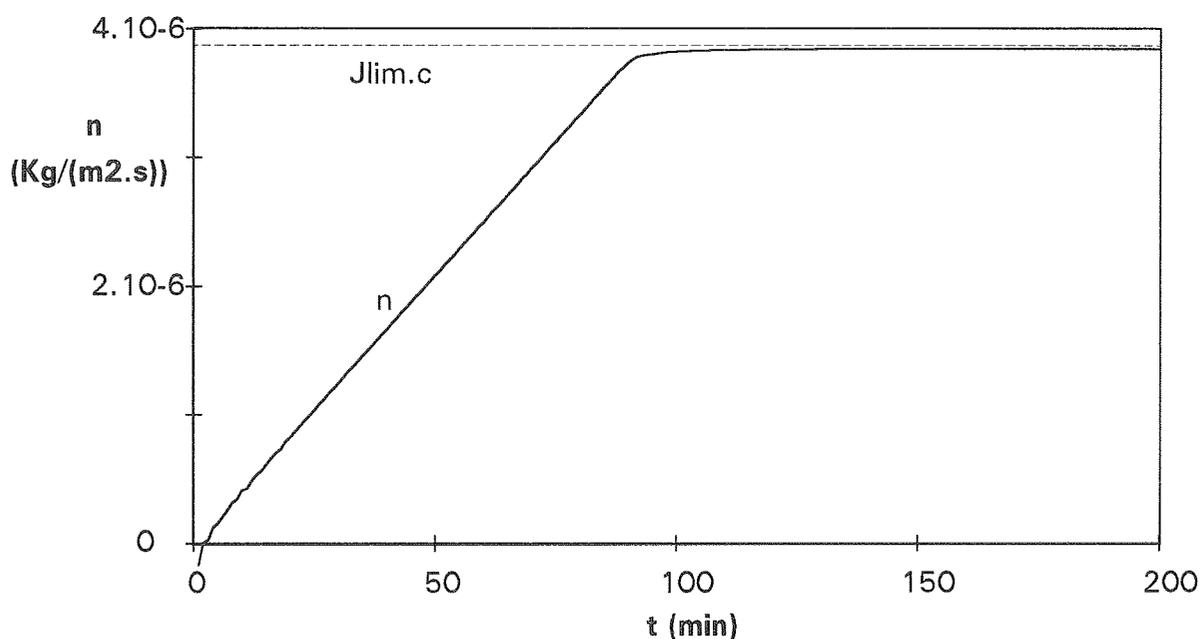


Fig. III-38 : Evolution du flux de retour au cours du temps calculée à partir des résultats de simulation.

Le flux d'écart à la filtration frontale, n , augmente en début de filtration pour atteindre une valeur stationnaire. Un tel comportement a été observé lors du calcul de n à partir des données expérimentales (fig. III-13). Ainsi, le fait que nous ayons utilisé le concept de flux d'écart à la filtration frontale pour analyser les résultats expérimentaux n'est pas en contradiction avec le modèle.

L'évolution de la masse déposée en fonction de la longueur sur la fibre est présentée sur la figure III-39 pour plusieurs temps de filtration. La masse déposée augmente de façon différente sur toute la longueur de la fibre. Elle atteint ainsi plus rapidement sa valeur stationnaire à l'entrée de la fibre c'est à dire pour les épaisseurs de couche limite faible. On remarque que à tout moment la fibre peut être partagée en deux zones : une zone partant de l'entrée du module où la masse déposée n'augmente plus (dépôt nul) et une zone où la masse déposée se dépose de façon uniforme (filtration frontale). C'est donc quand la limite entre ces deux zones est égale à la longueur totale de la fibre que le flux stationnaire est atteint.

Ce comportement est dû au fait que le colmatage est entièrement lié au flux de solvant. En effet, pour des barrières de potentiel élevées l'équation de transfert III-59 fait apparaître un

flux critique (eq. III-63) en dessous duquel le dépôt n'est plus possible et en dessus duquel le colmatage est de type frontal. En observant l'évolution du flux de perméation le long de la fibre on voit sur la fig. III-40 que le flux de perméation diminue en suivant une loi de filtration frontale (et donc de façon homogène) jusqu'à atteindre le flux critique pour lequel le dépôt devient impossible.

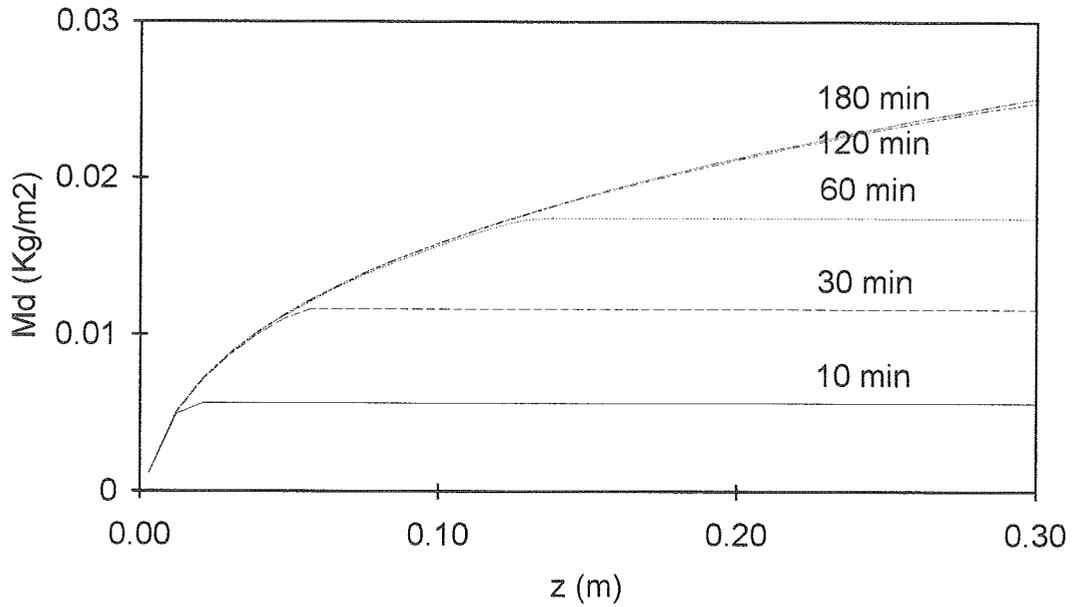


Fig. III-39 : Evolution de la masse déposée le long de la fibre après plusieurs temps de filtration

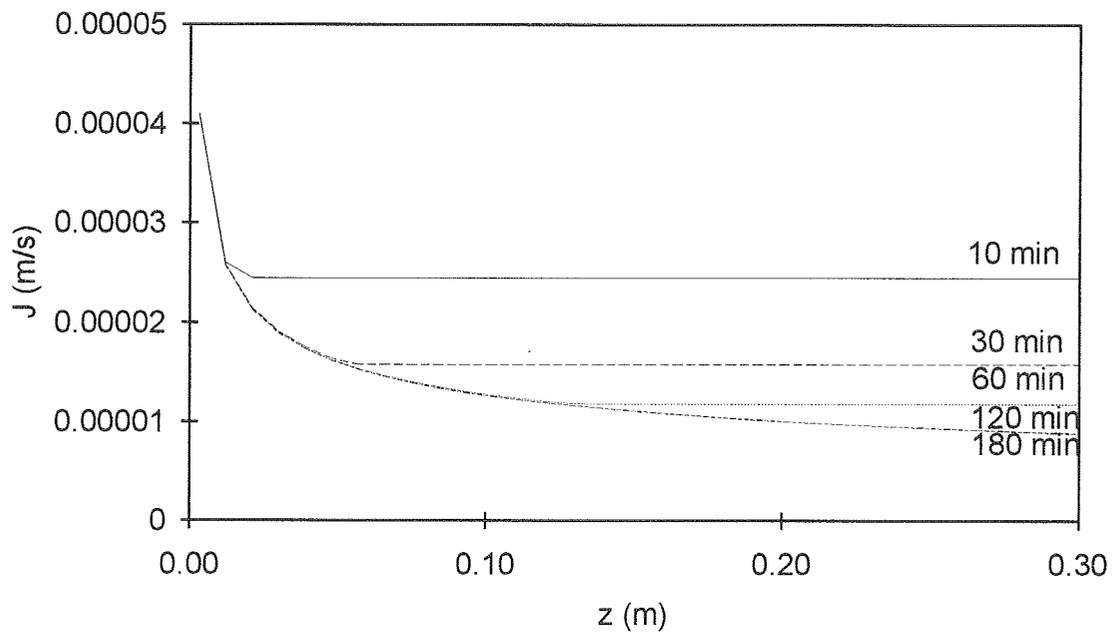


Fig. III-40 : Evolution du flux de perméation le long de la fibre après plusieurs temps de filtration

L'utilisation de modèles comportant un flux critique de solvant conduit généralement à un modèle de colmatage de type "tout ou rien" dont les caractéristiques générales sont détaillées ci-dessus. Romero et Davis (1991) ont ainsi présenté un modèle de ce type à partir de la théorie de la diffusion hydrodynamique et l'ont appliqué à la microfiltration tangentielle. Un modèle similaire a aussi déjà été développé par Gourgues (1992) en partant d'une relation déterminée à partir de données expérimentales de filtration d'une bentonite sans ajout de sel :

$$J_{crit} = 0,25.U(c_0^{-0,5}) \quad \text{(III-76)}$$

Un tel comportement a aussi été mis en évidence par Fordham et Lavda (1992). Le modèle présenté ici va permettre de donner une base théorique à ce type de modélisation par l'intermédiaire de l'effet des interactions entre les colloïdes sur le colmatage.

Influence des propriétés de la solution

Influence de la taille du soluté

Cas d'osmose inverse de particules d'hydroxyde de fer

Cohen et Probstein (1986) ont étudié l'osmose inverse de particule d'hydroxyde de fer de taille comprise entre 0,1 et 0,5 μm (données tab. III-5). Cette étude a montré l'existence d'un flux limite que les théories actuelles sous-estiment ("paradoxe du flux", Green et Belfort 1986). Le calcul du flux critique en utilisant le modèle ci-dessus permet d'expliquer ce flux limite quasiment indépendant de la taille dans la gamme utilisée. La figure III-41 présente le flux limite en fonction de la taille pour les hydroxydes ferriques et le compare aux valeurs obtenues avec les modèles expliquant un flux limite (voir paragraphe III.3.1.). Il semble qu'un flux limite induit par les interactions répulsives entre les particules puisse expliquer ce flux limite plus élevé que prévu par les autres modèles pour ce type de particules.

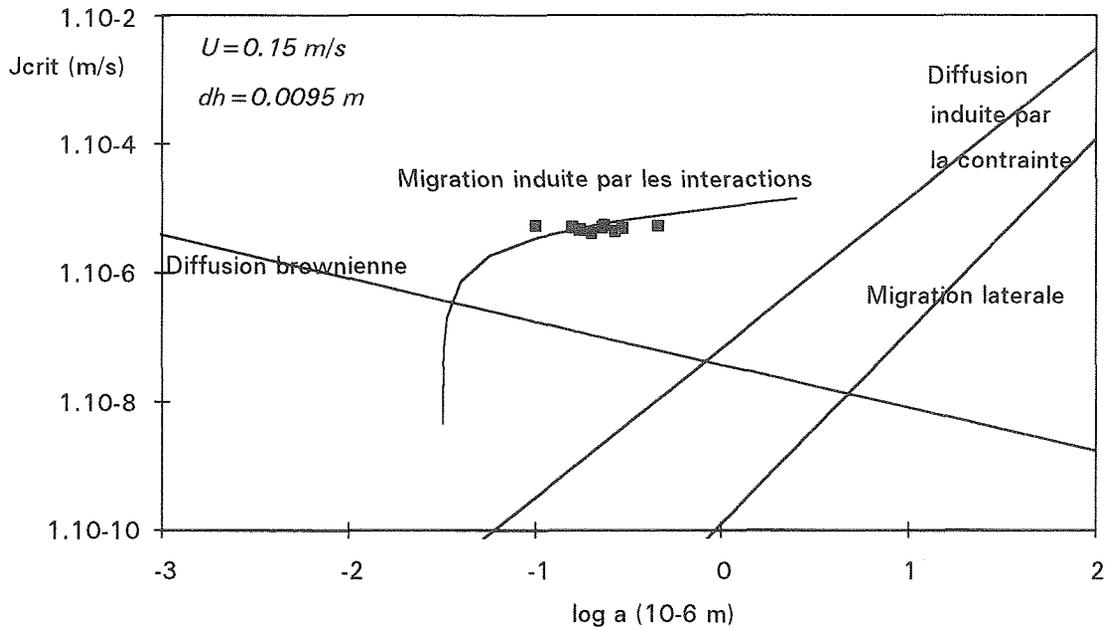


Fig. III-41 : Flux critique expliqué par différents mécanismes (tab. III-3) en fonction du rayon du soluté. Les carrés noirs représentent le flux obtenu par Cohen et Probstein (1986) lors de l'osmose inverse d'hydroxyde de fer. Le flux critique dû aux interactions (eq. II-63) est calculé par les équations II-28 et II-34 en considérant $I=0,001 \text{ M}$, $A=10^{-20} \text{ J}$ et le potentiel zéta=50 mV.

Différences de comportement lors d'UF de protéines et de particules

La dimension des particules peut avoir des conséquences plus importantes sur la filtration en considérant une gamme de taille plus large. On peut ainsi comparer la différence de filtrabilité entre la bentonite et une protéine à l'aide du modèle. Les données pour ces deux solutés bien différents sont portées dans le tableau III-7.

	a (nm)	D(a)	$\delta(b)$	$V_B(c)$	Pe	V_B/δ
"Particule" bentonite	350	$6,3 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{+10}$	200	$1 \cdot 10^{+16}$
"Molécule" BSA	3,6	$6 \cdot 10^{-11}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	10	20

Tab. III-7 : Calcul des principaux nombres adimensionnels utilisés pour deux colloïdes différents : une argile et une protéine.

(a) Calcul de la diffusion par la loi de Stokes Einstein.

(b) Calcul de l'épaisseur hydrodynamique par l'équation de Lévêque (Annexe A) avec $Re=800$, $\mu/\rho=10^{-6}$ $d_h=5 \cdot 10^{-4}$ et $L=0,3 \text{ m}$.

(c) Calcul de la barrière de potentiel avec interaction de Van Der Waals non retardée et interaction de double couche à charge constante (eq.II-28).

La protéine, par sa petite taille, a un coefficient de diffusion plus grand et est donc caractérisée par un Pe plus petit. De plus, la taille joue un rôle sur l'énergie de répulsion entre les particules qui est généralement plus faible pour les particules de petites tailles. Une telle différence entre les deux solutés conduit à des évolutions du flux de perméation telles que présentées dans la figure III-42. La variation du flux d'écart à la filtration frontale n qui résulte de ces simulations est porté dans la figure III-43.

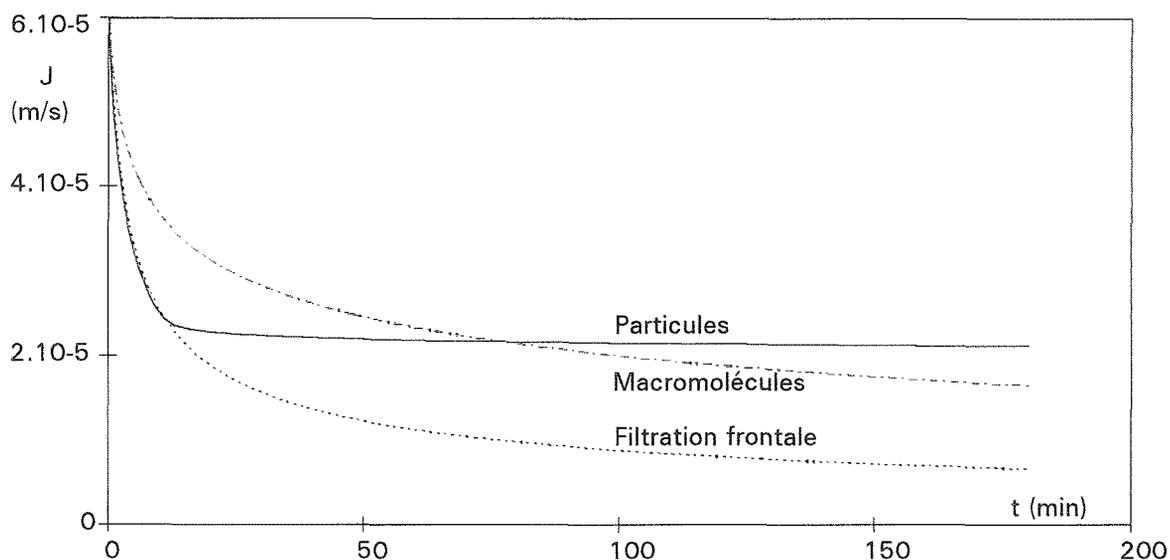


Fig. III-42 : Simulation de colmatage par une particule et une macromolécule (données dans le tableau III-7). Comparaison avec une filtration de type frontale.

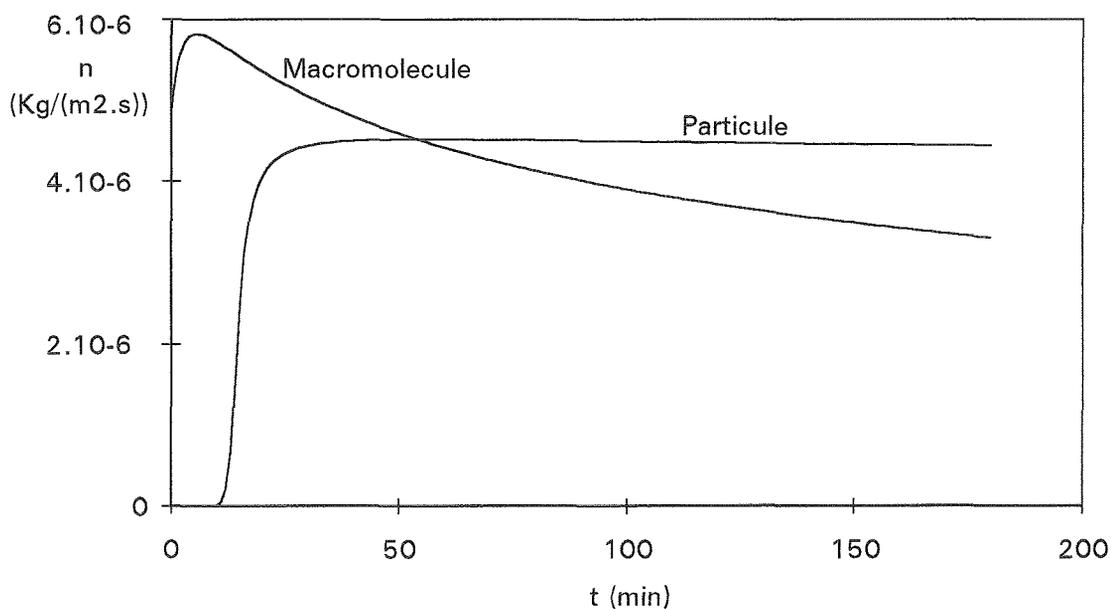


Fig. III-43 : Variation du flux d'écart à la filtration frontale, n , au cours du temps résultant des simulations présentées dans la figure III-42.

La différence de comportement peut s'expliquer à l'aide des figures présentées dans le paragraphe III.3. Les filtrations (variation de Sh et Pe) sont représentées par des courbes "chemins de colmatage" dans les figures III-28, 29 et 31.

Dans le cas de particules de grandes tailles, "P", le flux atteint rapidement un flux stationnaire (fig. III-42). En effet, dans la figure III-28, on remarque que la filtration suit la droite de colmatage par convection $Sh=Pe$ en début de filtration puis s'en écarte rapidement (Sh/Pe diminue brusquement). Le chemin de colmatage devient vertical ce qui caractérise, dans ce type de graphe, un flux de perméation constant (Pe constant). Dans la figure III-29, l'ultrafiltration est caractérisée par une horizontale (stabilité de la suspension constante) allant de droite à gauche (Pe diminuant). On voit dans le graphe que le point de fonctionnement de l'ultrafiltration est parti d'une zone de colmatage de type frontal et a atteint la zone de non-colmatage : le flux d'écart à la filtration frontale est constant (fig. III-43).

Dans le cas protéine "M", il n'y a pas de flux limite de perméation (fig. III-42). La simulation montre une diminution lente mais constante du flux au cours de la filtration. De tels résultats sont couramment observés expérimentalement en ultrafiltration et microfiltration de solutions de protéine (Aimar et coll. 1986). Contrairement au cas de grosses particules chargées, le rapport Sh/Pe ne chute pas brusquement et reste toujours à une valeur non négligeable (voir chemins de colmatage "M" sur le graphe III-28). Ceci est dû au fait que l'ultrafiltration rentre dans une zone (voir graphe III-31) où le colmatage par adsorption n'est pas négligeable. Ce colmatage par adsorption représenté par l'équation III-55 est indépendant de la convection et donc provoque un colmatage constant équivalent à une baisse du flux d'écart à la filtration frontale (fig. III-43).

Influence de la force ionique de la suspension

UF de bentonite sur fibres creuses à peau externe

La force ionique du milieu de la suspension joue un rôle sur l'importance des interactions électrostatiques et donc sur la stabilité de la suspension. Ainsi, le logarithme de la stabilité décroît linéairement avec la concentration en sel (fig. II-15). A partir de ces données, l'influence d'un sel sur la filtration de bentonite est simulé par une diminution de flux, telle que représenté sur la figure III-45 pour la géométrie des fibres creuses à peau externe. Les grandes valeurs de stabilité entraînent une valeur de flux stationnaire élevée qui diminue lorsque la force ionique augmente. Pour des concentrations en sels proches de la c.c.c. (10^{-2} M en KCl) où la stabilité est très faible la filtration est de type frontale.

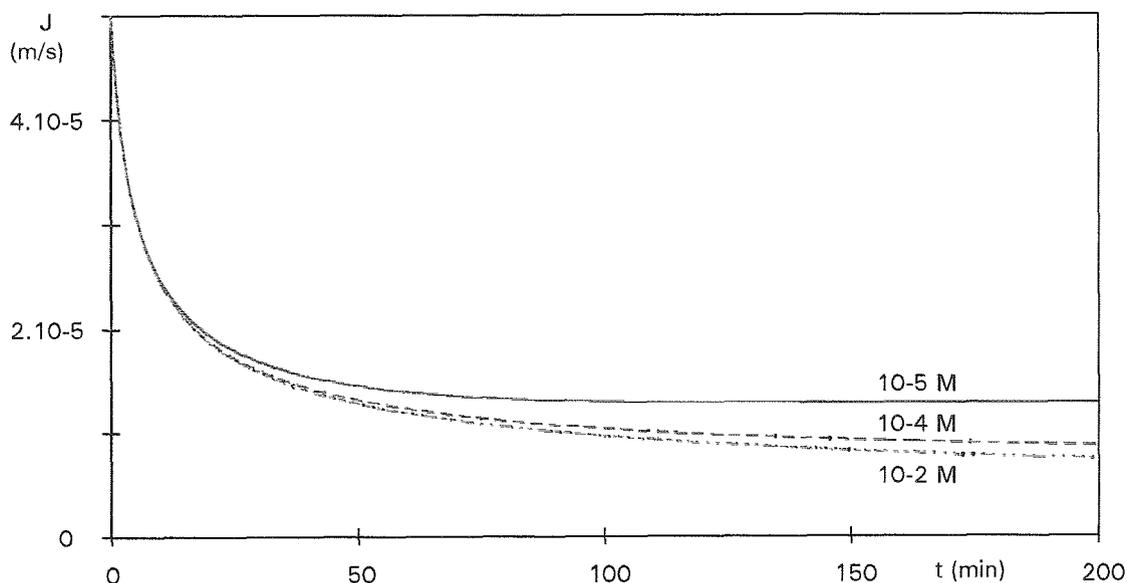


Fig. III-45 : Simulation de l'influence de la concentration en sel sur le flux de perméation lors de l'ultrafiltration de montmorillonite. Géométrie fibres creuses peau externe.

Pour comparer ces résultats aux résultats expérimentaux présentés au paragraphe III.1., il faut considérer qu'à partir de la c.c.c. la taille des particules augmente et donc que le gâteau devient plus perméable (voir paragraphe III.1.2.). Cette variation de la résistance spécifique du gâteau modifie l'influence de la force ionique sur le flux de perméation lors de la filtration (figure III-46) et sur la masse déposée (fig. III-47). La prise en compte de ce phénomène rend les simulation comparables aux résultats expérimentaux.

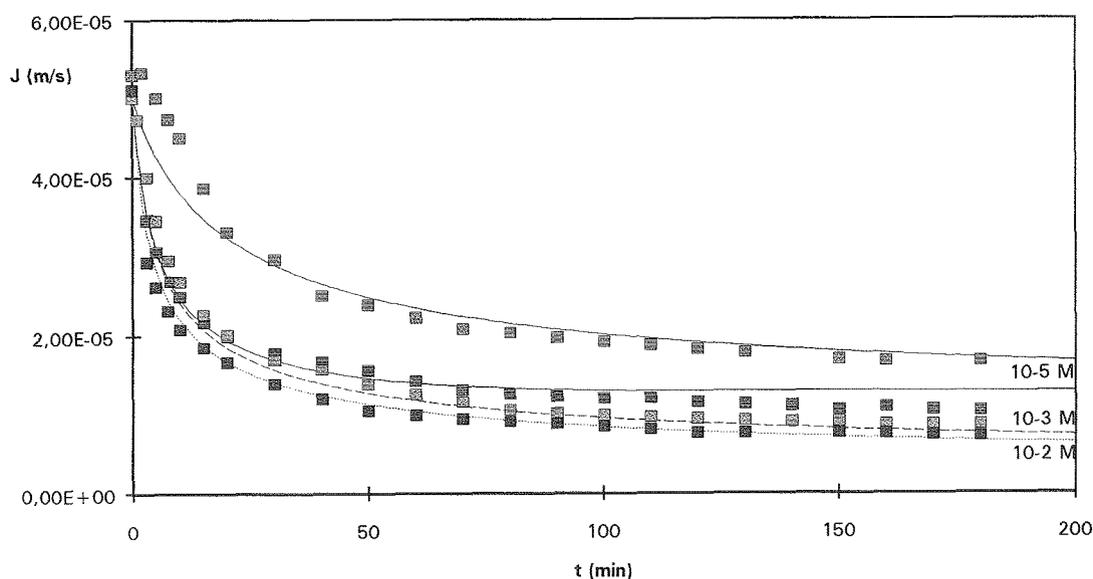


Fig. III-46 : Simulation de l'influence de la force ionique sur le flux de perméation tenant compte des variations de résistance spécifique. Comparaison avec les valeurs expérimentales.

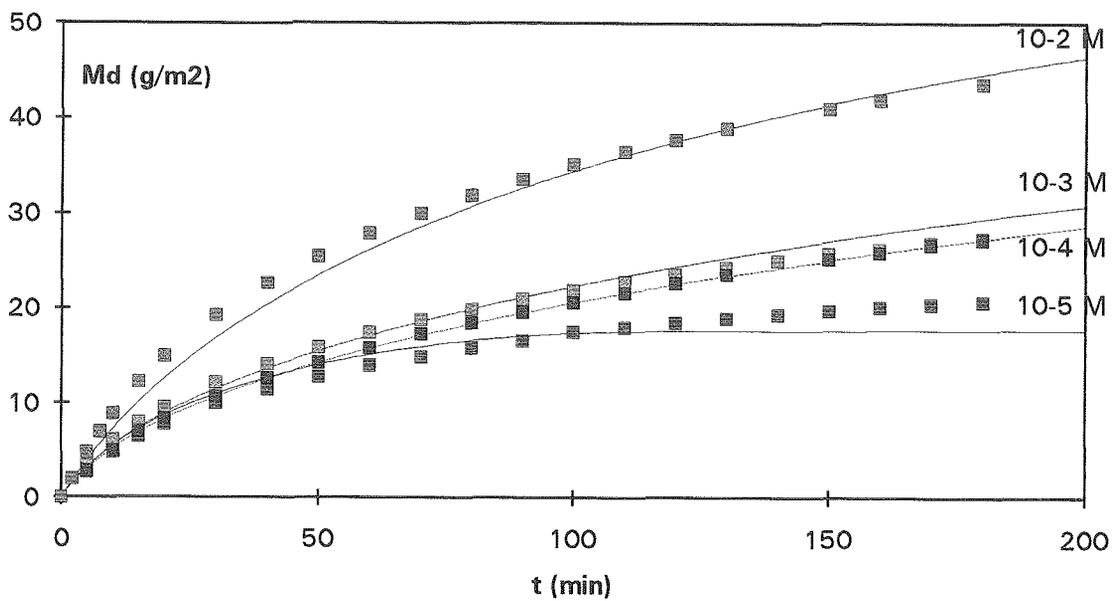


Fig. III-47 : Simulation de l'influence de la force ionique sur la masse déposée tenant compte des variations de résistance spécifique. Comparaison avec les valeurs expérimentales.

UF de bentonite sur fibres creuses à peau interne

Pour la géométrie à peau externe, le flux critique n'a d'influence sur le flux de perméation que pour des temps importants (fig. III-45). Par contre, en géométrie peau interne le flux de perméation est très sensible aux valeurs du flux critique. Ainsi, la force ionique d'une solution de bentonite a une plus grande importance sur la filtrabilité avec des fibres creuses à peau interne (fig. III-48).

Ces modifications importantes de la filtrabilité de l'argile même pour de faibles ajouts de sels peuvent expliquer les différences importantes de flux obtenues lors d'ultrafiltration sur fibres creuses à peau interne de montmorillonite à différentes concentrations (De Balmann 1986). En effet, l'argile contenant des sels en solution, une augmentation de concentration massique d'argile implique une augmentation de la concentration en sel dans la suspension. A partir de nos résultats sur la concentration en sel de la solution d'argile mère nous pouvons estimer la concentration en KCl équivalente pour différentes concentrations en argile en suspension :

cc en argile	cc equ. en KCl
0,2 g/Kg	10^{-5} M
1,0 g/Kg	$5 \cdot 10^{-5}$ M
5,0 g/Kg	$2,5 \cdot 10^{-4}$ M

Tab. III-8 : Concentration équivalente en KCl pour différentes concentrations en argile.

La figure III-49 présente les résultats expérimentaux d'UF de montmorillonite à différentes concentrations en masse. Ces résultats peuvent être expliqués qualitativement par la variation de la composition ionique de la suspension due à la dilution.

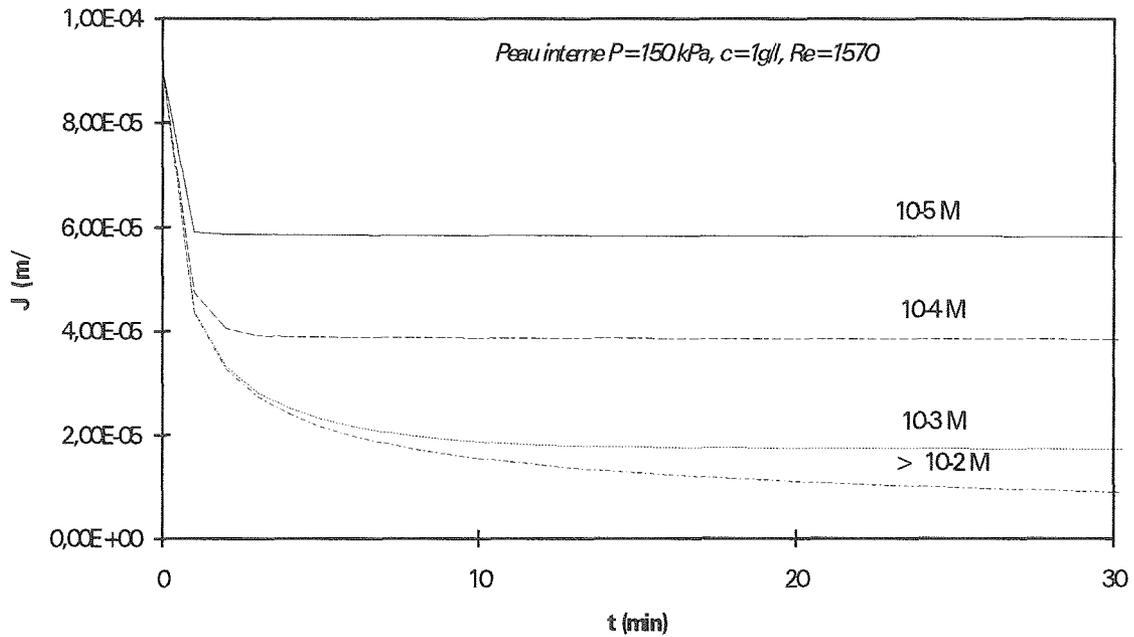


Fig. III-48 : Simulation de l'influence de la force ionique sur le flux de perméation. Géométrie fibres creuses peau interne.

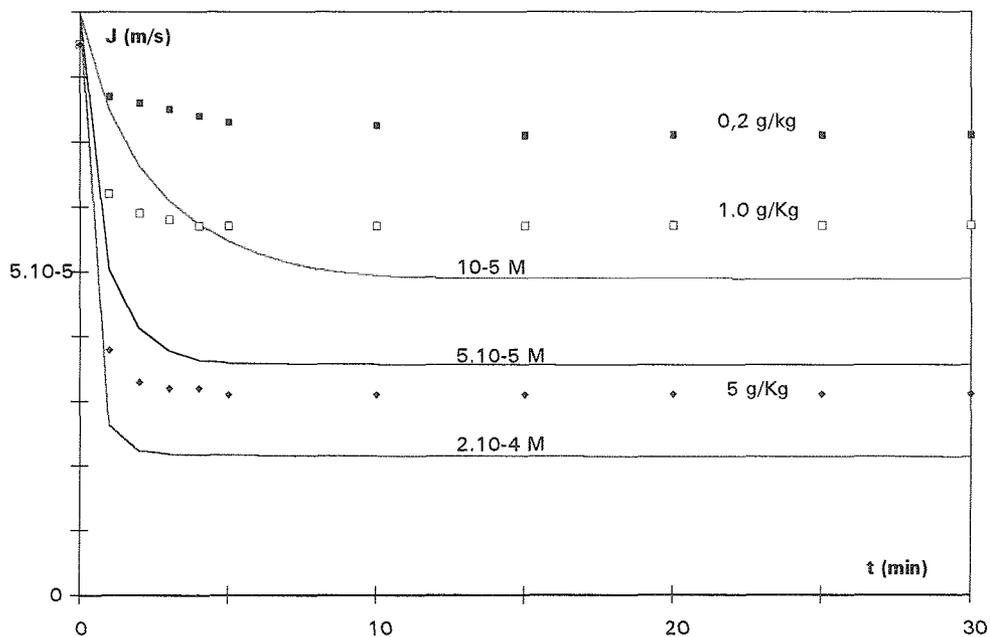


Fig. III-49 : Influence de la concentration sur le flux de perméation avec une géométrie fibres creuses peau interne (De Balmann 1986). Explication des variations par des modifications de salinité.

Influence du potentiel zêta

UF de latex de différentes charges

Pour simplifier, le potentiel zêta caractérise les charges de la particule. Une diminution du potentiel zêta de particules va donc diminuer les interactions répulsives. Le flux critique de perméation (eq. III-63) doit donc être réduit par une diminution du potentiel zêta. McDonogh et coll. (1989) ont observé ce type de variations lors de l'ultrafiltration de particules de latex (12,1 nm de diamètre). L'équation III-63, utilisant les données du tableau III-6, décrit correctement ces observations pour les différentes valeurs de potentiel zêta et pour plusieurs conditions hydrodynamiques.

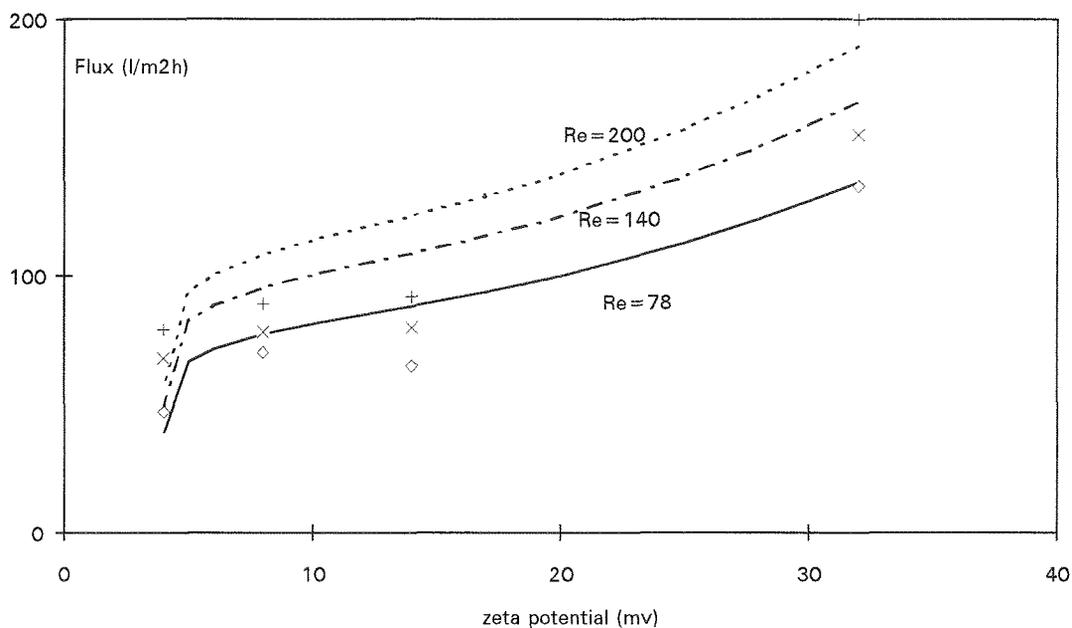


Fig. III-50 : Influence du potentiel zêta sur le flux limite lors de l'ultrafiltration de particules de latex. Expériences (Mc Donogh et coll. 1989) et simulations.

UF de BSA à différent pH

La BSA est une protéine (Bovine Serum Albumine) et donc sa charge est modifiée par le pH de la solution (voir II.2.1). Ainsi, sa charge en terme de charge électronique peut être estimée à +20 (pH=4), +3 (pH=4,8), -5 (pH=6,8) (Tandford et coll. 1955). Il existe ainsi un pH isoionique de 5 environ correspondant à une charge nulle.

L'ultrafiltration de solutions de BSA à différents pH est présentée sur la figure III-51 (concentrations en BSA de 3g/l dans un tampon acétate à 0,001 M, membrane 200 kD en polysulfone sulfonée, pression transmembranaire de 100kPa). On remarque que plus la valeur absolue de la charge de la protéine est faible plus le colmatage est important. Ce comportement s'explique qualitativement par le modèle : plus la charge du soluté est faible plus les

interactions répulsives de surface entre solutés sont petites et moins le flux critique est élevé. Une variation de la barrière de potentiel avec un minimum pour le pH isoionique (en pointillés sur fig. III-52) peut donc expliquer les résultats expérimentaux (fig. III-51). La concordance entre expérience et simulation est bonne sauf en début de filtration dans le cas d'un pH de 4 correspondant à une charge de protéine de +5. Cette dernière différence s'explique par le fait que le modèle considère seulement les interactions entre le soluté et le dépôt de soluté. Or, en début de filtration de BSA à pH=4, la protéine de charge positive +5 est en présence d'une membrane chargée négativement (-20 mV pour une polysulfone sulfonée d'après Causserand et coll. (1993)). La décroissance de flux est donc plus importante que les simulations qui considèrent une répulsion entre le soluté et le dépôt. La barrière de potentiel résultant du calcul de l'énergie de répulsion entre molécules de BSA (avec eq. II-29 et valeur de charges ci-dessus) est comparée sur la figure III-51 aux valeurs de ce paramètre déterminées par adéquation des courbes expérimentales et du modèle (fig. III-50). On voit que le modèle qui décrit qualitativement les expériences est loin d'être quantitatif dans une telle configuration ; les valeurs de barrière de potentiel calculées ne correspondent pas à celles décrivant le comportement de la BSA lors de l'ultrafiltration. Cette observation s'explique par le fait que ce modèle n'est pas développé pour la filtration de petit colloïde comme la BSA:

- la loi de filtration sur gâteau applicable dans le cas de dépôt de bentonite sur une membrane de filtration est dangereusement extrapolable à la filtration de protéine même sur une membrane peu poreuse (200 kD dans notre cas) puisque dans ce dernier cas il peut exister un phénomène de blocage de pores.
- la physico-chimie d'une solution de protéine ne peut être décrite seulement par les interactions électrostatiques et attractives. Il faudrait prendre en compte les interactions hydrophobes entre solutés dans le calcul de la barrière de potentiel.

Cette analyse permet cependant de voir que moyennant quelques modifications ce modèle semble pouvoir prédire la filtration de solutions physiquement éloignées des suspensions d'argile pour lequel il a été développé.

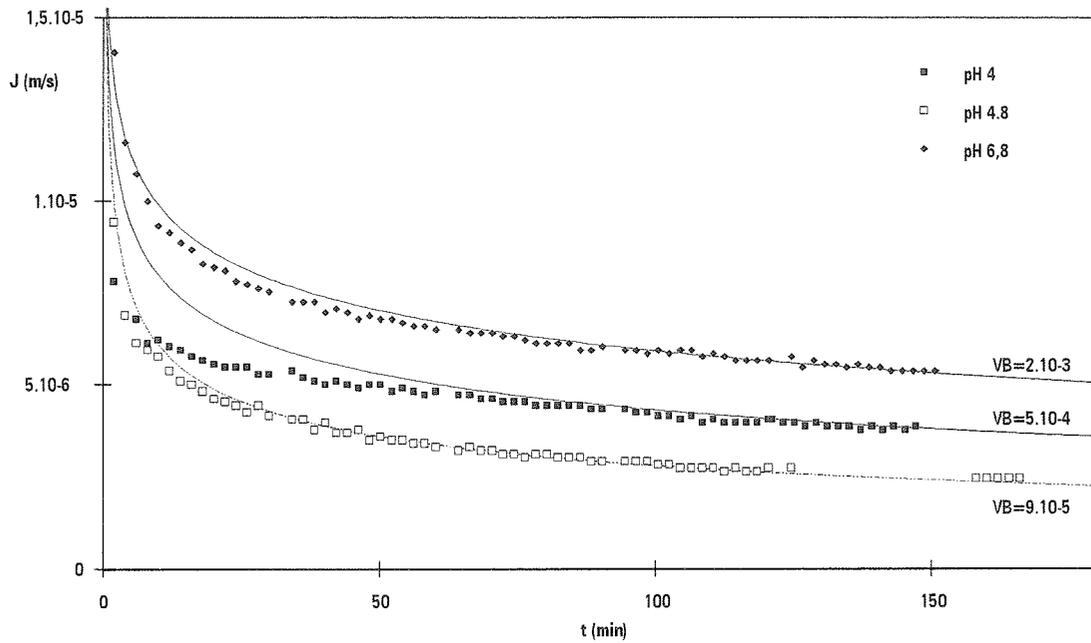


Fig. III-51 : Ultrafiltration de solution de BSA à différents pH. Les symboles représentent les résultats expérimentaux et les lignes les simulations.

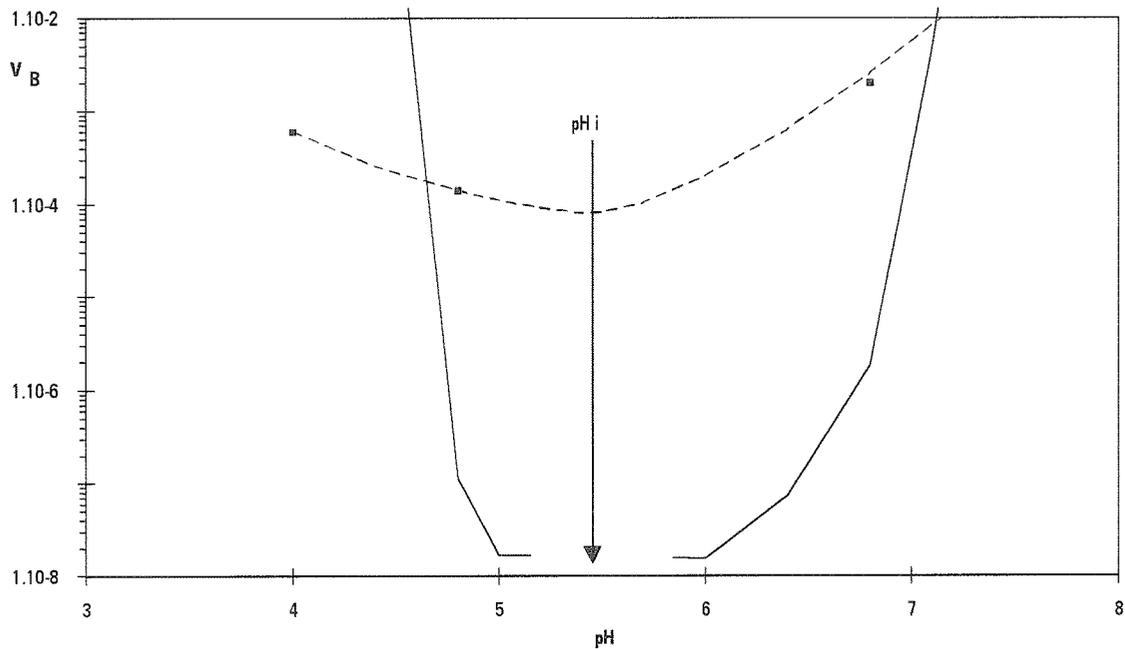


Fig. III-52 : Barrière de potentiel entre molécules de BSA. Les symboles et les pointillés correspondent aux valeurs déduites de l'adéquation du modèle avec les résultats expérimentaux (fig. III-51) et les traits pleins résultent du calcul théorique des interactions.

Influence des conditions opératoires

Influence de la pression transmembranaire

Le flux limite n'est fonction que de la vitesse tangentielle et de la géométrie du module à travers l'épaisseur de la couche limite δ . De nombreuses expériences valident ce résultat : une suspension donnée ultrafiltrée avec des membranes de différentes perméabilités ou avec différentes pressions transmembranaires colmate la membrane jusqu'à un flux limite constant. Des manipulations à différentes pressions transmembranaires ne modifie donc pas le flux limite (Gourgues 1991). De la même façon, une augmentation de pression en cours de filtration va entraîner une augmentation de flux puis un retour progressif vers le même état stationnaire. Par contre, une diminution de la pression ne permet plus le retour au flux initial puisque l'augmentation de pression a provoqué entre temps une augmentation de la masse déposée. Le modèle explique de tels comportements (fig. III-53). Des résultats expérimentaux similaires ont été présentés par Wandelt (1993, p147).

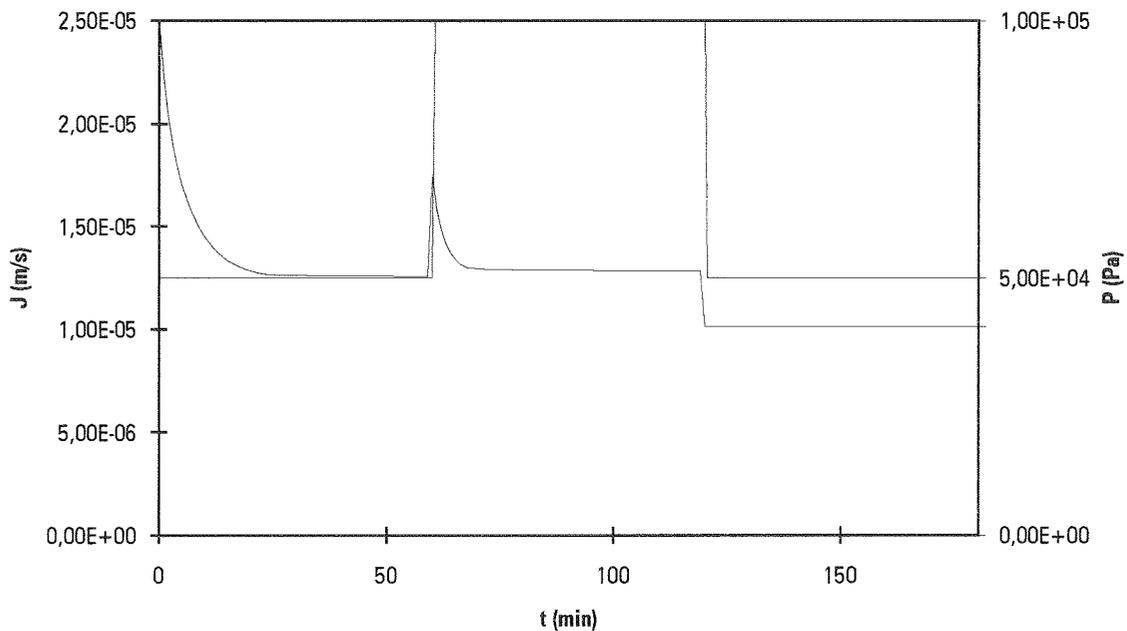


Fig. III-53 : Modélisation de l'influence de variation de pression au cours de filtration.

La figure III-54 présente le profil de la masse déposée en fonction de la position sur la membrane pour différents temps correspondant à la simulation de la figure III-53. Elle montre que l'augmentation de pression entraîne une augmentation de la quantité déposée de façon homogène sur la longueur de la fibre qui empêchera ensuite le retour au flux initial lors de la diminution de la pression.

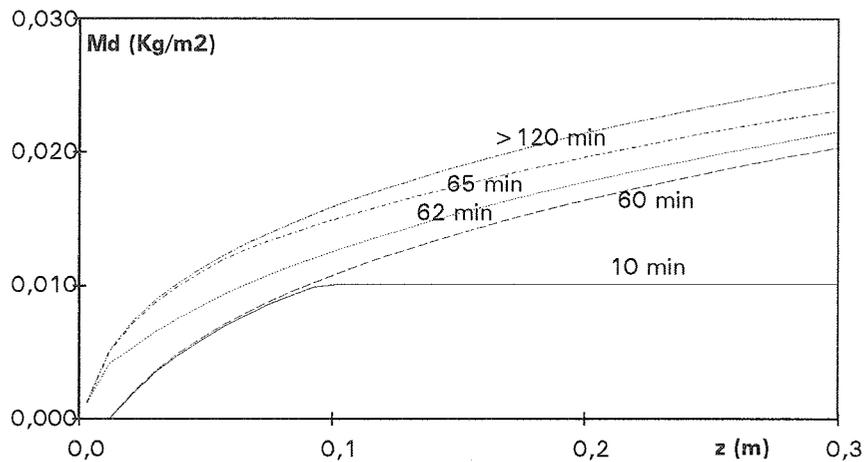


Fig. III-54 : Evolution de la masse déposée le long de la membrane pour différents temps de la simulation présentée dans la figure III-53.

Influence de la concentration

La valeur de la concentration de la suspension de la solution n'a pas d'influence sur la cinétique de dépôt proprement dite (pas de modification du flux limite). Mais, comme la pression, elle modifie le temps pour lequel le flux est réduit à $\sqrt{2}$ lors d'une filtration frontale (eq. III-71). L'influence de la concentration sur la variation du flux de perméation est portée sur la figure III-55 pour des fibres à peau externe. Les résultats de simulation sont en bon accord avec les résultats expérimentaux (Gourgues 1992).

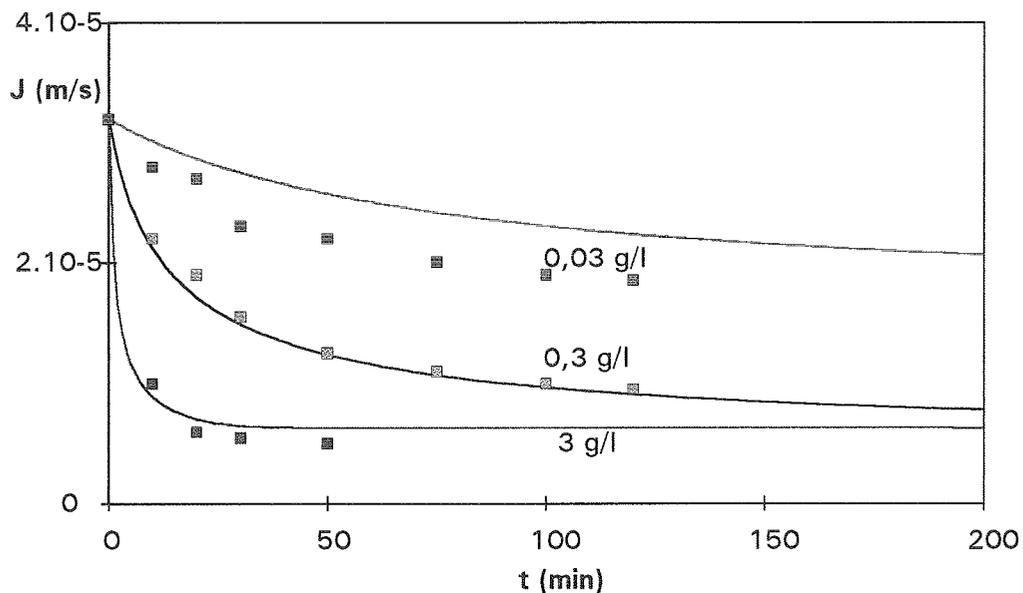


Fig. III-55 : Simulation de l'effet de la concentration sur l'ultrafiltration de bentonite avec des fibres creuses à peau externe. Comparaison avec les expériences (Gourgues 1992).

Influence de la vitesse tangentielle

La vitesse tangentielle modifie la cinétique de dépôt. Les simulations de l'influence de la vitesse sur le flux de perméation sont portées sur les figures III-56 et III-57 pour deux géométries différentes (module fibre creuse à peau interne et module à peau externe : données dans tab. III-6 et tab. III-9). Dans un module à peau externe (fig. III-56) la vitesse tangentielle modifie le flux de perméation à partir de temps de filtration relativement importants comme observé expérimentalement sur un tel module par Gourgues (1992). Dans le cas de peau interne (fig. III-57) la vitesse joue un rôle dès le début de la filtration et provoque des différences importantes de flux. Ces variations sont comparables à des manipulations effectuées avec de la bentonite (De Balman 1986).

	Q (m ³ /hr)	u (m/s)	Re
Peau externe	0,25	$8,85 \cdot 10^{-2}$	1580
	0,1	$3,54 \cdot 10^{-2}$	630
	0,025	$8,85 \cdot 10^{-3}$	190
Peau interne	$4,34 \cdot 10^{-3}$	1,6	3130
	$2,17 \cdot 10^{-3}$	0,8	1570
	$1,63 \cdot 10^{-3}$	0,6	1180

Tab.III-9 : Conditions hydrodynamiques dans les fibres creuses

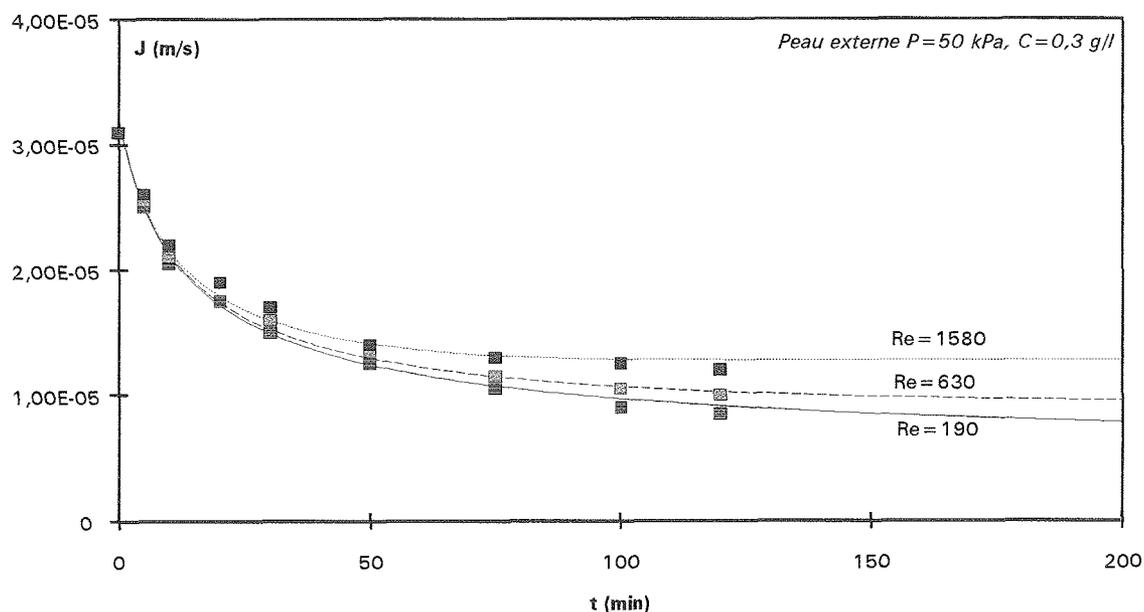


Fig. III-56 : Influence de la vitesse tangentielle sur l'UF de bentonite avec des fibres creuses à peau externe. Valeurs expérimentales (Gourgues 1992) et simulations.

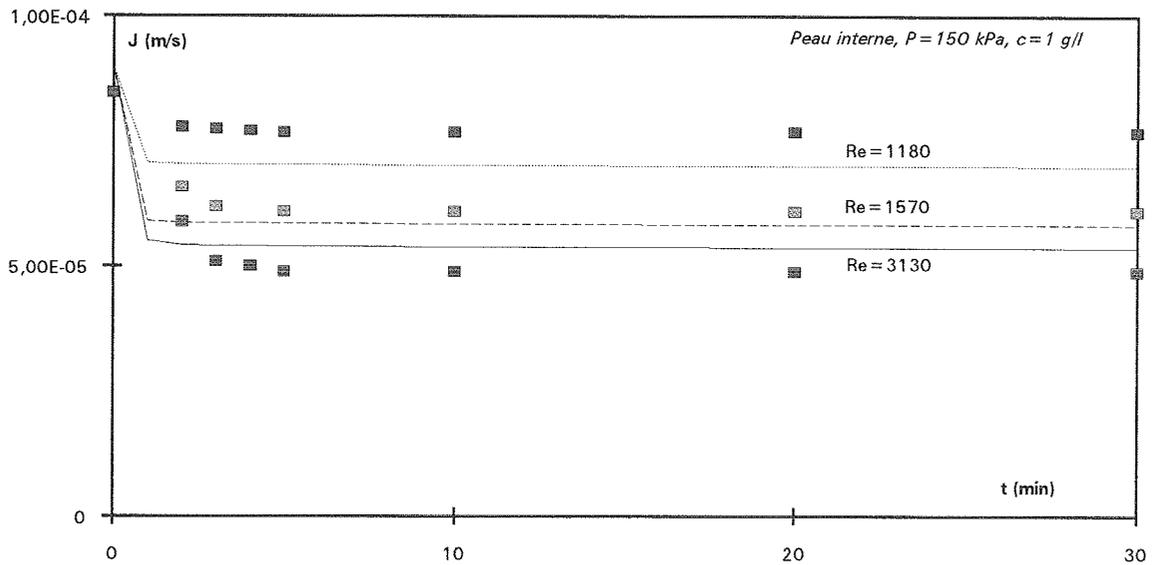


Fig. III-57 : Influence de la vitesse tangentielle sur l'UF de bentonite avec des fibres creuses à peau interne. Valeurs expérimentales (De Balmann 1986) et simulations.

Cette différence de comportement est due à une épaisseur plus faible de la couche limite de diffusion en peau interne qu'en peau externe. Le flux critique est alors plus élevé dans un fibre interne et donc plus rapidement atteint. En règle générale, on peut dire que la valeur du flux critique a d'autant plus d'influence que la couche limite est peu importante.

III.4.3. Conclusion

Ce modèle explique de nombreux résultats de filtration (MF, UF ou OI) de suspensions colloïdales. Il décrit l'existence d'un flux limite lors de la filtration de particules de tailles importantes, due à la migration des particules induite par les interactions répulsives, comme la possibilité d'une dérive de flux, due à l'adsorption pour la filtration de petit soluté.

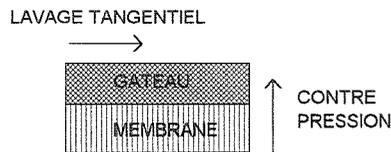
La particularité de ce modèle de colmatage est de prendre en compte les propriétés physico-chimiques de la solution. Il est ainsi possible d'expliquer les variations de flux de perméation avec la taille, le potentiel zêta des particules et l'environnement de la solution comme la concentration en sel ou le pH. Ce modèle décrit aussi de façon convenable les variations de colmatage avec les conditions opératoires utilisés pour la filtration. Il permet ainsi de prévoir l'effet de la pression transmembranaire, de la concentration de la suspension et l'effet de la vitesse tangentielle pour différentes géométries de module de filtration.

CHAPITRE IV

ANALYSE DU DECOLMATAGE

IV. ANALYSE DU DECOLMATAGE

Après une filtration, la membrane est colmatée. Le décolmatage est l'opération consistant à nettoyer la membrane et à lui rendre si possible sa perméabilité d'origine. Dans le cas où le colmatage est un simple dépôt (comme avec la montmorillonite) un lavage tangentiel ou mieux une contre-pression permettent d'éliminer totalement le dépôt.



Par contre, dans le cas d'une adsorption de soluté sur la membrane, l'élimination de cette matière colmatante ne peut se faire que par un lavage chimique avec ou sans détergents.

IV.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous observons visuellement que le décolmatage par contre-pression se réalise de façon totalement différente si la filtration qui a précédé a eu lieu avec du sel ou sans (manipulations présentées dans III.1). Lors d'ultrafiltration de montmorillonite sans ajout de sel, le départ du gâteau de la membrane s'effectue progressivement par décollement de petites plaques. Par contre, après des ultrafiltrations de montmorillonite avec des concentrations en sels supérieures ou égales à 10^{-3} M le dépôt ne se désagrège pas mais glisse le long des fibres et est donc évacué de façon immédiate par le flux de circulation.

Ces observations semblent intéressantes puisque elles révèlent une influence supplémentaire de la présence de sels sur un cycle colmatage-décolmatage avec de la bentonite. Aussi, l'efficacité du décolmatage de la membrane après ultrafiltration est quantifiée expérimentalement suivant le protocole présenté dans le chapitre I. Cette étude a été réalisée pour différentes pressions de filtration et plusieurs forces ioniques du milieu filtré.

IV.1.1. Influence de la pression de filtration

La récupération de la perméabilité au cours du cycle de décolmatage (lavage tangentiel, contre pression 20 kPa et contre pression 80 kPa) est représentée en considérant la diminution du rapport de la résistance du colmatage / résistance de la membrane, R^* .

$$J = \frac{\Delta P}{R_m + R_c} = \frac{\Delta P}{R_m(1 + R^*)} \quad (\text{IV-1})$$

La membrane peut être considérée comme propre lorsque $R^*=0$.

La variation de ce critère de colmatage de la membrane au cours du cycle de décolmatage est présentée sur la figure IV-1 pour plusieurs pressions de filtration mais pour une montmorillonite sans ajout de sel ($KCl=10^{-5}$ M)

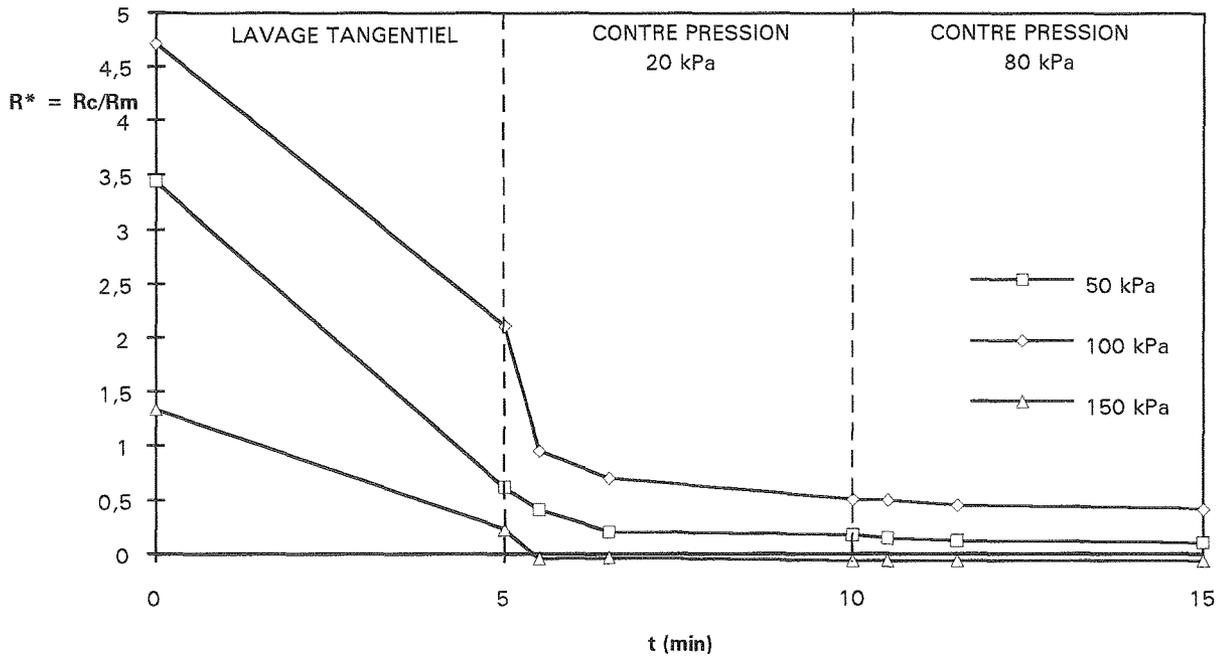


Fig. IV-1 : Efficacité du décolmatage après des filtrations à différentes pressions : $KCl=10^{-5}$ M, $c_0=0,3$ g/l et $Q=0,25$ m³/hr.

On s'aperçoit que la récupération du flux est plus difficile si la filtration a eu lieu avec une pression de filtration élevée. Le lavage tangentiel permet une récupération de flux mais reste insuffisant pour une récupération totale du flux. La contre-pression entraîne une élimination rapide d'une partie du gâteau, mais il semble que la partie restante soit ensuite beaucoup plus difficile à éliminer. Les contre-pressions à 20 et 80 kPa ne sont pas suffisantes pour nettoyer totalement la membrane après des filtrations à 100 ou 150 kPa. Le décolmatage par contre-pression nécessite peut être des pressions au moins égales à la pression de colmatage (blocage de pores). Des contre-pressions (pression de l'intérieur vers l'extérieur de la fibre creuse) plus importantes n'ont pas été essayées par crainte d'éclatement d'une fibre.

La même étude mais pour des concentrations en sels lors des filtrations de 10^{-3} M est présentée sur la figure IV-2. On remarque que dans ce cas là, l'efficacité du lavage tangentiel est moindre mais que, par contre, une contre-pression faible permet de décolmater instantanément la membrane même dans le cas d'une pression de filtration élevée. L'étape limitant la récupération du flux est dans ce cas l'évacuation de la matière hors du module.

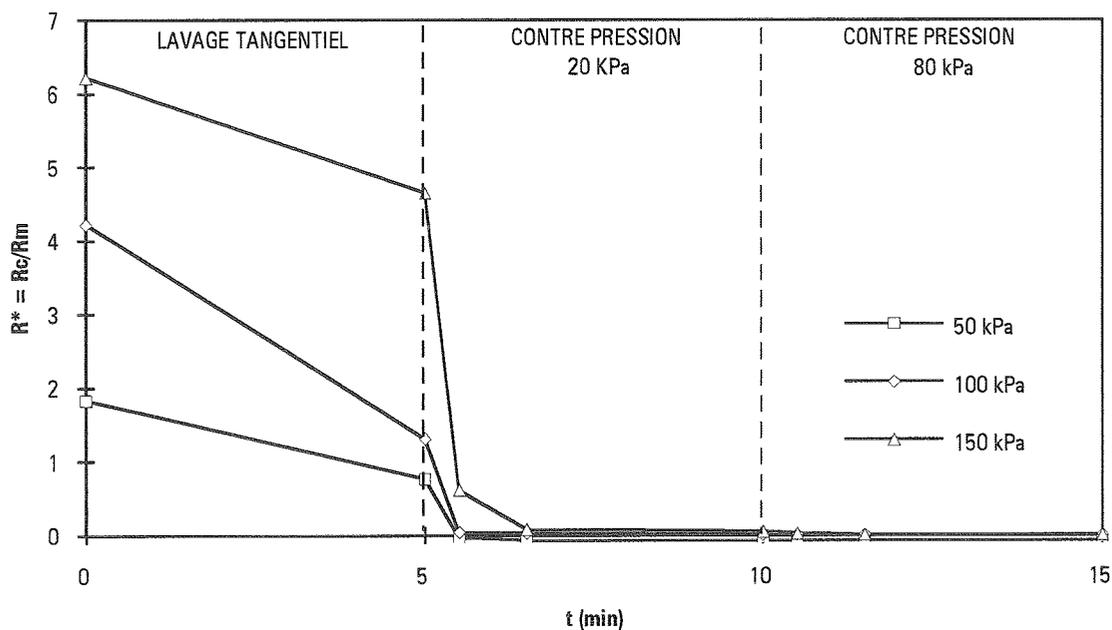


Fig. IV-2 : Efficacité du décolmatage après des filtrations à différentes pressions : $KCl=10^{-3}$ M, $c_0=0,3$ g/l et $Q=0,25$ m³/hr.

IV.1.2. Influence de la composition ionique

La figure IV-3 montre l'influence importante de la concentration en sel monovalent KCl de la solution de montmorillonite filtrée sur son futur décolmatage pour une pression de filtration fixé à 100 kPa.

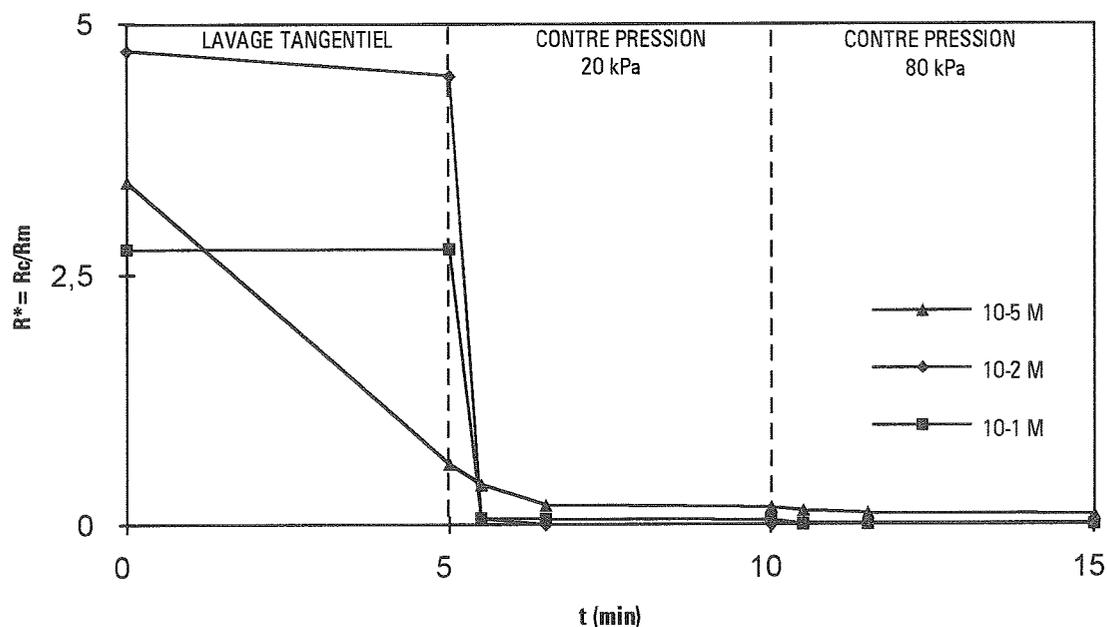


Fig. IV-3 : Efficacité du décolmatage après filtration de montmorillonite à différentes concentrations en KCl avec $\Delta P=100$ kPa, $c_0=0,3$ g/l et $Q=0,25$ m³/hr.

L'efficacité du décolmatage par lavage tangentiel, importante pour les faibles forces ioniques est réduite par la présence de sels et devient nulle pour une concentration en sel de 10^{-2} M en KCl. Par contre, l'efficacité d'une contre-pression est augmentée par la présence de sel monovalent même en très petite quantité. Ainsi, si l'ultrafiltration est réalisée à 10^{-3} M de KCl, le décolmatage par une contre pression faible (20 kPa) est instantané. Le dépôt ne se désagrège pas progressivement par petites plaques de matière comme c'est le cas après une ultrafiltration de montmorillonite non saline mais s'évacue de façon rapide en un seul morceau.

L'étude du décolmatage après des filtrations de montmorillonite à différentes concentrations en CaCl_2 est présentée sur la figure IV-4. Comme avec le KCl, l'efficacité du contre lavage est réduite et devient nulle lorsque la concentration de filtration est supérieure à la c.c.c. Par contre, on n'observe pas comme avec le KCl d'augmentation de l'efficacité des décolmatage par contre-pression lors de l'ajout de sel. L'élimination du gâteau par contre-pression est au contraire réduite pour des concentrations faibles en CaCl_2 .

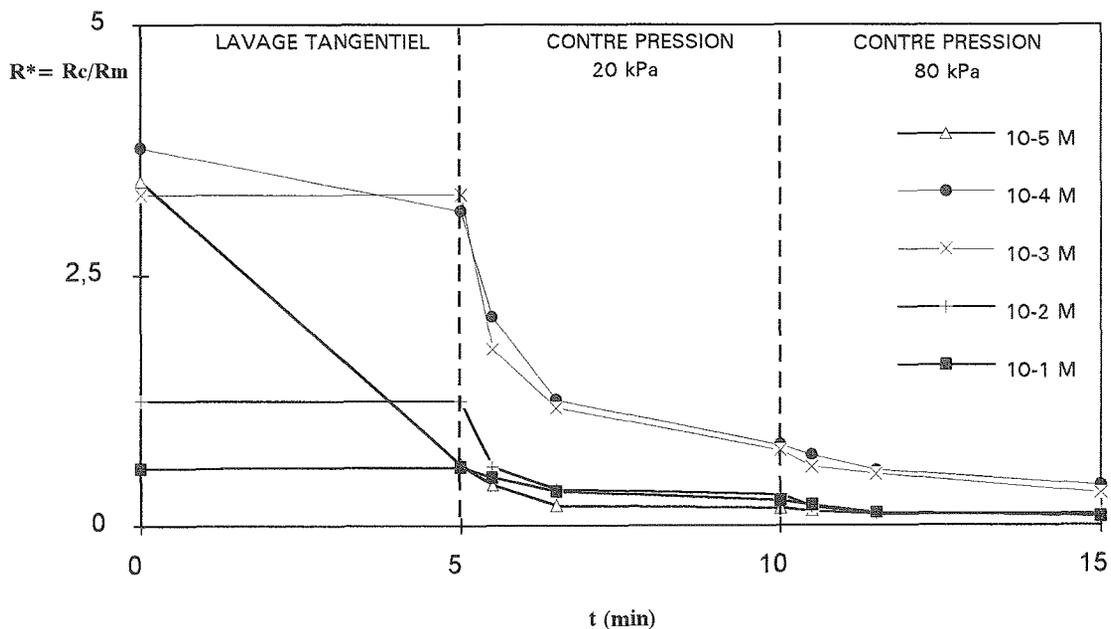


Fig. IV-4 : Efficacité du décolmatage après filtration de montmorillonite à différentes concentrations en CaCl_2 avec $\Delta P=100$ kPa, $c_0=0,3$ g/l et $Q=0,25$ m³/hr.

IV.2. DISCUSSION

Les variations de l'efficacité du lavage tangentiel à décolmater sont à rapprocher de l'évolution du flux de retour, n , avec la concentration en sels (fig. III-14). Les fortes interactions répulsives qui limitent, lorsque la force ionique du milieu est faible, la croissance du dépôt lors de la filtration, semblent de la même manière autoriser une érosion du gâteau lorsque la pression de filtration est nulle. Ainsi, une concentration en sel proche de la concentration critique de coagulation, caractéristique d'interactions répulsives faibles, ne limite pas le dépôt ($n=0$, filtration de type frontale), permet une adhésion des particules sur certaines parties de l'unité d'ultrafiltration (K non négligeable) et annule l'efficacité d'un décolmatage de la fibre par lavage tangentiel.

L'étude du décolmatage par contre-pression montre un changement des propriétés du gâteau même pour une force ionique faible lors des filtrations. On observe, par exemple, que pour une concentration de 10^{-3} M en KCl les contre pressions provoquent un décolmatage instantané. On peut penser que la porosité qui semble varier pour de petites forces ioniques (voir fig. III-16) est responsable de ces variations. En effet, une baisse de porosité peut donner au gâteau une plus grande cohésion, cette cohésion plus importante favorisant le décolmatage du gâteau par des contres pressions même peu élevées.

Les résultats de décolmatage par contre-pression sont différents avec le CaCl_2 . La présence du sel CaCl_2 lors de filtration ne permet pas d'améliorer le décolmatage par contre pression. Au contraire, pour des teneurs faibles en CaCl_2 dans la solution filtrée, le décolmatage est beaucoup plus difficile. On peut penser à ce niveau que l'adsorption des ions Ca^{2+} sur la surface de l'argile provoque une adhésion des particules ainsi recouvertes sur la surface de la membrane.

CHAPITRE V

REJET DE SELS PAR LE DEPOT

V. REJET DE SELS PAR LE DEPOT

Le dépôt de bentonite sur la membrane permet de rejeter des ions. Il semble donc que le système "membrane d'ultrafiltration + dépôt de bentonite" se comporte comme une membrane de nanofiltration fonctionnant avec une faible pression trans-membranaire. Au vue de la distance entre les particules formant le dépôt (voir chapitre III.2) et de la dimension d'un sel (fig. V-1), le rejet ne peut simplement être dû au rapport de taille.

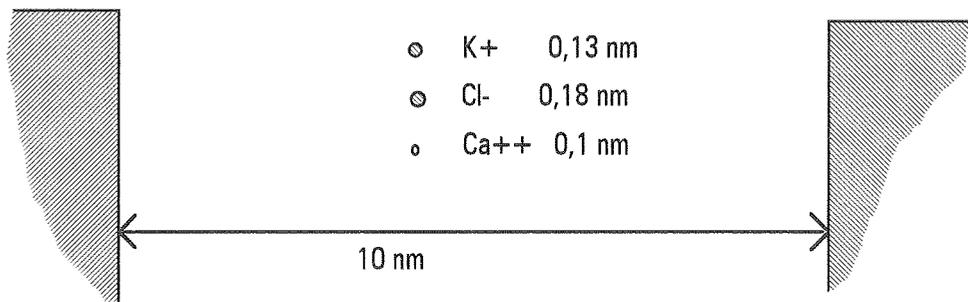


Fig. V-1 : Comparaison de la distance entre les particules (d'après l'estimation faite au paragraphe III.2.2.) et de la taille du sel.

Après une revue théorique (chap. V.1.) des mécanismes de rejet des sels et de leurs modélisations, les résultats expérimentaux (chap. V.2.) seront présentés et discutés pour plusieurs types de sels. Une fois le phénomène de rejet décrit et quantifié (chap. V.3.) nous essaierons de faire une revue des applications possibles d'un tel procédé (chap. V.4.) avant de conclure.

V.1. ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES

V.1.1. Mécanismes de rejet

Le mécanisme de rejet d'un soluté à travers une membrane peut être de type stérique (rejet des gros solutés) ou de type électrostatique (rejet des solutés de même charge que la membrane). On peut remarquer que l'attraction sélective des solutés (utilisée en chromatographie) n'est pas utilisable puisque la membrane fonctionne en continu. Le taux de rejet du soluté par la membrane s'écrit par définition :

$$R = 1 - \frac{c_p}{c_0} \quad (\text{V-1})$$

$$\text{où } R_0 = 1 - \frac{c_p}{c_m} \quad (\text{V-2})$$

où c_p est la concentration du perméat, c_0 la concentration dans la solution et c_m la concentration sur la membrane. Le taux de rejet R_0 est le taux de rejet caractérisant vraiment la sélectivité du poreux puisque il utilise comme concentration de référence la concentration c_m à l'interface. Il est appelé taux de rejet intrinsèque. Il existe en effet une différence entre la concentration c_m à la surface de la membrane et la concentration c_0 en solution à cause de l'accumulation de matière à la surface. Le taux de rejet observé, R , est ainsi inférieur au taux de rejet intrinsèque R_0 . Un taux de rejet de 1 signifie que le soluté ne peut traverser la membrane ($c_p=0$) alors qu'un taux de rejet nul caractérise une membrane non sélective au soluté ($c_p=c_0$). Le transfert de soluté à travers la membrane par unité de surface de membrane s'écrit d'après les définitions précédentes :

$$N = Jc_p = Jc_0(1 - R) = Jc_m(1 - R_0) \quad (\text{V-3})$$

Le terme $1-R$ représente ainsi la transmission en sel de la membrane.

Rejet stérique

Pour modéliser le mécanisme de rejet, la membrane est assimilée à un réseau de pores identiques de rayon r_p et de longueur L (fig. V-2).

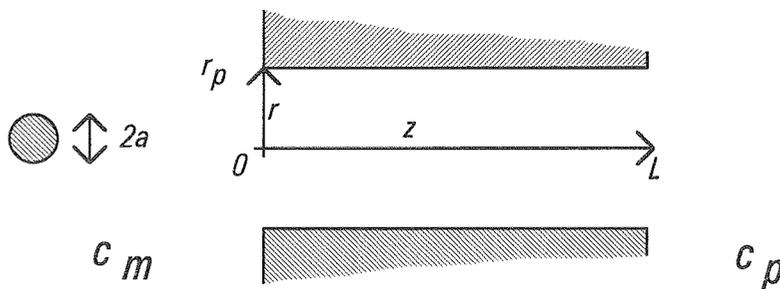


Fig. V-2 : Modélisation d'un milieu poreux

Le rejet d'un soluté est alors fonction du rapport de sa taille et de celle du pore, $\lambda = a/r_p$. Une première approche de type hydrodynamique considère la différence de transport entre un soluté d'une certaine taille et le solvant dans un pore de la membrane.

Convection dans un pore

En considérant que le transfert de soluté s'effectue par la seule convection, le transport de soluté à travers la membrane est régi par la continuité du transport dans le pore, soit :

$$\nabla N = 0 \text{ avec } N = K_c U c(z) \quad (\text{V-4})$$

où K_c représente un facteur stérique réduisant le transport par convection dans le pore, U la vitesse moyenne du solvant dans le pore. Ces équations se réduisent à une concentration constante sur toute la longueur du pore. Une condition limite est déterminée par le coefficient de partage à l'entrée du pore :

$$\phi = \frac{c(z=0)}{c_m} \quad (\text{V-5})$$

Le transfert de matière s'écrit alors :

$$N = K_c U \phi c_m \quad (\text{V-6})$$

A partir de cette dernière équation, par définition (eq. V-3), le taux de rejet est alors :

$$R_0 = 1 - K_c \phi \quad (\text{V-7})$$

Le coefficient K_c peut être déterminé en considérant que le soluté de taille, a , ne peut s'écouler que dans un cylindre fictif de rayon, $r_p - a$, plus petit que le rayon du pore. En appliquant un profil de vitesse de type Poiseuille à l'intérieur du pore, on peut écrire le facteur stérique, K_c , comme le rapport de débit de soluté à celui de solvant :

$$K_c = \frac{\text{flux de soluté}}{\text{flux de solvant}} = \frac{2\pi \int_0^{r_p-a} y 2U \left(1 - \left(\frac{y}{r_p}\right)^2\right) dy}{\pi (r_p - a)^2} \bigg/ \frac{2\pi \int_0^{r_p} y 2U \left(1 - \left(\frac{y}{r_p}\right)^2\right) dy}{\pi r_p^2} = 2 - (1 - \lambda)^2 \quad (\text{V-8})$$

De plus, la surface accessible au soluté dans le pore est définie comme la section d'un cylindre de rayon r_p minoré du rayon du soluté a . Le rapport de concentration solution et pore, c'est à dire le coefficient de partage, ϕ , est égal à ce rapport de surface :

$$\phi = \frac{S_{\text{pore soluté}}}{S_{\text{pore solvant}}} = \left(1 - \frac{a}{r_p}\right)^2 = (1 - \lambda)^2 \quad (\text{V-9})$$

La combinaison des équations V-7, V-8 et V-9 conduit à une expression du taux de rejet développée la première fois par Ferry en 1936 :

$$R_0 = \left[1 - (1 - \lambda)^2\right]^2 \quad (\text{V-10})$$

Cette expression permet alors de déduire le taux de rejet connaissant le rapport taille du soluté sur taille du pore. On peut voir, sur la figure V-3, que ce modèle est assez éloigné d'un modèle qui considère un rejet nul des particules plus petites que le pore.

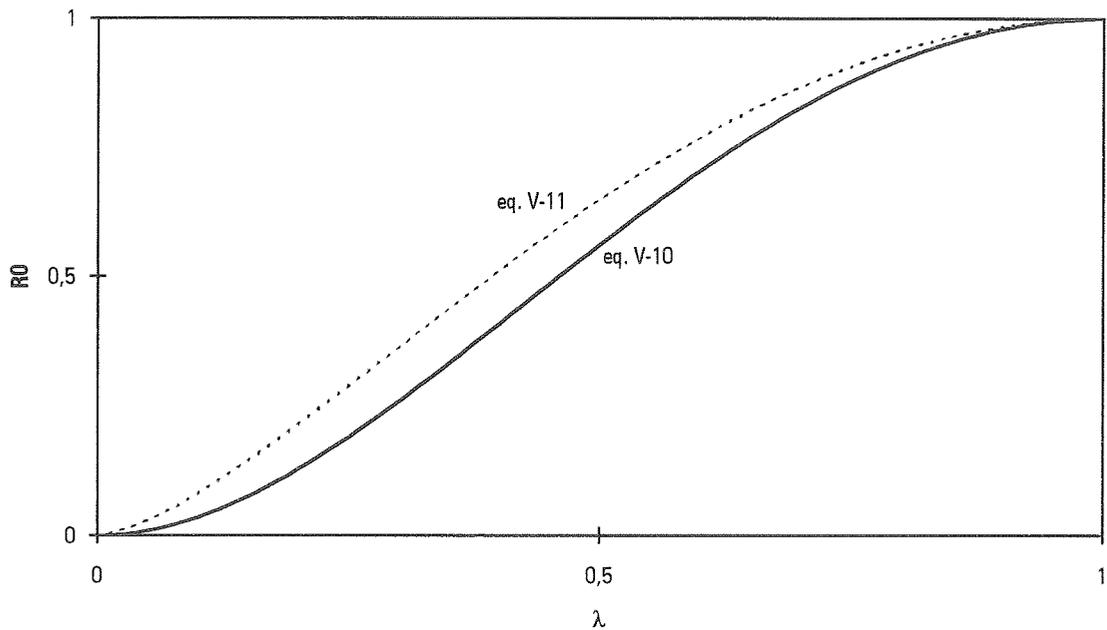


Fig. V-3 : Evolution suivant la loi de Ferry (Eq. V-10) du taux de rejet en fonction du rapport, λ , taille du soluté sur taille du pore.

Une équation identique est obtenu par Munch (1979) lorsque il considère un Peclet d'entrée de pore ($Pe=r_p v/D$) très petit devant un, c'est à dire quand la distribution spatiale du soluté à l'entrée le pore n'est pas affectée par le flux de solvant. Il introduit, pour cela, dans l'équation V-8, un facteur de correction hydrodynamique (loi de Faxen) corrigeant la vitesse de la particule par rapport à la vitesse du solvant et ne considère pas de coefficient de partage. En appliquant un écoulement rampant (Re faible) dans le pore il obtient :

$$R_0 = \left[1 - (1 - \lambda)^2\right]^{3/2} \quad (V-11)$$

Ces résultats restent proches de la loi de Ferry (fig. V-3). Par contre, lorsque le Peclet d'entrée est grand devant 1, la distribution du soluté ne peut pas s'établir et le soluté est entraîné dans le pore. Le rejet est simplement dû à un effet stérique à l'entrée du pore.

Convection diffusion dans le pore

En fait, le transport du soluté dans le pore s'effectue à la fois par convection et par diffusion. Ainsi, la diffusion va diminuer le rejet en réduisant l'écart de concentration entre l'entrée du pore et la sortie. Les équations de transfert sont alors les suivantes :

$$\nabla N = 0 \text{ soit } N = K_c U c(z) - K_D D \frac{dc(z)}{dz} = U c_p \quad (V-12)$$

où K_D est le facteur stérique réduisant le transport par diffusion, $K_D = \frac{D_{eff}}{D \phi}$ avec D_{eff} le coefficient de diffusion effectif dans le poreux. Les conditions limites sont déterminées par le coefficient de partage entre le pore et la solution à l'entrée et à la sortie du pore :

$$\phi = \frac{c(z=0)}{c_m} = \frac{c(z=L)}{c_p} \quad (V-13)$$

La résolution du système d'équation amène au profil de concentration suivant :

$$\frac{K_c}{K_D} \frac{UL}{D} \frac{z}{L} = \ln \left(\frac{c(z) - \frac{c_p}{K_c}}{\phi c_m - \frac{c_p}{K_c}} \right) \quad (V-14)$$

Cette relation appliquée pour $z=L$ permet de déterminer le taux de rejet intrinsèque en fonction de R_∞ , représentant le taux de rejet en considérant un transport par convection, et du nombre de Peclet dans le pore, Pe_{pore} , rapport du transport par convection par le transport par diffusion:

$$R_0 = 1 - \frac{c_p}{c_m} = 1 - \frac{(1 - R_\infty) e^{Pe_{pore}}}{e^{Pe_{pore}} - R_\infty} \quad (V-15)$$

$$\text{avec } R_\infty = 1 - \phi K_c \quad (V-16) \quad \text{et} \quad Pe_{pore} = \frac{K_c}{K_D} \frac{UL}{D} \quad (V-17)$$

Ces équations expriment le fait que pour des $Pe_{pore} < 5$, la diffusion peut réduire le taux de rejet en diminuant l'écart entre les concentrations c_m et c_p . Pour des Pe_{pore} infinis, le taux de rejet est entièrement dû à la convection ($R_0 = R_\infty$) et rejoint donc l'équation V-7. Ce modèle a été utilisée pour expliquer le rejet de protéine par une membrane par Opong et Zydney (1991) à l'aide d'expressions pour K_D et K_c fonction de λ développée par Bungay et Brenner (1973). Des approches différentes permettent d'aboutir à des équations analogues à l'équation V-15 :

- à l'origine par Kedem (1966) à partir d'une approche thermodynamique basée sur le coefficient de réflexion, le taux de rejet pour des Pe infini étant identique au coefficient de réflexion de Staferman, $R_\infty = \sigma_0$.
- par Robertson et Zydney (1988) en utilisant les équations de Stefan-Maxwell, les termes R_∞ et ϕK_D étant fonction des diffusivités de Stefan-Maxwell.
- par Jacazio et coll. (1972) à partir des équations régissant l'électro-osmose (couplage transfert de mouvement et transfert de matière en présence d'un champ) ; R_∞ étant fonction du potentiel de surface du pore (voir eq. V-29).

Rejet électrostatique

Le rejet d'un soluté par rapport à sa charge peut être quantifié de différentes façons :

- par modification des lois de type hydrodynamique basées sur l'exclusion stérique en y incluant les interactions électrostatiques.
- dans le cas de rejet de sels en considérant un équilibre thermodynamique (effet Donnan)
- par une approche utilisant des simplifications de la théorie de l'électro-osmose (couplage transfert de mouvement et transfert de matière en présence d'un champ électrique).

Loi de type hydrodynamique modifiée

Une solution consiste à modifier dans la loi de Ferry le rapport λ , rayon du soluté sur rayon du pore, en ajoutant la longueur de Debye à la taille du soluté et (ou) en la soustrayant au rayon du pore :

$$\lambda^* = \frac{a + \kappa^{-1}}{r_p - \kappa^{-1}} \quad (\text{V-18})$$

Ce modèle est cependant difficile à concevoir, la longueur de Debye résultant d'importantes approximations.

Le coefficient de partage tel que défini par l'équation V-13 peut aussi être modifié en tenant compte d'une distribution de Boltzmann de la concentration en soluté avec le potentiel, dans la solution et dans le pore (Brenner et Gaydos 1977) :

$$\Phi = \frac{c_p}{c_0} = (1 - \lambda)^2 \frac{\int_0^{1-\lambda} e^{-\frac{V}{kT}} y dy}{\int_0^{1-\lambda} y dy} \quad (\text{V-19})$$

Effet DONNAN

Cette loi de partage ionique est basée sur un équilibre thermodynamique entre la solution ionique et un milieu dense comportant une densité de charge M représentant la concentration en charges fixes de la membrane en mole de charge/m³ (Fig. V-4).

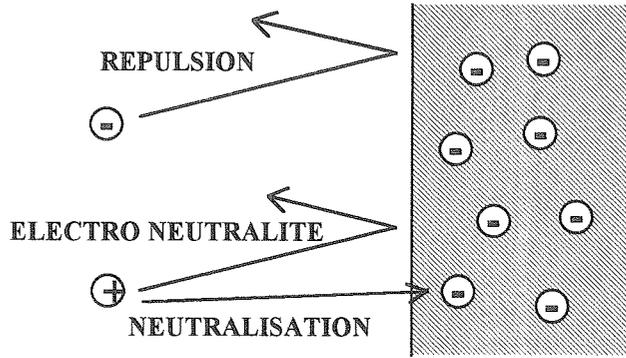
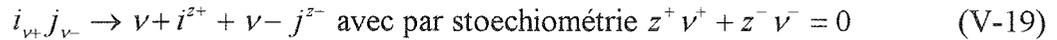


Fig . V-4 : Partage ionique par effet Donnan

Un électrolyte est dissocié selon la réaction :



La relation d'égalité des potentiels chimiques en considérant que l'activité est identique à la concentration (concentration c dans la solution et \bar{c} dans la membrane) s'écrit :

$$c_+^{v+} \cdot c_-^{v-} = \bar{c}_+^{v+} \cdot \bar{c}_-^{v-} \quad (\text{V-20})$$

la condition d'électroneutralité s'écrit:

$$\text{en solution} \quad : \quad \frac{c^+}{v+} = \frac{c^-}{v-} = c \quad (\text{V-21})$$

$$\text{dans la membrane} \quad : \quad \frac{\bar{c}^+}{v+} = \bar{c} + \frac{M}{v+z+} \quad \frac{\bar{c}^-}{v-} = \bar{c} \quad (\text{V-22})$$

Si $c \ll M$ on peut alors exprimer un coefficient d'exclusion :

$$K = \frac{c_-}{c_+} = \left(\frac{M}{z^- c^-} \right)^{\frac{z^-}{z^+}} \quad (\text{V-23})$$

Ainsi le coefficient d'exclusion augmente quand :

- la charge fixe de la membrane, M , augmente
- la charge du contre ion, z^+ , diminue
- la charge du co-ion, z^- , augmente
- la force ionique, c_- , diminue

L'effet Donnan s'explique par le fait que pour équilibrer les charges fixes, il y a beaucoup plus de contre ions dans la membrane qu'en solution. En conséquence, il y a moins de co-ions, ce qui provoque l'effet d'exclusion. La relation V-23 est utile puisque elle permet d'expliquer et de prévoir facilement les variations du rejet en sels en fonction de la composition ionique (concentration et valence des sels). Cependant, elle est difficilement applicable à l'ultrafiltration à pores chargés puisque elle considère une membrane dense et chargée de façon homogène.

Application de l'électro-osmose au rejet d'un sel

L'électro-osmose (voir Probstein 1989 p192 dans le cas d'un modèle de membrane capillaire) modélise le transport d'un liquide dû à un champ électrique au voisinage d'une phase stationnaire chargée. Cette approche a été appliquée au rejet de sels (Jacazio et coll. 1972). Dans le cas du rejet de sel, la pression à travers les capillaires chargés crée un flux avec un excès de charge (contre-ion) à travers le pore. Ce flux génère alors un potentiel de courant et un champ qui va réduire le transport des contre-ions et équilibrer à l'état stationnaire le transport des co-ions et des contre-ions. L'exclusion du co-ion, qui est suivi par le contre-ion pour conserver l'électroneutralité, va provoquer le rejet du sel. Les équations qui régissent ce transport sont alors :

- la continuité de l'équation de transport de Nernst-Planck décrivant le transport des ions i dans le pore :

$$\nabla N_i = 0 \quad (V-24)$$

$$N_i = c_i v - D_i \nabla c_i - \frac{z_i F}{RT} D_i c_i \nabla \Phi \quad (V-25)$$

- la continuité de l'équation de transport de quantité de mouvement de Navier-Stokes incluant un terme électrocinétique :

$$\nabla v = 0 \quad (V-26)$$

$$0 = -\nabla P + \mu \nabla^2 v - \sum_{i=1}^N z_i F c_i \nabla \Phi \quad (V-27)$$

- l'équation de Poisson régissant la distribution du potentiel

$$\nabla^2 \Phi = -\frac{1}{\varepsilon} \sum_{i=1}^N z_i F c_i \quad (V-28)$$

où suivant l'approximation de Gross et Osterle (1968) le potentiel est partagé en un potentiel variant avec la profondeur et un potentiel variant sur la section du pore.

Ces équations amènent à différents développements suivant les simplifications utilisées (Méthode de la moyenne spatiale (Cwirko et Carbonell 1989) ...). Jacazio et coll. (1972) ont simplifié ces équations en considérant un soluté de taille petite par rapport à la taille du pore et à la longueur de Debye et un potentiel de surface constant sur toute la longueur du pore (pas de modification par la variation de concentration). Deux cas de figures bien différents apparaissent suivant la valeur de κ^{-1}/r_p . Pour $\kappa^{-1}/r_p \gg 1$, Jacazio écrit le taux de rejet comme :

$$1 - R = \frac{e^{Pe}}{(1 - \cosh \bar{\psi}_w) + e^{Pe} \cosh \bar{\psi}_w} \quad (V-29)$$

$$\text{avec } Pe = \frac{\bar{v}L}{D} \quad (\text{V-30}) \quad \text{et } \bar{\psi}_w = \frac{ZF\psi_w}{RT} \quad (\text{V-31})$$

où ψ_w est le potentiel de surface du pore. Ces équations qui décrivent une augmentation du taux de rejet lorsque le Pe du pore augmente sont à comparer à l'équation V-15 exprimant le même type de variation du rejet avec le flux. En effet, lorsque le Pe est faible, la diffusion sur la longueur du pore est importante par rapport à la convection. Cette diffusion crée une dispersion qui va diminuer le rejet. Pour des Pe important, la convection est dominante et le rejet atteint une limite :

$$R_{\max} = 1 - \left(\frac{1}{\cosh \psi_w} \right) \quad (\text{V-32})$$

Dans le cadre de cette étude ($\kappa^{-1}/r_p \gg 1$), la longueur d'interaction est supérieure à la dimension du pore, et donc la force ionique du milieu ne joue pas de rôle sur le taux de rejet (R indépendant de κ^{-1}). Lorsque $\kappa^{-1}/r_p < 1$, les relations découlent d'une adéquation compliquée avec des résultats numériques. Ces relations semblent cependant modéliser correctement le rejet de sel observé expérimentalement par les auteurs sur des membranes cellophanes et des argiles compactées.

V.1.2. Influence du flux de perméation sur le taux de rejet

Comme on a vu dans le paragraphe précédent, le flux de perméation en affectant l'équilibre entre la convection et la diffusion dans le pore modifie le taux de rejet (eq. V-15). Or, à cet effet se combine la variation de polarisation de concentration induite par le flux de perméation.

En effet, le flux de solvant provoque une accumulation de matière à la membrane : la concentration de polarisation. La concentration à la surface de la membrane, c_m , et donc à l'entrée du pore suit la loi du film (eq. III-29) qui résulte de l'équilibre diffusion convection dans la couche limite :

$$J = \frac{D}{\delta} \ln \left(\frac{c_m - c_p}{c_0 - c_p} \right) \quad (\text{V-33})$$

Cette équation permet de relier le taux de rejet R_0 , dépendant de la concentration à la membrane, au taux de rejet R (eq. V-1 et V-2) en fonction du Pe relatif à la couche limite, Pe_{cl} :

$$R = \frac{1}{1 + \frac{1 - R_0}{R_0} e^{Pe_{cl}}} \quad (\text{V-34})$$

$$\text{avec } Pe_{cl} = \frac{J\delta}{D}$$

Le taux de rejet R est celui observé par l'expérimentateur. Le taux de rejet R_0 est appelé intrinsèque car il représente le taux de rejet à flux nul c'est à dire qu'il fait abstraction du phénomène de concentration de polarisation. Cependant, le taux de rejet intrinsèque est constant avec le flux de perméation et donc véritablement intrinsèque que dans le cas où la diffusion dans le pore est négligeable ($Pe_{pore} > 5$ dans eq. V-15).

En effet, l'influence du flux de perméation sur le taux de rejet observé, R , est la combinaison du phénomène de polarisation de concentration, eq. V-34, et de la compétition diffusion-convection à l'intérieur du pore, eq. V-15. Le couplage de ces deux équations aboutit à la relation suivante :

$$R = \frac{1}{1 + \frac{1 - R_\infty}{R_\infty} \frac{e^{Pe_{cl}}}{1 - e^{-Pe_{pore}}}} \quad (V-35)$$

Le taux de rejet observé est alors fonction du Pe dans la couche limite du Pe à l'intérieur du pore et du taux de rejet maximum, R_∞ . La figure V-5 représente la variation du taux de rejet pour les deux différents Peclet.

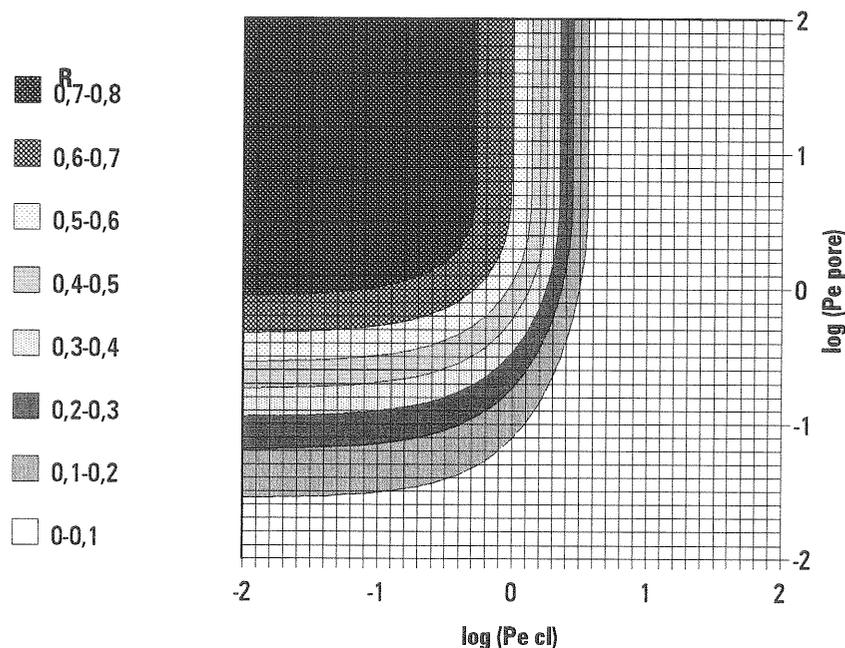


Fig. V-5 : Variation du taux de rejet avec le Pe de la couche limite et le Pe du pore avec $R_\infty = 0,8$.

Sur ce graphe, la valeur des deux Pe permet de déterminer le taux de rejet observé, R . Le taux de rejet est maximum lorsque le Pe pore est élevé, diffusion négligeable dans le pore, et le Pe de la couche limite est faible, polarisation de concentration peu importante. Le taux de rejet intrinsèque, R_0 , correspond à la projection du point sur l'axe vertical gauche (Pe_{cl} très faible).

En règle générale, la longueur du pore où s'effectue le rejet est constante et donc le Pe pore est proportionnel au Pe couche limite suivant la relation :

$$Pe_{pore} = \frac{L}{\delta} \frac{1}{\varepsilon} \frac{K_c}{K_d} Pe_{cl} = B \cdot Pe_{cl} \quad (V-36)$$

Aussi en considérant $R_\infty = 0,8$ et l'égalité $Pe_{pore} = Pe_{cl}$, la variation du taux de rejet est représentée sur la figure V-5 par la diagonale. L'évolution du taux de rejet pour une large gamme de flux de perméation résultant d'un tel calcul est présentée sur la figure V-6. La figure V-7 complète ces résultats en montrant les profils de concentration correspondant à trois Pe différents de la figure V-6.

La combinaison du phénomène de polarisation de concentration et de diffusion et convection dans le pore conduit à une variation de R en fonction de J avec un maximum (fig. V-6) dont les coordonnées s'écrivent :

$$Pe_{pore} = \ln\left(\frac{L}{\delta \varepsilon} \frac{K_c}{K_D} + 1\right) \quad (V-37)$$

$$R = \frac{1}{1 + \frac{1 - R_\infty}{R_\infty} \frac{(1+B)^{\frac{B+1}{B}}}{B}} \quad (V-38)$$

En effet, dans un premier temps (pour les Pe faible), l'augmentation du flux de perméation réduit l'effet de la diffusion dans le pore : le taux de rejet augmente. La diffusion devient négligeable pour un $Pe=2$ et le taux de rejet intrinsèque rejoint son asymptote ($R_0 = R_\infty$). Cette perte d'importance de la diffusion dans le transport à l'intérieur du pore se note en comparant le profil de concentration à l'intérieur du pore pour un Pe de 0,1 et de 1 (fig. V-7) : le gradient de concentration est plus important à Pe élevé. Par contre, au delà d'un certain Pe , le taux de rejet observé diminue (fig. V-6) puisque le flux de perméation crée une accumulation de matière à la surface de la membrane : la concentration à la surface est plus élevée avec un Pe de 10 par rapport à un Pe de 1 (fig. V-7). L'étape limitante pour le transfert de sel est donc le pore lorsque le rapport convection/diffusion est faible et la couche limite dans le cas inverse.

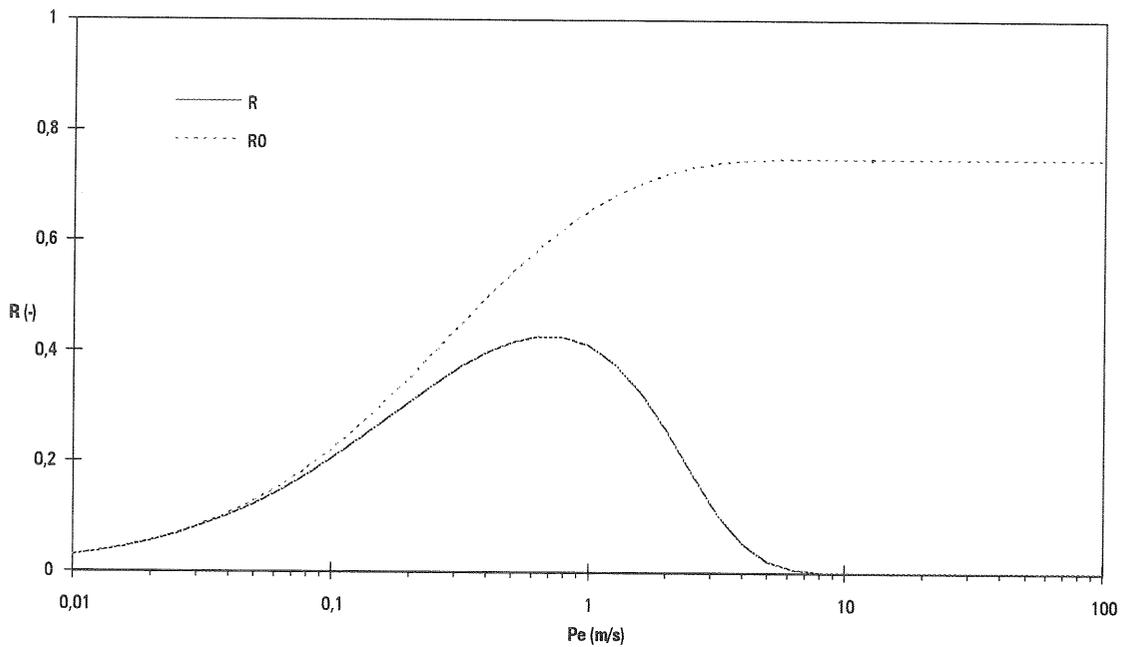


Fig. V-6 : Influence du flux de perméation par l'intermédiaire du Peclet sur le taux de rejet (eq. V-35) avec $\delta=1.10^{-6}$ m , $L=1.10^{-7}$ m , $\varepsilon=0,1$, $D=1.10^{-12}$ m²/s, $K_C=K_D$, $R_\infty=0,75$ soit $Pe_{pore}=Pe_{cl}=J.10^{-6}$.

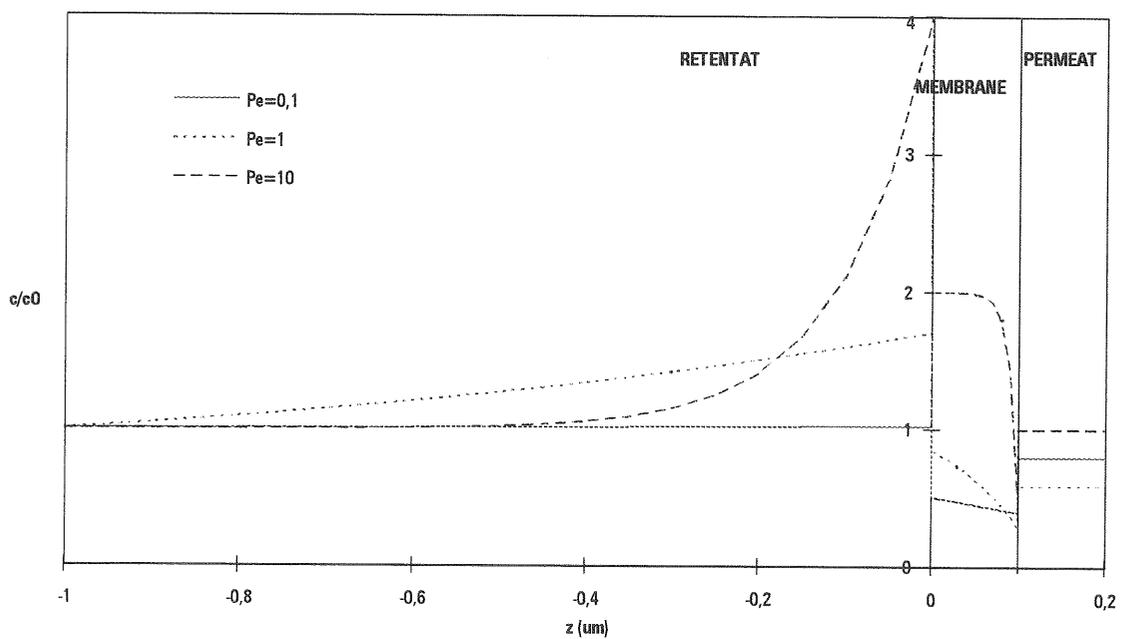


Fig. V-7 : Profils de concentration en soluté du rétentat au perméat correspondant à différents Pe de la figure V-6.

V.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons observé, au cours de l'ultrafiltration d'un mélange de bentonite et de sel, une différence de concentration en sel entre le perméat et le rétentat. Cette différence de concentration est inhérente à la formation du dépôt de bentonite puisque la membrane d'ultrafiltration propre ne permet pas de rejeter les sels. Ce phénomène d'exclusion ne peut pas être dû à un échange d'ion, la bentonite ayant été mise en équilibre avec la solution de sel avant les manipulations, et aucune disparition de sel dans l'unité n'ayant été observée (concentration rétentat en sel constante quand le perméat est recyclé). Le rejet de sel créé par le gâteau de bentonite est donc de type stérique et (ou) électrostatique.

A titre d'exemple, les concentrations dans le perméat et dans le rétentat ainsi que le taux de rejet au cours d'une manipulation sont présentés dans le graphe suivant.

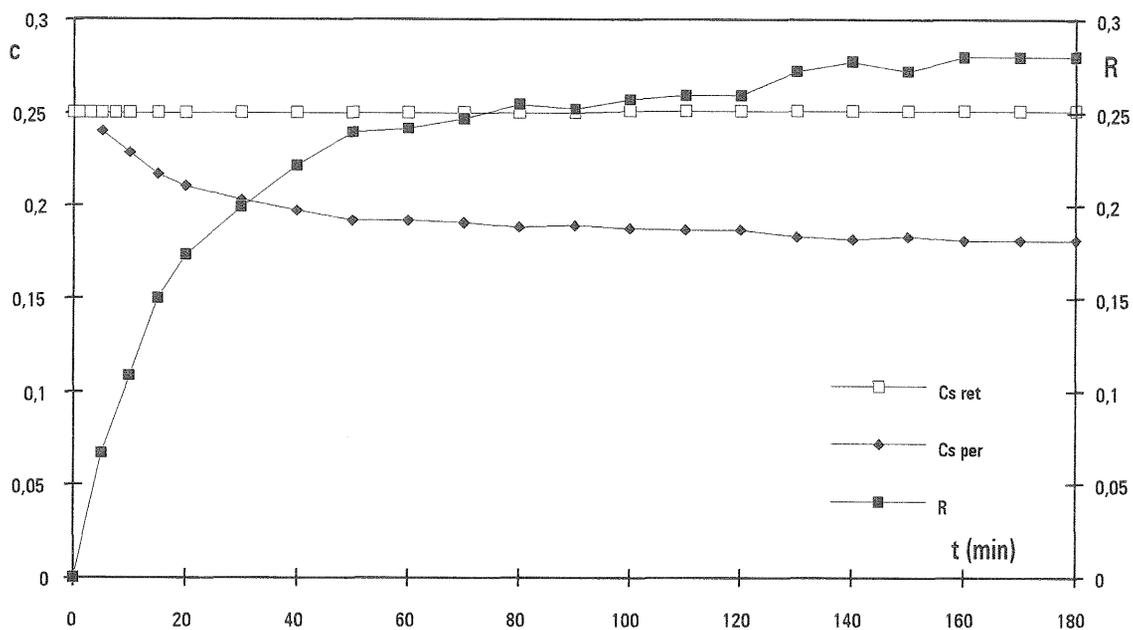


Fig. V-8 : Evolution de la concentration dans le perméat et le rétentat et du taux de rejet, R au cours d'une ultrafiltration de bentonite (0,3 g/l) avec $3 \cdot 10^{-3}$ M en KCl, $Q=0,25$ m³/hr, $\Delta P=100$ kPa.

On observe sur cette figure que le taux de rejet augmente durant la manipulation. Cette augmentation du taux de rejet au cours du temps peut être due à un des deux phénomènes suivants ou à leurs combinaisons :

- la baisse de flux de perméation qui induit une diminution de la concentration de polarisation et donc une augmentation du taux de rejet (Pe_{cl} diminue dans eq. V-34).
- l'augmentation de masse déposée d'argile qui augmente la longueur du "pore" effectif et donc favorise le rejet (Pe_{pore} augmente dans eq. V-15).

Nous verrons dans la discussion que, dans notre cas particulier, c'est la première hypothèse qui influence de la manière la plus importante l'évolution de R au cours du temps. Pour décrire les variations du taux de rejet avec le flux nous utiliserons donc le modèle du film qui prédit l'influence du flux de perméation sur la formation d'une couche de polarisation de concentration. L'exploitation de nos résultats avec ce modèle (eq. V-34) nous permet de déterminer facilement le taux de rejet intrinsèque du système dépôt+membrane et donc de le comparer pour différentes compositions ioniques (concentration et valence) et différentes pressions.

V.2.1. Rejet d'un sel monovalent : KCl

Les variations du taux de rejet au cours du temps pour différentes concentrations en KCl sont présentées sur la figure V-9 et sur la figure V-10 pour différentes pressions transmembranaires. La valeur du taux de rejet intrinsèque, R_0 , défini en appliquant à ces résultats la loi du film (eq. V-33) est présentée sur la figure V-11 pour les différentes concentrations en sels (KCl) et les différentes pressions transmembranaires.

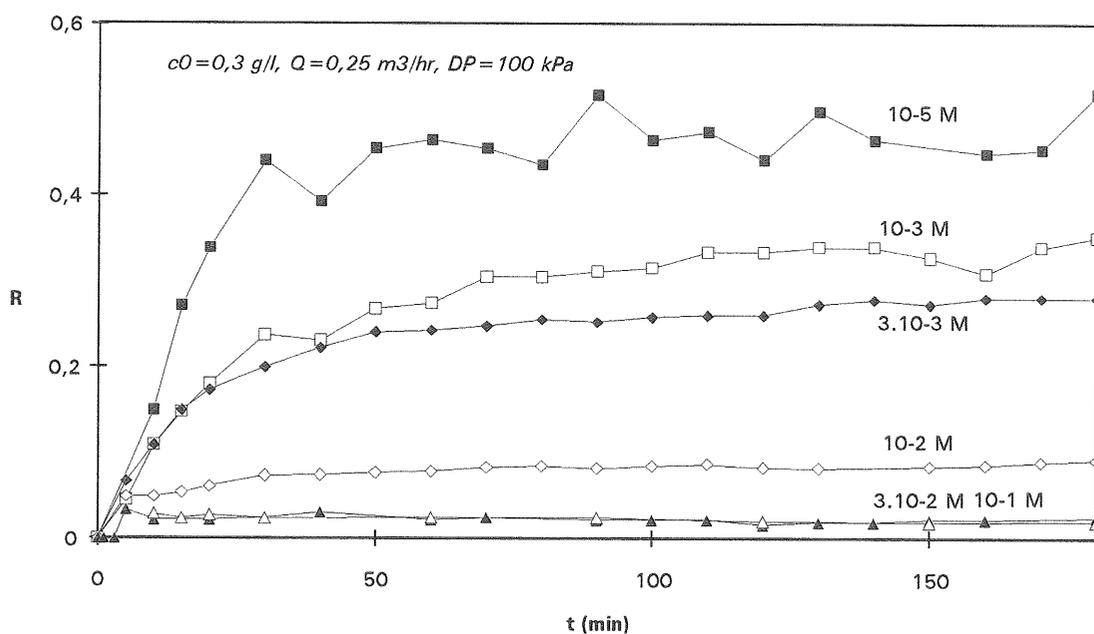


Fig. V-9 : Influence de la force ionique sur l'évolution au cours du temps du taux de rejet, R .

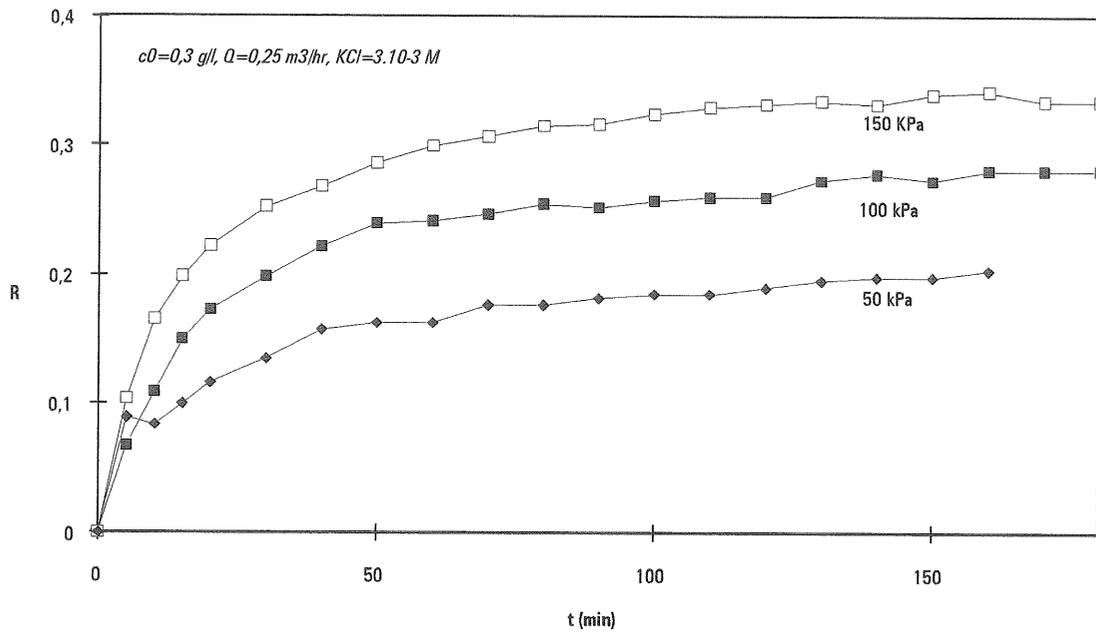


Fig. V-10 : Influence de la pression sur l'évolution au cours du temps du taux de rejet, R .

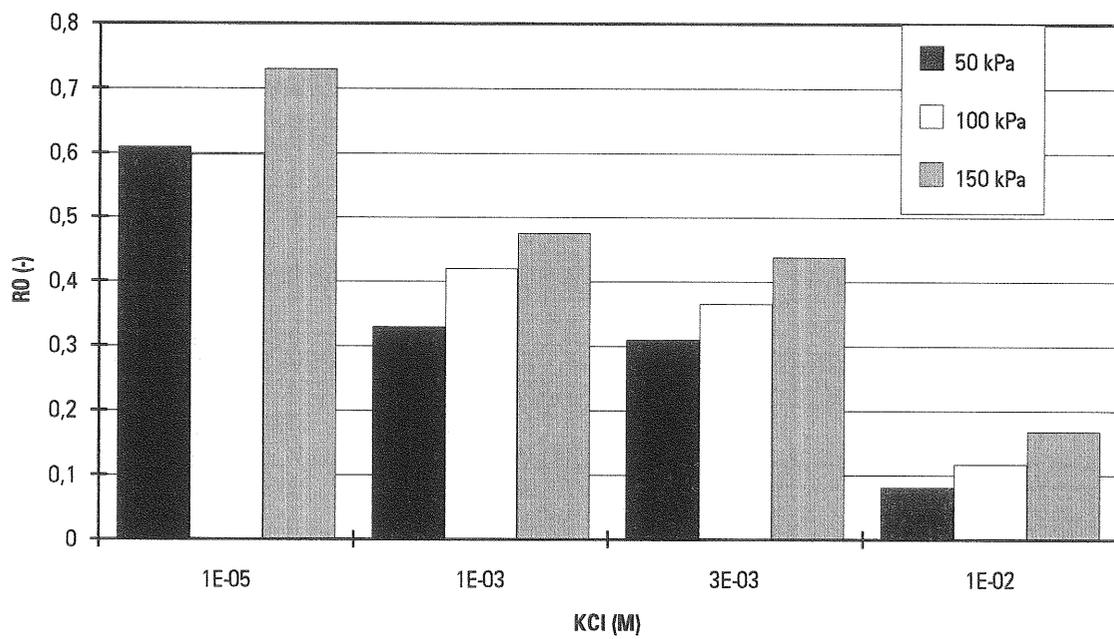


Fig. V-11 : Taux de rejet intrinsèque, R_0 , pour différentes concentrations en KCl et différentes pressions.

La diminution rapide de R_0 avec la force ionique laisse à penser que le mécanisme de rejet est essentiellement électrostatique. En effet, lorsque la force ionique augmente, les interactions électrostatiques répulsives diminuent et donc le rejet décroît. Un mécanisme d'exclusion stérique pur est à exclure puisque il serait insensible à la concentration en sel. Ce comportement pourrait par contre être expliqué par la loi de Donnan basée sur un équilibre de charge (eq. V-23) ou un partage électrostatique des ions (eq. V-19).

L'augmentation de R_0 avec la pression transmembranaire semble liée à la compaction du gâteau. La valeur du taux de rejet est représenté sur la fig. V-12 en fonction de la résistance spécifique. On voit que le taux de rejet est proportionnel à la résistance spécifique du gâteau. Un gâteau moins perméable au solvant (résistance spécifique augmente) l'est aussi au soluté (R_0 augmente). Sans être de type stérique, le taux de rejet semble quand même sensible à la géométrie du gâteau.

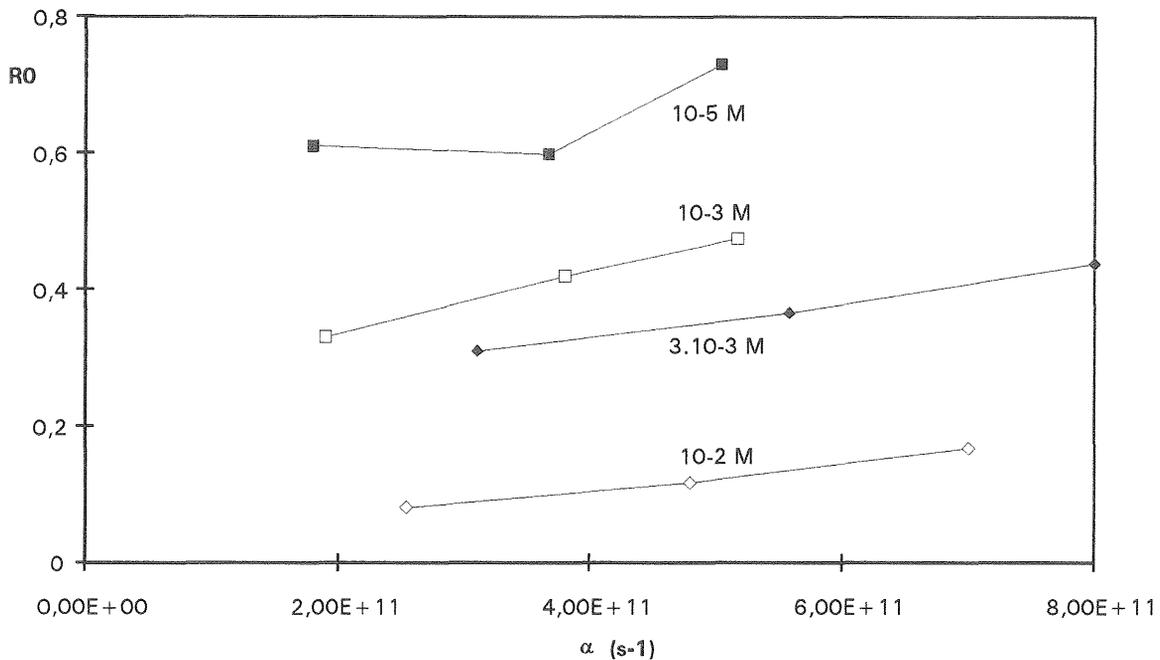


Fig. V-12 : Taux de rejet intrinsèque en fonction de la résistance spécifique du gâteau.

V.2.2. Rejet pour les sels K_2SO_4 , KNO_3 et $CaCl_2$

A titre de comparaison, les taux de rejet intrinsèques avec des sels de valences différentes sont présentés sur la figure V-13 pour une force ionique de 10^{-3} M KCl et des conditions opératoires fixées.

Le taux de rejet de sel de même valence est quasiment identique. Par contre, le taux de rejet augmente lorsque la valence du co-ion est plus élevée ou lorsque la valence du contre-ion diminue. Ces différences seront expliquées par l'analyse de l'effet Donnan.

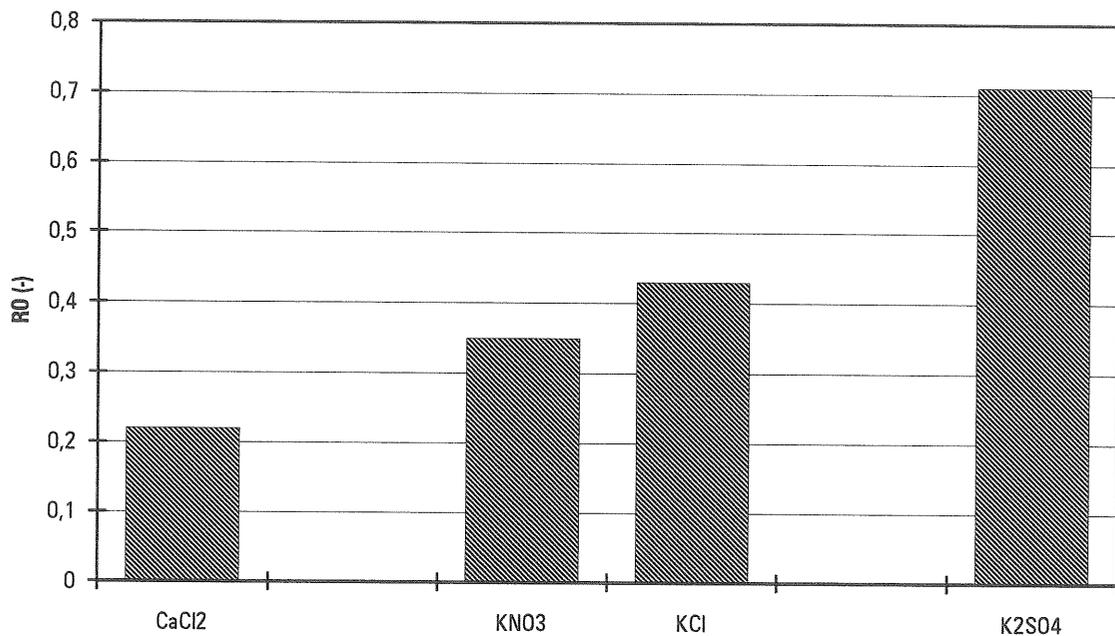


Fig. V-13 : Comparaison des rejets pour différents sels à force ionique de 10^{-3} M KCl, $Q=0,25$ m³/hr, $\Delta P=100$ kPa.

V.3. DISCUSSION

V.3.1. Evolution du taux de rejet au cours du temps

Pour mieux comprendre le mécanisme de rejet de sel et son évolution dans le temps, nous avons modélisé le transfert de sel à l'aide de l'équation V-35. Les Peclet relatifs au pore et à la couche limite peuvent être estimés en utilisant les expressions ci-dessous. Le Pe_{pore} est calculé en utilisant pour la valeur de longueur du dépôt l'équation III-14 reliant la masse déposée à l'épaisseur du dépôt, et pour la vitesse dans le pore le flux de perméation divisé par la porosité du gâteau :

$$Pe_{pore} = \frac{vL}{D} = \frac{J}{\varepsilon} \cdot \frac{M_d}{\rho_s(1-\varepsilon)} \frac{1}{D} \quad (V-39)$$

$$Pe_{cl} = \frac{J\delta}{D} \quad (V-40)$$

Les variations du Pe_{pore} et du Pe_{cl} pour une manipulation à $3 \cdot 10^{-3}$ M en KCl sont portées sur la figure V-14 en considérant une masse volumique de l'argile $\rho_s=3000$, une porosité telle que définie dans le chapitre III.2.2 $\varepsilon=0,27$ et la diffusion du KCl $D=1,94 \cdot 10^{-9}$ m²/s.

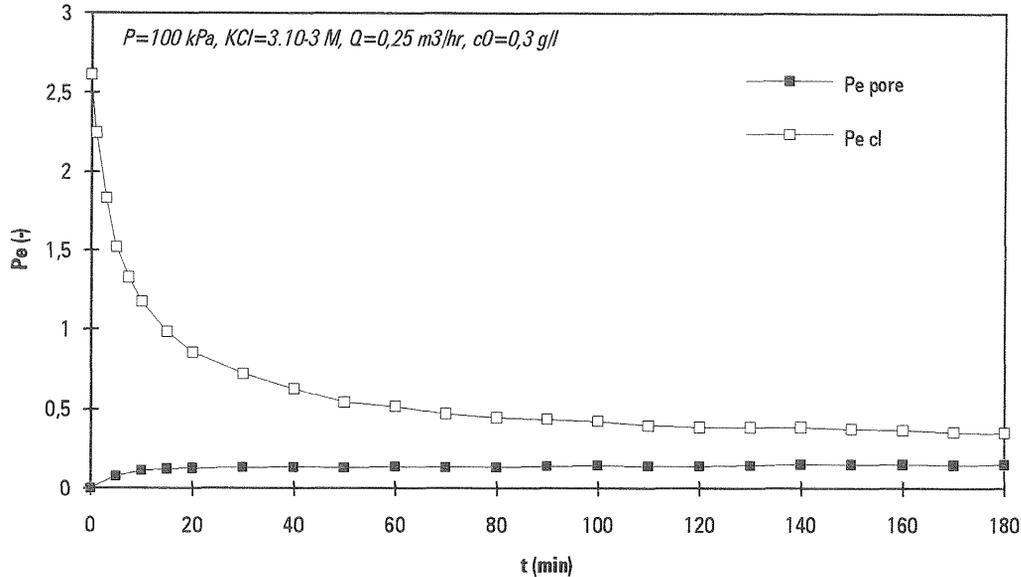


Fig. V-14 : Evolution du Pe dans le pore et du Pe dans la couche limite au cours d'une manipulation, $P=100$ kPa, $KCl=3.10^{-3}$ M, $Q=0,25$ m³/hr, $c_0=0,3$ g/l.

On remarque que le Pe du pore est quasiment constant au long de la manipulation. Ceci s'explique par le fait que lors d'une filtration sur gâteau, le rapport $J.M_d$ est pratiquement constant. Le chemin correspondant à cette manipulation est donc une horizontale sur le graphe V-5. Ainsi, la variation du taux de rejet peut être expliquée seulement par la variation de la concentration de polarisation (vérification de l'hypothèse de travail du chapitre précédent). Par contre, vue la faible valeur du Pe de pore ($Pe_{pore} < 1$), la valeur du rejet intrinsèque R_0 est très différente du taux de rejet R_∞ . Le taux de rejet intrinsèque est dépendant du Pe_{pore} suivant l'équation V-15 qui peut s'écrire aussi :

$$R_\infty = \frac{R_0 e^{Pe_{pore}}}{(e^{Pe_{pore}} - 1) + R_0} \quad (V-41)$$

Ainsi le taux de rejet infini R_∞ et donc le coefficient de partage du pore $\phi=1-R_\infty$ peuvent être déterminés :

- à partir des taux de rejet intrinsèque R_0 calculés dans le chapitre V-2 à l'aide du modèle du film. l'équation V-41 explicitant le transfert dans le pore permet de déterminer R_∞ .
- à partir des variations de R au cours du temps en appliquant le modèle de transfert film-pore (eq. V-35). On voit dans la figure V-15 que l'application de ce modèle permet de mieux décrire les expériences que le modèle du film.

Ces deux modes de calculs donnent les mêmes résultats puisque ils sont basés sur le même modèle. Les valeurs de R_∞ correspondant aux différentes manipulations sont présentés au chapitre suivant en considérant $K_c=K_D=1$, $\delta=1.10^{-4}$ m et $D=1,94.10^{-9}$ m².s⁻¹.

D'autre part, le modèle permet de décrire l'évolution du taux de rejet au cours du temps (fig. V-16). La croissance de R au cours du temps est physiquement expliquée par la diminution de la concentration de polarisation due à la baisse du flux de perméation au cours de la filtration (Pe_{cl} diminue : fig. V-14).

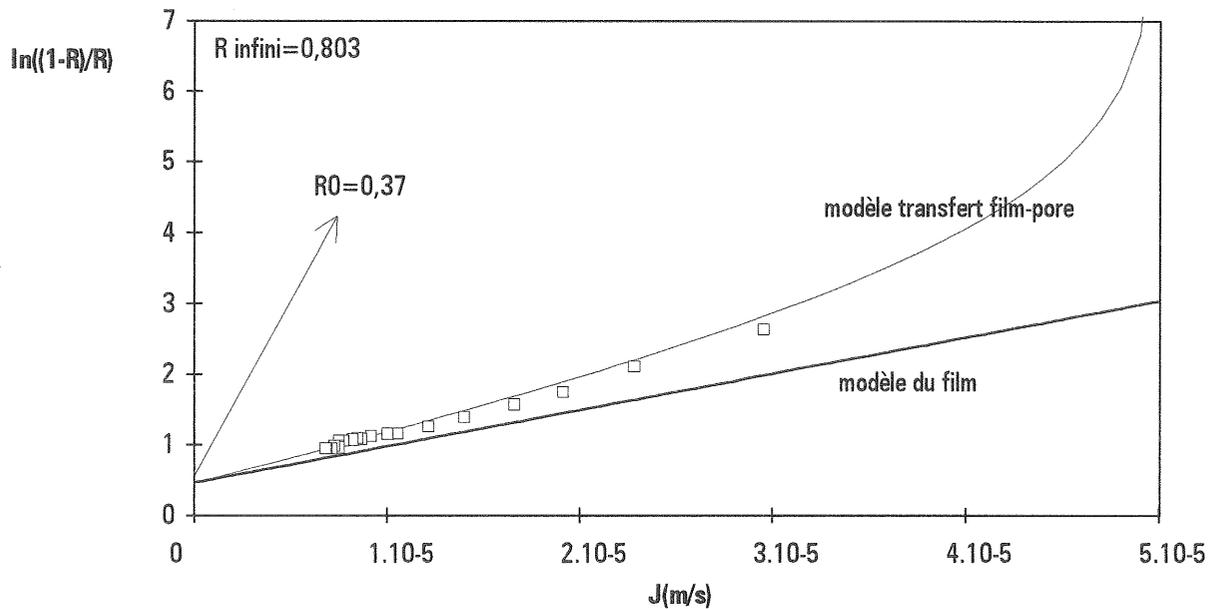


Fig. V-15 : Comparaison du modèle complet (fig. V-5) au modèle équilibre convection-diffusion dans la couche limite (modèle du film eq. V-34). Les symboles représentent les points expérimentaux de la manipulation présentée sur la figure V-16.

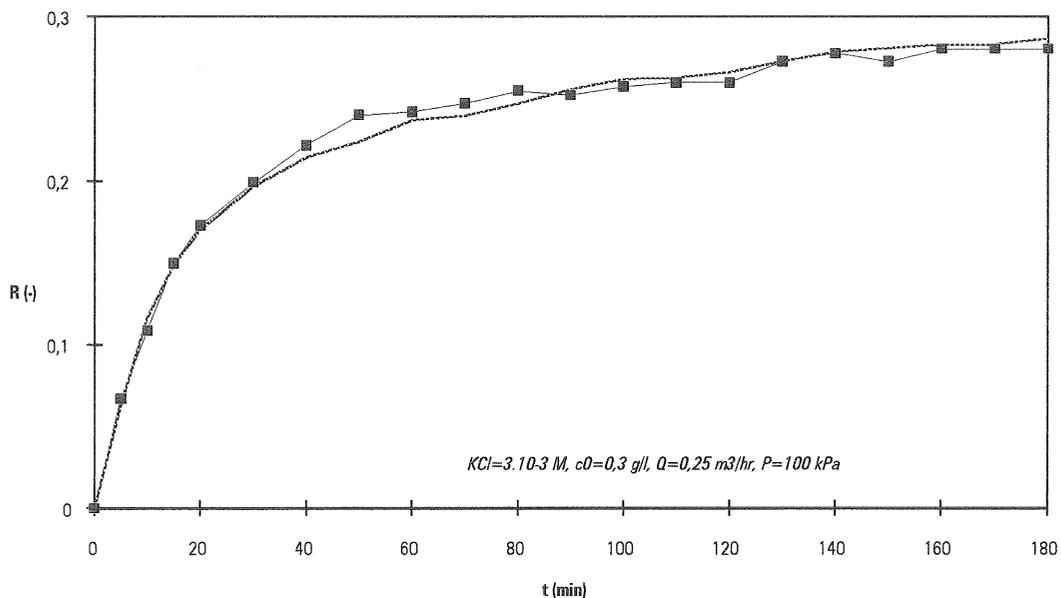


Fig. V-16 : Modélisation de la variation du rejet au cours d'une manipulation en considérant le transfert de sel dans le film et dans le pore (eq. V-35). Les symboles représentent les points expérimentaux et la courbe les résultats de simulation.

V.3.2. Variation du coefficient de partage avec la pression et la force ionique

Les variations du taux de rejet infini avec la pression et la force ionique résultant de l'application du modèle à l'ensemble des expériences sont présentées par les symboles sur la figure V-17.

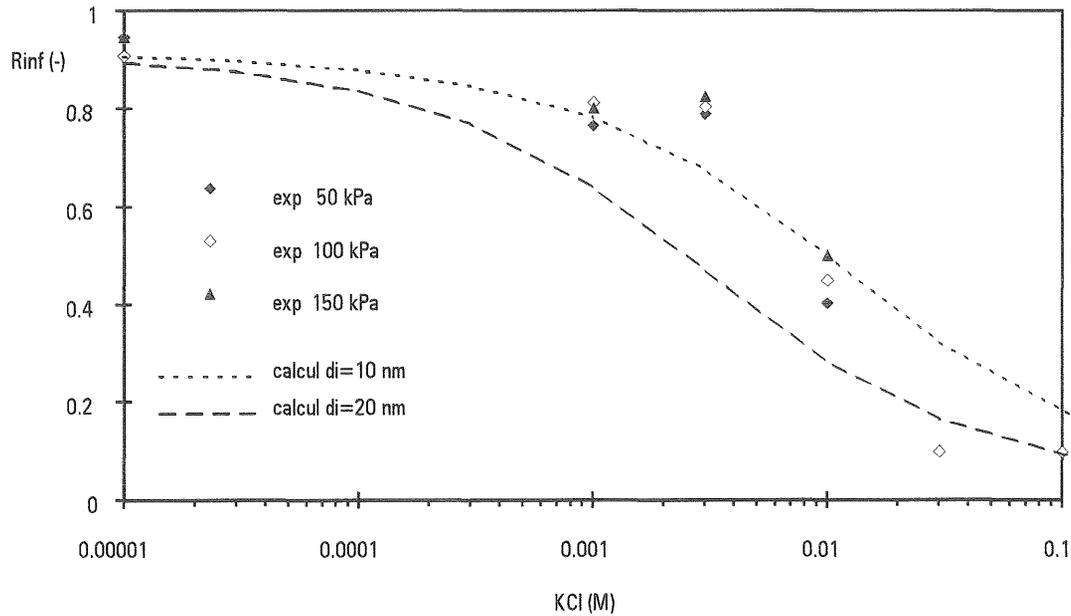


Fig. V-17 : Comparaison du taux de rejet infini expérimental (symboles) et du taux de rejet infini calculé par eq. V-42 pour deux distances interparticulaires (courbes).

Ces résultats montrent une diminution importante du taux de rejet infini avec la concentration en sel. Il semble donc que le rejet de sel par le dépôt soit de type électrostatique. Nous utiliserons donc pour modéliser le rejet un coefficient de partage basé sur un équilibre des ions avec le potentiel électrostatique dans le milieu poreux (eq. V-19). Cette équation est utilisée dans le cas d'un rejet entre deux plaques séparées d'une distance d_i :

$$\phi = 1 - R_{\infty} = (1 - \lambda)^2 \frac{2}{d_i} \int_0^{d_i/2} e^{-\frac{V}{kT}} dx \quad (\text{V-42})$$

Le calcul de R_{∞} , en considérant une distance entre particules constantes dans la gamme de concentration en sel, est porté sur la figure V-17. On remarque que le modèle explique la décroissance de R_{∞} avec la concentration en sel.

On peut aussi à l'aide de calculs itératifs déterminer la valeur de la distance interparticulaire résultant de l'adéquation du modèle de transfert film-pore (eq. V-35) couplé au coefficient de partage (eq. V-42) aux résultats expérimentaux de rejet. Les résultats de tels

calculs sont représentés par les symboles du graphe V-18. Ces variations sont analogues à celles calculées à partir des valeurs de résistance spécifique du gâteau (voir III.2.2). On note en effet une diminution de la distance interparticulaire pour des concentrations en sels inférieures à la concentration critique de coagulation, due à la baisse des interactions répulsives entre particules, suivie d'une augmentation engendrée par la croissance des particules par coagulation. Ainsi, l'analyse du transfert d'eau (résistance spécifique du gâteau) et l'analyse du transfert de sel (rejet de sel) à travers un gâteau de bentonite aboutissent aux mêmes conclusions sur les propriétés du dépôt.

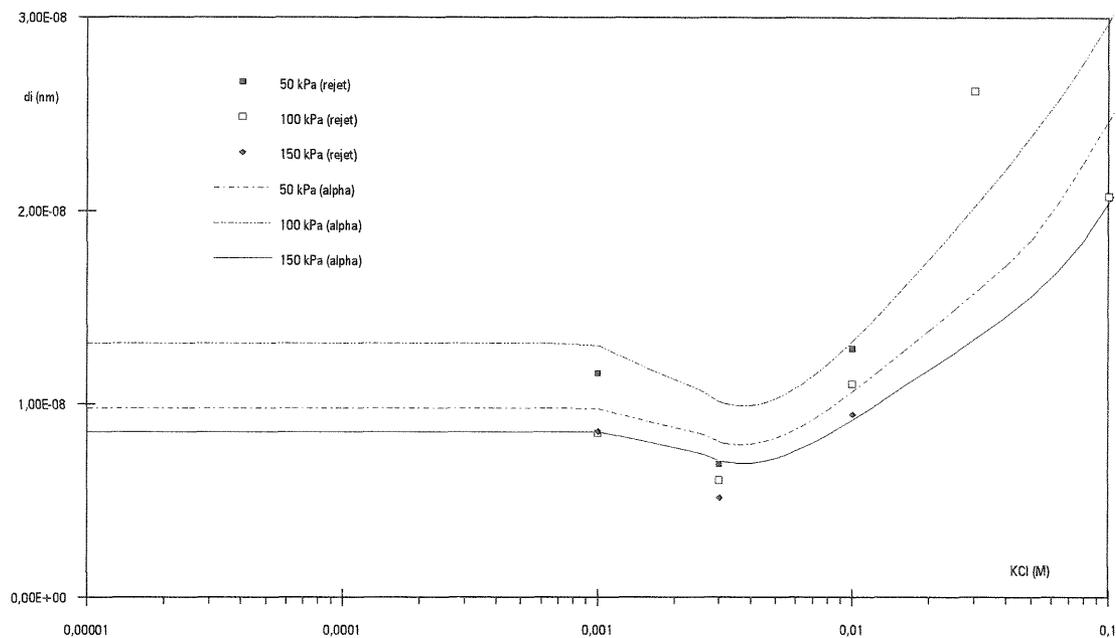


Fig. V-18 : Calcul de la distance interparticulaire correspondant aux taux de rejet expérimentaux (symboles). Les courbes représentent la même distance calculée à partir de l'analyse de la résistance spécifique du dépôt (fig. III-19).

Ce dernier paragraphe montre que la modélisation du taux de rejet et de l'influence des différents paramètres opératoires peut être réalisée de la façon suivante :

- la distance interparticulaire du dépôt nous permet à l'aide de l'équation V-42 de calculer le coefficient de partage et donc le taux de rejet infini qui sont des caractéristiques intrinsèques de la sélectivité du poreux.
- le taux de rejet observé est ensuite déduit par l'équation V-35 qui décrivent le transfert de sel au voisinage de la surface poreuse et à l'intérieur du poreux.

V.3.3. Variation du coefficient de partage avec la valence des sels

L'analyse précédente a été réalisée pour plusieurs types de sels (fig. V-19) d'après les résultats expérimentaux présentés sur la figure V-13. Il en ressort que le taux de rejet infini augmente lorsque la charge du co-ion augmente ($R_{K_2SO_4} > R_{KCl}$) et lorsque la charge du contre-ion diminue ($R_{KCl} > R_{CaCl_2}$). De tels résultats ont souvent été observés sur des membranes de nanofiltration classiques (Rautenbach et Gröschl 1990).

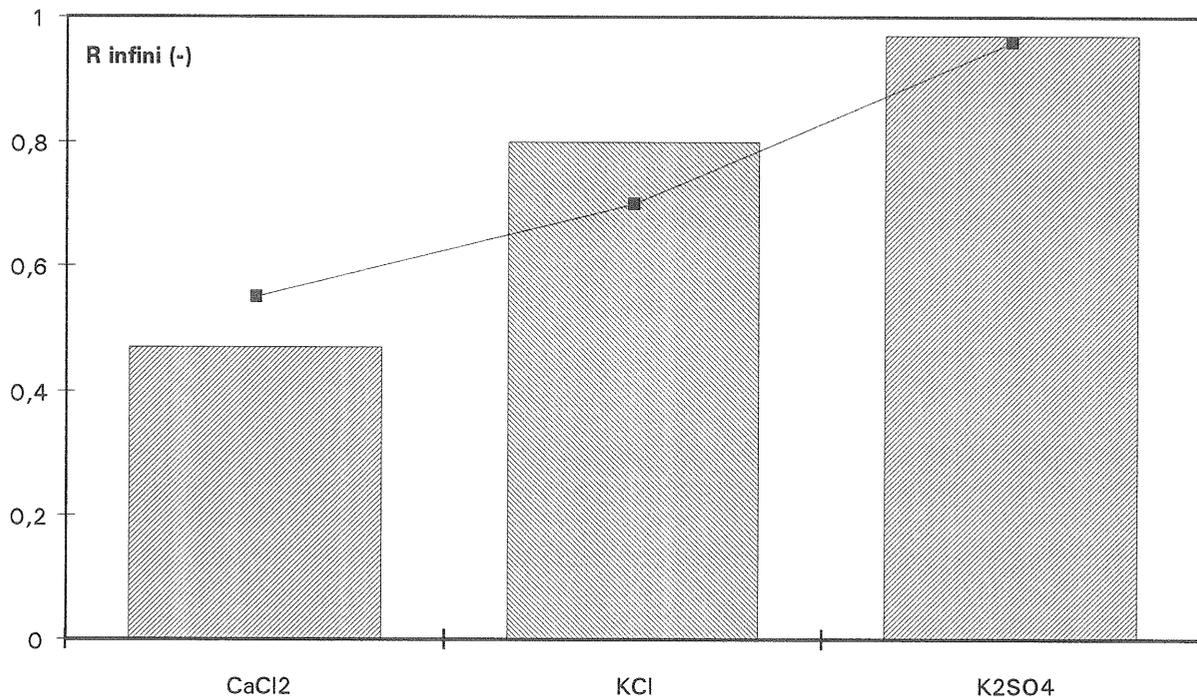


Fig. V-19 : Comparaison des rejets, R_{∞} , obtenus expérimentalement avec différents sels (barres) avec un calcul basé sur l'effet Donnan avec une charge fixe de membrane arbitraire (symboles et courbe).

Ces résultats s'expliquent par l'effet Donnan (eq. V-23). Ainsi en considérant une charge de membrane dense fixe, on explique les variations de R avec la valence des sels (fig. V-19). Un co-ion de valence élevée comme SO_4^{2-} est plus rejeté par les charges négatives de la membrane et donc provoque par électroneutralité un rejet de sel plus important. Au contraire la présence d'un contre-ion comme Ca^{2+} neutralise les charges négatives du poreux et donc réduit le rejet. Dans le cas d'anions de même charge comme KNO_3 et KCl (fig. V-13), la différence peut être expliquée par le fait que NO_3^- soit moins hydraté dans une solution aqueuse que Cl^- , ce qui réduit sa charge effective et donc son rejet par rapport au KCl (Bhattacharyya et Adams à paraître).

V.4 APPLICATION POSSIBLE

Il est difficile de comparer les performances du système membrane d'ultrafiltration colmatée par de la bentonite aux membranes de nanofiltration commercialisées. En effet, le procédé de nanofiltration a été développé pour retenir de petits composés dissous et une grande partie des sels et est donc, de par sa conception, beaucoup plus sélectif. La comparaison des conditions opératoires de ces procédés est présentée ci-dessous :

- ultrafiltration avec dépôt d'argile
 $J=1.10^{-6}$ m/s, $\Delta P=1$ bar, $R=0,25$, $KCl=225$ mg/l ou $KNO_3=180$ mg/l
- nanofiltration sur NF40 (filmtec) d'après Rautenbach et Gröschl (1990)
 $J=1.10^{-6}$ m/s, $\Delta P=10$ bar, $R=0,45$, $KCl=2$ g/l

On note que le procédé de nanofiltration est plus sélectif : le rejet en sel est plus grand et reste important pour des concentrations élevées en sels. Notre système en revanche requiert des pressions dix fois moins importantes et donc des dépenses énergétiques beaucoup plus faibles. Le rejet de sels à partir d'un dépôt de colloïdes sur une membrane d'ultrafiltration pourrait être utilisé pour l'élimination de sel lorsque ils sont en petites quantités. C'est le cas notamment de l'eau brute où des sels comme les nitrates généralement en faible quantité (< 100 mg/l) sont à rejeter. On peut ainsi penser qu'un simple ajout de bentonite lors d'une filtration sur membrane d'ultrafiltration conventionnelle abaisserait la quantité de sel dans le perméat. Cette opération simple permettrait alors à un procédé d'ultrafiltration conventionnel de fonctionner comme une membrane de nanofiltration.

V.5 CONCLUSION

Ce paragraphe a permis de quantifier et d'expliquer physiquement le rejet de sel par un dépôt d'argile sur une membrane d'ultrafiltration.

L'étude a montré que l'on peut obtenir un rejet de sel de 30 % environ lorsque la concentration en sel reste relativement faible (inférieure à 0,2 g/l). Dans ce cas, le procédé est intéressant par rapport à la nanofiltration puisqu'il permet d'obtenir un débit de production identique avec des pressions beaucoup plus faibles (1 bar). Cependant, les taux de rejet obtenus décroissent rapidement lorsque la concentration en sel est supérieure à 0,2 g/l et sont très sensibles à la valence des ions (effet Donnan).

Ce rejet de sel par le dépôt d'argile est expliqué par une exclusion électrostatique : les ions sont rejetés par les charges portées par l'argile. La modélisation du mécanisme de rejet est basée sur :

- le partage électrostatique dû aux interactions entre particules et ions qui définit la sélectivité intrinsèque du poreux vis à vis du sel.
- le transfert de sel par convection et par diffusion dans la couche limite de diffusion et dans le pore contrôlé par les conditions opératoires.

Ainsi, l'analyse des taux de rejet expérimentaux à l'aide d'un tel modèle permet d'expliquer l'influence de la concentration en sel comme l'influence du flux de perméation sur le taux de rejet. De plus, l'application du modèle aux valeurs expérimentales a permis de déterminer une distance interparticulaire identique à celle déduite de l'analyse de la résistance spécifique du gâteau.

CHAPITRE VI

CONCLUSION GENERALE

VI. CONCLUSION GENERALE

Dans une suspension colloïdale comme l'argile, la présence d'électrolytes diminue les interactions électrostatiques entre les particules et déstabilise la suspension. Nous avons ainsi observé que pour une certaine concentration en sel (c.c.c. : concentration critique de coagulation), la taille des particules augmente. L'étude de l'ultrafiltration tangentielle d'argile en milieu salin a ainsi, plus généralement, permis d'appréhender l'influence des interactions entre particules sur la formation, les propriétés hydrauliques et la sélectivité d'un dépôt de colloïdes.

Au niveau expérimental, l'ultrafiltration d'argile s'avère très sensible à la présence de sel dans la suspension. Lors d'une filtration, la baisse du flux de perméation est régie par la formation d'un dépôt sur la membrane (transfert de matière sur la membrane) et par la résistance hydraulique du dépôt (transfert de solvant à travers la membrane et le dépôt). Ces deux mécanismes ont été modifiés par la variation des interactions entre les particules :

- lorsque la concentration en sel augmente mais reste inférieure à la c.c.c., la résistance spécifique du dépôt augmente, puis au delà de la c.c.c. elle diminue de façon importante. La description de la résistance hydraulique spécifique par une loi de Kozeny-Carman a permis d'expliquer ces variations par la combinaison d'une contraction du dépôt (baisse de porosité) et de la coagulation des particules (augmentation de taille des particules constituant le dépôt).
- la présence de KCl modifie aussi profondément la cinétique de dépôt du colloïde sur la membrane. A faible force ionique, il existe un écart à la filtration frontale important : il y a beaucoup moins de dépôt que la quantité de matière amenée à la membrane par le flux de perméation. L'ajout de sel à la suspension réduit cet écart et pour une concentration en sel proche de la c.c.c. le mécanisme de dépôt est de type frontal : toute la matière amenée par convection se dépose. Pour une concentration en sel encore supérieure, il existe un phénomène d'adhésion entre les particules et les parois du circuit. L'ensemble de ces variations est expliqué physiquement par les interactions entre les particules et la surface.

La présence de KCl lors de la filtration joue un rôle important sur l'étape de décolmatage : l'efficacité d'un lavage tangentiel est réduite et le lavage par contre pression devient instantané. Il semble donc que le fonctionnement du procédé d'ultrafiltration de suspensions colloïdales dans son ensemble (colmatage et décolmatage) soit fortement dépendant de la présence de sel et de la valence du sel puisque un comportement différent est observé lors de l'ajout de CaCl_2 . D'autre part, le dépôt de colloïde sur la membrane permet le rejet de sel. Ce rejet dû à la répulsion électrostatique des ions par les surfaces chargées de l'argile diminue très rapidement

lorsque la concentration en sel augmente et lorsque la charge du contre-ions (ions positifs par rapport à la surface négative d'argile) est plus élevée. Ce mécanisme de rejet proche de la nanofiltration pourrait avoir des applications dans le domaine du traitement d'effluent salin peu concentré.

Au niveau théorique, nous avons voulu expliquer physiquement les différents comportements observés lors des expériences. Pour cela, les interactions entre particules ont été intégrées aux lois de transport classiques.

Le mécanisme de sélectivité du dépôt de colloïde pour les sels a été étudié en considérant un transport du sel par diffusion et convection dans le film constitué par la couche limite massique à l'interface membrane solution et par le pore dans toute sa longueur. Le coefficient de partage entre le pore et la solution a été estimé en considérant une distribution de Boltzmann des ions avec le potentiel électrostatique. Ce type d'approche permet de considérer l'influence des conditions opératoires comme le flux de perméation et l'effet des propriétés de la solution sur la sélectivité. Appliqué à nos résultats expérimentaux de rejet, ce modèle déduit des variations de porosité du dépôt avec le sel identiques à celle déterminée par l'analyse de la résistance hydraulique du dépôt. Ces variations de porosité s'expliquent en considérant un équilibre entre la pression due aux forces électrostatiques entre particules et la pression appliquée sur le gâteau.

Le mécanisme de la cinétique de dépôt est décrit par la continuité du transport des particules au voisinage de la membrane résultant de la combinaison de la migration due aux interactions électrostatiques, du flux de perméation et de la diffusion. Le transfert de matière à l'interface (eq. III-49) dépend alors des conditions hydrodynamiques classiques (le flux de perméation, J , et la vitesse tangentielle par l'intermédiaire de l'épaisseur de couche limite massique, δ) mais aussi de paramètres spécifiques à la suspension comme le coefficient de diffusion des colloïdes, D , et un nombre caractérisant la barrière de potentiel d'interaction entre les particules, V_B , qui est directement lié à la stabilité de la suspension. Pour la filtration de particules chargées de taille importante, cette équation explique l'existence du flux critique de solvant due à la migration induite par les interactions et une bonne approximation de ce flux critique est donnée par l'équation suivante :

$$J_{crit} = \frac{D}{\delta} \ln \left(\frac{V_B}{\delta} \right)$$

Ainsi, pour des flux supérieurs au flux critique le régime de filtration est de type frontal (toute la matière amenée par convection se dépose) alors que pour des flux plus faibles il n'y a pas de dépôt (les interactions entre les particules en solution et les particules déposées interdisent le dépôt). Ce modèle prévoit l'existence d'un flux critique de solvant plus élevé que les autres modèles pour des colloïdes dont la taille est comprise entre 0,1 à 10 μm et peut être alors une explication du phénomène d'anomalie de flux observé pour les colloïdes. Pour les solutés de

petites tailles, l'équation de transfert prévoit une situation plus complexe où l'adsorption prend une part non négligeable. Le modèle décrit alors le phénomène de déclin de flux continu déjà observé expérimentalement.

En résumé, lors de la filtration de suspension colloïdale, le fonctionnement d'un procédé à membrane est contrôlé par :

- l'hydrodynamique physique du procédé déterminée par les conditions opératoires.
- mais aussi par la physico-chimie du fluide traité à travers la stabilité de la suspension, qui est un paramètre lié aux interactions entre particules.

Dans la pratique, lors du traitement de l'eau par l'ultrafiltration, ce travail nous permet de relier les caractéristiques (stabilité) des suspensions à leur tendance à colmater les membranes.

NOMENCLATURE

NOMENCLATURE

- A = Constante d'Hamaker, $M.L^2.T^{-2}$
- A_S = surface spécifique d'un solide, L^{-1}
- a = rayon de la particule, L
- c = concentration massique pour l'argile $M.L^{-3}$ et molaire pour les sels L^{-3}
- ccc = concentration critique de coagulation, $M.L^{-3}$
- c_0 = concentration en solution, $M.L^{-3}$
- c_p = concentration dans le perméat, $M.L^{-3}$
- c_r = concentration dans le rétentat, $M.L^{-3}$
- c_m = concentration à la membrane, $M.L^{-3}$
- d_h = diamètre hydraulique, L
- d_i = distance entre les particules dans le dépôt, L
- D = coefficient de diffusion Brownien, $L^2.T^{-1}$
- D_{si} = coefficient de diffusion induit par un cisaillement, $L^2.T^{-1}$
- Da = nombre de Damköhler : rapport vitesse de réaction/diffusion
- e = épaisseur de la plaquette de Montmorillonite, L
- f = coefficient de friction, $M^{-1}.T^{-1}$
- f_H = facteur de forme d'un solide
- F = énergie libre, J
- h = distance de séparation entre les surfaces, L
- I = force ionique, L^{-3}
- J = flux de perméation, $L.T^{-1}$
- J_0 = flux de perméation initial, $L.T^{-1}$
- j_{lim} = flux de perméation limite défini par eq. III-63, $L.T^{-1}$
- k = constante de Boltzmann sous la forme kT , $ML^2.T^{-2}.K^{-1}$
- k = coefficient de transfert dans le film
- k_p = perméabilité d'un milieu poreux, L^2
- K = constante de réaction de premier ordre pour l'adhésion, T^{-1}
- K_r = constante de réaction de premier ordre défini par Ruckenstein and Prieve (1973), T^{-1}
- K_c = facteur stérique pour la convection dans un pore
- K_d = facteur stérique pour la diffusion dans un pore
- l = largeur de la plaquette de Montmorillonite, L
- l_p = épaisseur du milieu poreux, L
- L = longueur de la plaquette de Montmorillonite, L
- L = longueur de la surface filtrante, L
- L_p = perméabilité de la membrane, $M^{-1}.L^2.T^{-1}$

- M_d = masse déposée sur la membrane par unité de surface de membrane, $M.L^{-2}$
 M = charge fixe d'un milieu dense
 M_{disp} = masse disparue dans l'unité au cours d'une UF, $M.L^{-2}$
 n_i = nombre d'ion i par unité de volume, L^{-3}
 N = flux de matière, $M . L^{-2} . T^{-1}$
 N_A = nombre d'Avogadro
 N_i = flux de matière d'espèce i , $M . L^{-2} . T^{-1}$
 N_c = flux de matière pour la coagulation, $M . L^{-2} . T^{-1}$
 N_d = flux de matière pour le dépôt, $M . L^{-2} . T^{-1}$
 p = force d'interaction par unité de surface, $M . L^{-1} . T^{-2}$
 P = pression, $M . L^{-1} . T^{-2}$
 Pe = nombre de Peclet : rapport convection/diffusion
 Pe_{cl} = nombre de Peclet dans la couche limite massique
 Pe_{pore} = nombre de Peclet dans le pore
 Pe_0 = nombre de Peclet au départ de la filtration
 Pe_{crit} = nombre de Peclet critique
 q = charge de soluté en multiple de la charge électronique
 Q_r = débit de circulation du rétentat, $M.L^{-3}.T^{-1}$
 Q_p = débit de perméation, $M.L^{-3}.T^{-1}$
 r = distance de séparation entre le centre de deux sphères, L
 R_G = constante des gaz parfait
 R = taux de rétention observé
 R_0 = taux de rétention intrinsèque
 R_∞ = taux de rétention infini
 R_m = résistance hydraulique de la membrane, $M . L^{-2} . T^{-1}$
 R_c = résistance hydraulique du dépôt, $M . L^{-2} . T^{-1}$
 R^* = indice de colmatage R_c/R_m
 R_a = résistance hydraulique due à l'adsorption, $M . L^{-2} . T^{-1}$
 S = surface utile de la membrane, L^2
 Sc = nombre de Schmidt, v/D
 Sh = nombre de Sherwood : rapport transfert de matière sur diffusion
 T = température absolu, K
 t = temps, T
 $t_{\frac{\sqrt{2}}{2}}$ = temps au bout duquel le flux de filtration est réduit par un facteur $\sqrt{2}$ lors d'une filtration frontale, T^{-1}
 U = vitesse d'un fluide moyenné sur la section d'écoulement, $L.T^{-1}$
 v_h = volume hydrodynamique d'un soluté
 V = énergie potentielle totale d'interaction, $M . L^{+2} . T^{-2}$

- V_R = énergie potentielle d'interaction électrostatique, $M \cdot L^{+2} \cdot T^{-2}$
 V_A = énergie potentielle d'interaction attractive de Van der Waals, $M \cdot L^{+2} \cdot T^{-2}$
 V_r = énergie potentielle d'interaction de répulsion de surface, $M \cdot L^{+2} \cdot T^{-2}$
 V_B = nombre représentant la barrière de potentiel eq. III-52, L
 Vol = volume de la solution dans l'unité d'ultrafiltration, L^3
 W_C = critère de stabilité par rapport à la coagulation
 W_d = critère de stabilité par rapport au dépôt avec un écoulement tangentiel au collecteur
 x = distance sur la direction orthogonale à la surface, L
 y = distance à la surface dans un cylindre
 Y = nombre adimensionnel caractérisant le potentiel électrostatique (eq. II-15)
 z = distance par rapport à l'entrée sur la surface filtrante, L
 z_i = valence de l'ion i ou de l'électrolyte dans chapitre II

Lettres Grecques

- α = résistance spécifique du gâteau déposé sur la membrane, T^{-1}
 β = flux d'écart à la filtration frontale, $M \cdot L^{-2} \cdot T^{-1}$
 δ = épaisseur de couche limite massique, L
 ε = porosité du milieu poreux
 ε = permittivité du milieu (dans chapitre II)
 ε_r = permittivité relative (dans chapitre II)
 ε_0 = permittivité de l'eau à 25°C (dans chapitre II)
 κ = paramètre caractéristique des interactions (κ^{-1} est la longueur de Debye), L^{-1}
 μ = viscosité de la solution, $M \cdot L^{-1} \cdot T^{-1}$
 ν_i = coefficient stochiométrique de l'ion i
 π = pression osmotique
 ϕ = coefficient de partage dans le pore
 ψ = potentiel électrostatique
 ψ_0 = potentiel électrostatique à la surface
 $\psi_{h/2}$ = potentiel électrostatique entre deux plans
 ρ = masse volumique de la solution
 ρ_s = masse volumique du solide constituant le dépôt
 ζ = potentiel zéta de la surface, V

REFERENCES

REFERENCES

- ADAMCZYK Z., "Particle deposition from flowing suspensions," *Colloids and Surfaces*, 39, 1-37 (1989)
- AIMAR P. and R. FIELD, "Limiting flux in membrane separations : a model based on the viscosity dependency of the mass transfer coefficient," *Chem. Eng. Sci.*, 47, 3, 579-586 (1992).
- AIMAR P., S. BAKLOUTI and V. SANCHEZ, "Membrane-solute interactions : influence on pure solvent transfer during ultrafiltration," *J. Membrane Sci.*, 29, 207 (1986).
- ANDERSON J.L. and C.C. REED, "Diffusion of spherical macromolecules at finite concentration," *J. Chem. Phys.*, 64, 8, (1976).
- ANDERSON J.L., F. RAUH, and A. MORALES, "Particle diffusion as a function of concentration and ionic strength," *J. Phys. Chem.*, 82, 5, 608-616, (1978).
- BAUDIN I., "Interactions polymère hydrosoluble / particules : rôle dans le phénomène de colmatage de membranes d'ultrafiltration utilisées pour la production d'eau potable", Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris (1991).
- BHATTACHARYYA D. and R. ADAMS, "Separation of heavy metals and phenol by nanofiltration membrane," to be published in "Handbook on removal of heavy metals from industrial wastewater", CRC Press (1991).
- BONNER F.A. and O'MELIA, "Some aspects of the fouling of ultrafiltration membranes by natural organic matter in water treatment," *AWWA Seminar Proceedings*, Orlando 229-252 (1991).
- BRENNER H., and L.J. GAYDOS, "The constrained Brownian movement of spherical particles in cylindrical pores of comparable radius," *J. Colloid and interf. sci*, 57 (1977).
- CAUSSERAND C., "Etude des mécanismes de sélectivité d'une membrane d'ultrafiltration," Thèse de l'Université Paul Sabatier, Toulouse (1992).
- CHARI K. and R. RAJAGOPALAN, "Deposition of colloidal particles in stagnation point flow," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 81, 1345-1366, (1985).
- CHERYAN, M. "Ultrafiltration Handbook," Technomic Publishing Company Ed., Lancaster, USA (1986).
- CHOE T.B., MASSE P., VERDIER A. and CLIFTON M.J. "Flux decline in batch ultrafiltration : concentration polarization and cake formation", *J. Membrane Sci.*, 26, 1-15, (1986)

- COHEN R.D. and R.F. PROBSTEIN, "Colloidal fouling of reverse osmosis membranes," J. Colloid Interf. Sci., 114, 1, (1986).
- COUSSOT P. and J.M. PIAU, "L'écoulement de boues," La Recherche, 258, 24 (1993)
- CWIRKO E.H. and R.G. CARBONELL, "A theoretical analysis of Donnan dialysis across charged porous membranes," J. Membrane Sci., 48, 155-179 (1990)
- CZARNECKI, J. and T. DABROS, J. Colloid and interf. sci, 78, 25, (1980).
- DE BALMANN, H., "Utilisation de l'ultrafiltration dans le traitement de l'eau", Thèse de l'Université Paul Sabatier, Toulouse, (1988)
- DE BANK P., "Contribution à l'étude de la concentration de boues résiduelles nucléaires. Microfiltration tangentielle sur membranes minérales de suspensions d'hydroxydes ferriques en milieu fortement salin." Thèse de l'Université d'Aix Marseille III, (1990)
- DEEN W.M., "Hindered transport of large molecules in liquid-filled pores," AIChE J., 33, 9, 1409-1424 (1987).
- DELGADO A., F. GONZALEZ-CABALLERO and J.M. BRUQUE, "On the zeta potential and surface charge density of Montmorillonite in aqueous electrolyte solutions," J. Colloid and interf. sci, 113, 1, (1986).
- DURAND G. "Adsorption de polyelectrolytes cationiques à l'interface argile-eau : application à l'étude de la stabilité de suspensions diluées de montmorillonite sodique," Thèse de l'Université Paris VI, (1987)
- ELIMELECH M. "Kinetics of capture of colloidal particles in packed beds under attractive double layer interactions," J. Colloid and interf. sci, 146, 2, (1991).
- FANE A.G., C.D.J. FELL and A.G. WATERS, "The effects of pH and ionic environment on the ultrafiltration of protein solutions with retentive membranes," J. Membrane Sci., 16, 195-210, (1983).
- FORDHAM E.J. and H.K.J. LADVA, "Cross flow filtration of bentonite suspensions, II," J. Colloid and Interf. Sci, 148, 1, 29-34 (1992).
- GOURGUES C., P. AIMAR and V. SANCHEZ, "Ultrafiltration of bentonite suspensions with hollow fiber membranes," J. Membrane Sci., 74, 51-69, (1992).
- GOURGUES, C. "Ultrafiltration de suspensions de bentonite par des fibres creuses : Production d'eau potable," Thèse de l'Université Paul Sabatier, Toulouse, (1991)
- GRABBE A. and HORN R.G. "Double layer and hydration forces measured between silica sheets subjected to various surface treatments," J. Colloid and Interf. Sci, 157, 357-383, (1986).

- GREEN G. and G. BELFORT, "Fouling of ultrafiltration membranes : lateral migration and particles trajectory model," *Desalination*, 35, (1980).
- GUYON E., J-P HULIN and L. PETIT, "Hydrodynamique physique," Editions du C.N.R.S. (1991).
- ELIMELECH M., "Kinetics of capture of colloidal particles in packed beds under attractive double layer interactions," *J. Colloid and Interf. Sci*, 146, 2, (1991).
- HIEMENZ, P.C. (1986) *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekker, New York.
- HOGG R., T.W. HEALY and D. FUERSTENAU, "Mutual coagulation of colloidal dispersions," *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1638 (1966)
- HUNTER R.J. (1989) *Foundations of colloid science*, volume 1, Oxford University Press, Oxford.
- JACAZIO G., R.F. PROBSTEIN, A.A. SONIN and D. YUNG, "Electrokinetic salt rejection in hyperfiltration through porous materials. Theory and experiment," *The J. of Phys. Chem.*, 76, 26, 4015-4023 (1972).
- JIA X. and R.A. WILLIAMS, "Particle deposition at a charged solid/liquid interface," *Chem. Eng. Comm.*, 91, 127-198, (1990).
- LAHOUSSINE-TURCAUD V., M.R. WIESNER and J.Y. BOTTERO, "Fouling in tangential-flow ultrafiltration : the effect of colloid size and coagulation pretreatment," *J. Membrane Sci.*, 52, 173-190, (1990)
- MALLEVIALLE J. and T. CHAMBOLLE, "La qualité de l'eau," *La recherche*, 221, 21 (1990)
- McDONOGH R.M. , A.G. FANE, and C.J.D. FELL, "Charge effects in the cross-flow filtration of colloids and particulates," *J. Membrane Sci.*, 43, 69-85 (1989).
- McDONOGH R.M. , K. WELSCH, A.G. FANE and C.J.D. FELL, "Incorporation of the cake pressure profiles in the calculation of the effect of particle charge on the permeability of filter cakes obtained in the filtration of colloids and particulates," *J. Membrane Sci.*, 72, 197-204 (1989).
- McDONOGH R.M., C.J.D. FELL and A.G. FANE, "Surface charge and permeability in the ultrafiltration of non-flocculating colloids," *J. Membrane Sci.*, 21, 285-294 (1984).
- MEIRELES M., "Influence de la structure poreuse sur le transfert de solvant et de soluté en ultrafiltration," Thèse de l'Université Paul Sabatier, Toulouse (1989).
- MUNCH W.D., L.P. ZESTAR and J.L. ANDERSON, "rejection of polyelectrolytes from microporous membranes," *J. Membrane Sci.*, 5, (1979)

- NAGATA N., K.J. HEROUVIS, D.M. DZIEWULSKI and G. BELFORT, "Cross flow membrane microfiltration of a bacterial fermentation broth," *Biotech. and Bioeng.*, 34, 447-466 (1989).
- NORRISH K., "The swelling of Montmorillonite," *Discuss. Faraday Soc.*, 18, 20 (1954)
- OPONG W.S. and A.L. ZYDNEY, "Diffusive and convective protein transport through asymmetric membranes," *AIChE J.*, 37, 10, (1991)
- PASHLEY R.M. and J.N. ISRAELACHVILI "DLVO and hydration forces between mica surfaces in Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ and Ba²⁺ chloride solutions," *J. Colloid and interf. sci*, 97, 2, (1984).
- PORTER M.C., "Concentration polarization with membrane ultrafiltration," *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 11, 234, (1972).
- PROBSTEIN, R.F. "Physicochemical hydrodynamics : An introduction," Butterworths Ed., London (1989)
- RAJAGOPALAN R. and J.S. KIM "Adsorption of Brownian particles in the presence of potential barriers : effects of different modes of double layer interaction," *J. Colloid and interf. sci*, 83, 2, (1981).
- RAUTENBACH R. and A. GROSCHL, "Separation potential of nanofiltration membranes," *Desalination*, 77, 73-84 (1990).
- REERINK H. and J. Th. G. OVERBEEK, "The rate of coagulation as a measure of the stability of silver iodide sols," *Discuss. Faraday Soc.*, 18, 74 (1954).
- ROBERTSON B.C. and A.L. ZYDNEY, "Hindered protein diffusion in asymmetric ultrafiltration membranes with highly constricted pores," *J. Membrane Sci.*, 49, (1990).
- ROBINSON R.A. and R.H. STOKES, "Electrolytes solutions," Z. Ed., Butterworth, London (1959).
- ROMERO C.A. and R.H. DAVIS, "Global model of cross flow microfiltration based on hydrodynamic particle diffusion," *J. Membrane Sci.*, 39, 157-185, (1988).
- ROUSTON R.C. and R.E. WILDUNG, "Ultimate disposal of wastes to soil," *Chem. Eng. Prog. Symp.*, 65, 97, 19-25 (1969)
- RUCKENSTEIN E. and D.C. PRIEVE, "Adsorption and desorption of particles and their chromatographic separation," *AIChE J.*, 22, 2, (1976)
- RUCKENSTEIN E. and D.C. PRIEVE, "Rate of deposition of Brownian particles under the action of London and double layer forces," *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 2, 1973, 69, 1522

- SHARMA M.M., H. CHAMOUN, D.S.H. SITA MARSA and R.S. SCHECHTER, "Factors controlling the hydrodynamic detachment of particles from surfaces," *J. Colloid Interf. Sci.* 149, 1, (1992).
- SMOLUCHOWSKI M. von, "Mathematical theory of the kinetics of the coagulation of colloidal solutions," *Z. Phys. Chem.*, 92, 129 (1917).
- SPIEGLER K.S. and O. KEDEM, "Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis) : criteria for efficient membranes," *Desalination*, 1, 311-326 (1966)
- STIGTER D. and T.L. HILL, "Theory of the Donnan membrane equilibrium II. Calculation of the osmotic pressure and of the salt distribution in a Donnan system with highly charged colloid particles," *J. Phys. Chem.*, 63, 551-6, (1959).
- STUMM W. and J.J. MORGAN, "Aquatic chemistry, An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters," John Wiley, Inc, (1981)
- TAMAI H. and T. SUZAWA, "Latex deposition on fibers : Effect of electrolytes on rate and interaction energy," *J. Colloid and interf. sci*, 88, 2, (1982).
- TANFORD, C. "Physical Chemistry of macromolecules," John Wiley, New York (1961)
- VAN DE VEN T.G.M., "Effects of electrolytes, polymers and polyelectrolytes on particle deposition and detachment," *Colloids and Surfaces*, 39, 107-126, (1989).
- VERWEY E.J.W., and J.T.H.G. OVERBEEK, "Theory of the stability of lyophobic colloids : The interaction of sol particles having an electric double layer," Elsevier Publishing Company, Inc., New York, (1948).
- WAKEMAN R.J. and E.S. TARLETON, "Colloidal fouling of microfiltration membranes during the treatment of aqueous feed streams," *Desalination*, 83, 35-52, (1991).
- WANDELT B., P. SCHMITZ and D.HOU, "Micro-and ultrafiltration of dilute suspensions : NMR micro imaging of deposit formation in hollow fibers," *Récents progrès en Génie des Procédés, Euromembrane 1992*, Paris, 6, 22 (1992).
- WANDELT B. "Analyse de la formation de dépôts de particules lors d'un procédé d'ultrafiltration tangentielle. Visualisation par imagerie à résonance magnétique nucléaire," *Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse*, (1993)
- WIESE G.R. and HEALY T.W., "Effect of particle size on colloid stability," *Trans. Faraday Soc.* 66,490 (1970).
- ZYDNEY A.L. et COLTON C.K., "A concentration polarization model for the filtrate flux in cross flow microfiltration of particulate suspension", *Chem. Eng. Comm.*, 47, 1-21, (1986)

ANNEXES

ANNEXE A : Couche limite massique

La notion de couche limite a été préalablement utilisée pour étudier l'écoulement autour d'un solide : couche limite laminaire. Ce concept est appliqué pour l'étude aérodynamique (Guyon et coll. 1991). Un gradient de température ou de concentration au voisinage d'une surface crée aussi des couches limite pour le transfert de chaleur ou de masse. De nombreux problèmes de génie chimique dont l'ultrafiltration utilisent la notion de couche limite massique (Cheryan 1986 p85).

Couche limite laminaire

En analysant l'écoulement à l'intérieur d'un tube, on s'aperçoit que le profil de vitesse de Poiseuille n'est pas développé dès l'entrée du tube (voir figure A-1).

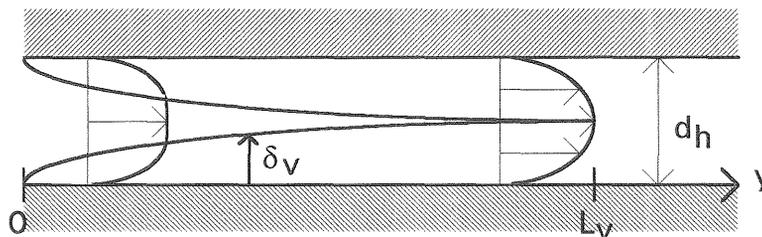


Fig. A-1 : Développement de la couche limite laminaire dans un tube.

En écoulement laminaire, le profil laminaire est pleinement développé (écoulement de Poiseuille pour un tube) lorsque la distance à l'entrée est supérieure à L_v avec :

$$L_v = B d_h Re \quad \text{avec} \quad 0,029 < B < 0,5 \quad (\text{A-1})$$

Pour des distances à l'entrée inférieure on peut considérer que les variations de vitesses ont lieu dans une couche limite de mouvement (fig. A-1). L'épaisseur de la couche limite laminaire correspondant à une valeur de vitesse égale à 99 % de la vitesse maximum est égale à :

$$\delta_v = 5 \sqrt{\frac{\mu z}{\rho U}} \quad (\text{A-2})$$

Cette épaisseur de couche limite peut être modifiée par une aspiration sur la paroi (cas de l'ultrafiltration). Cependant dans notre cas, la vitesse du flux de perméation 1.10^{-5} m/s est négligeable devant la vitesse de circulation 0,1 m/s.

Couche limite massique

De la même façon, pour le transfert de matière il existe une couche limite de matière représentant une zone proche de la paroi où a lieu tout le transfert de matière. Cette couche est plus petite que la couche limite laminaire puisque le transport de masse par diffusion est généralement moins rapide que le transport de quantité de mouvement. Elle est pleinement développée lorsque $L > L_c$ avec :

$$L_c = \frac{0,1Gd_h^3}{D} \quad (\text{A-4})$$

L'épaisseur de la couche limite massique est évaluée par :

$$\delta_c \approx \sqrt[3]{\frac{3Dz}{G}} \approx D^{0,33}U^{-0,33}z^{0,33}d_h^{0,33}$$

où G est le gradient de vitesse exprimé comme U/d_h . De nombreuses expressions, développées par analogie avec le couplage transfert de mouvement et transfert thermique (π . théorème), permettent de calculer l'épaisseur de la couche limite massique. Elles expriment le coefficient de transfert de matière dans la couche, $k=D/\delta$, par l'intermédiaire de, $Sh_{cl} = kd_h/D = d_h/\delta$, en fonction des propriétés physiques de la solution (diffusion, masse volumique et viscosité) et de l'hydrodynamique (vitesse et géométrie de l'écoulement).

La principale relation qui considère une couche hydrodynamique développée ($L > L_v$) et une couche limite de concentration non développée ($L < L_c$) a été écrite par Lévêque en 1917 pour un écoulement laminaire ($Re < 1800$) :

$$Sh_{cl} = 1,86(Re.Sc.\frac{d_h}{L})^{0,33} \quad (\text{A-5})$$

L'équation de Graetz Lévêque est de forme identique mais remplace le facteur 1,86 par 1,62. Pour un écoulement turbulent $Re > 4000$, une autre relation a été développée :

$$Sh_{cl} = 0,023(Re)^{0,8}(Sc)^{0,33} \quad (\text{A-6})$$

Lorsque ni la couche hydrodynamique ni la couche limite de concentration ne sont développées, on utilise la corrélation :

$$Sh_{cl} = 0,664.Re^{0,5}.Sc^{0,33}.\left(\frac{d_h}{L}\right)^{0,5} \quad (\text{A-7})$$

Les équations précédentes représente le transfert moyen le long d'une fibre de longueur L . On peut donc écrire :

$$Sh_{cl} = \frac{d_h}{\delta} = \frac{1}{L} \int_0^L Sh(z) dz \quad (\text{A-8})$$

Le transfert de matière local peut être dérivé de l'équation A-5 :

$$Sh(z) = 0,66.1,86(\text{Re}.Sc.\frac{d_h}{z})^{0,33} \quad (\text{A-9})$$

soit :

$$Sh_{cl} = 1,23(\text{Re}.Sc.\frac{d_h}{z})^{0,33} \quad (\text{A-10})$$

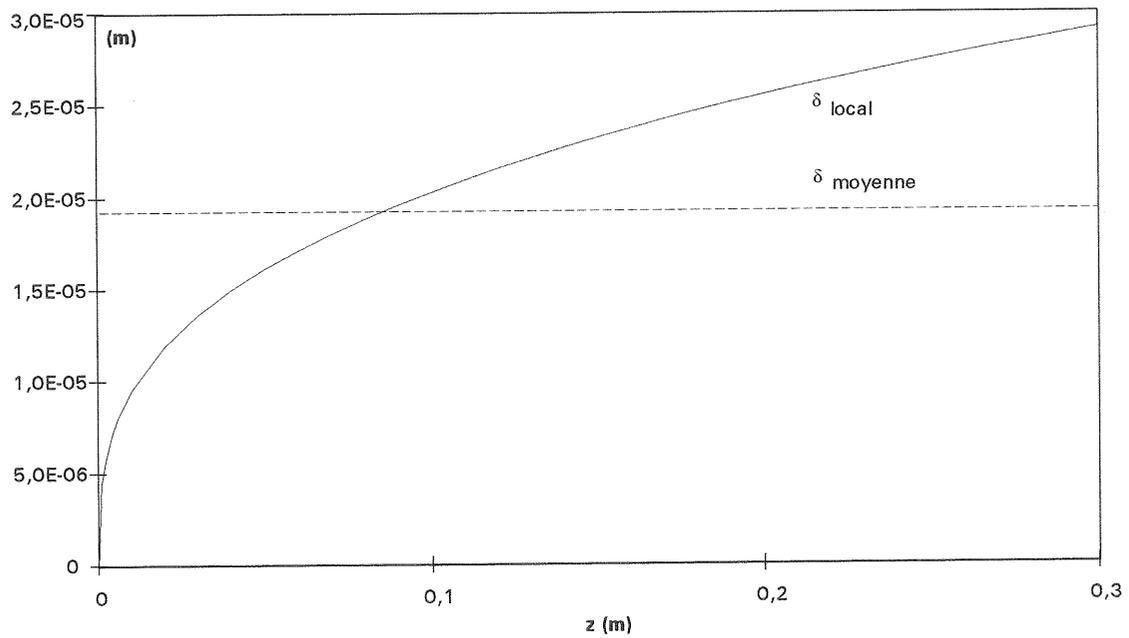


Fig. A-2 : Epaisseur de couche limite massique locale (le long de la fibre) et moyenne.

ANNEXE B : Résolution du modèle (étape 1)

L'équation de base s'écrit :

$$N = J.c - D.\nabla C - \frac{D}{kT}.c.\nabla V = cste$$

$$\text{soit } \frac{dc}{dx} + \left(\frac{J}{D} + \frac{1}{kT} \frac{dV}{dx}\right)c = \frac{N}{D}$$

or la solution de l'équation différentielle de la forme :

$$\frac{dy}{dx} + P(x)y = Q(x)$$

est la suivante :

$$ye^{\int P dx} = \int Qe^{\int P dx} dx + K$$

En considérant que $\int \left(\frac{J}{D} + \frac{1}{kT} \frac{dV}{dx}\right) dx = \frac{J}{D}x + \frac{V}{kT} + K_1$ on peut donc écrire :

$$c = Ke^{-\frac{J}{D}x - \frac{V}{kT}} + \frac{N}{D}e^{-\frac{J}{D}x - \frac{V}{kT}} \int_x e^{\frac{J}{D}x + \frac{V}{kT}} dx$$

où on peut supprimer K_1 puisque K et N sont déjà des constantes à déterminer.

C.L.1 En appliquant la première condition limite :

$$c = c_0 \quad V = V_\delta \quad x = \delta$$

on obtient pour la constante K :

$$K = \frac{c_0 - \frac{N}{D}e^{-\frac{J}{D}\delta - \frac{V}{kT}} \int_\delta e^{\frac{J}{D}x + \frac{V}{kT}} dx}{e^{-\frac{J}{D}\delta - \frac{V}{kT}}}$$

C.L.2 L'application de la deuxième condition limite :

$$c = 0 \quad V = V_0 \quad x = 0$$

conduit aux valeurs suivantes pour le transfert de matière à la surface, N et pour le profil de concentration dans la couche hydrodynamique :

$$N = \frac{Dc_0 e^{\left(\frac{V_0+V_\delta+J}{kT+\frac{J}{D}}\delta\right)}}{\int_0^\delta e^{\frac{V}{kT+\frac{J}{D}}x} dx}$$

$$c = c_0 e^{-\frac{V}{kT+\frac{J}{D}}(x-\delta)} \left[1 + e^{\frac{V_0}{kT}} \frac{\int_0^x e^{\frac{V}{kT+\frac{J}{D}}x} dx}{\int_0^\delta e^{\frac{V}{kT+\frac{J}{D}}x} dx} - 1 \right]$$

Ces équations peuvent se simplifier en considérant que le potentiel électrostatique est nul à l'épaisseur de couche hydrodynamique $V_\delta = 0$. Cette hypothèse est réaliste puisque l'épaisseur de la couche hydrodynamique $1 \mu\text{m}$ est très grande devant les distances maximum d'interactions (50 nm). On peut aussi considérer que le potentiel à la surface est nul $V_0 = 0$. Cela revient à ne pas considérer le premier minimum et donc à n'exploiter les résultats que pour des distances supérieures à celle de ce minimum (zone de la barrière de repulsion). On supprime donc la possibilité d'étudier précisément l'adsorption.

Les équations s'écrivent alors :

$$N = \frac{D \cdot c_0 \cdot e^{\frac{J\delta}{D}}}{\int_0^\delta e^{\frac{V}{kT+\frac{J}{D}}x} \cdot dx}$$

$$c = c_0 \cdot e^{-\frac{V}{kT+\frac{J}{D}}(x-\delta)} \cdot \frac{\int_0^x e^{\frac{V}{kT+\frac{J}{D}}x} \cdot dx}{\int_0^\delta e^{\frac{V}{kT+\frac{J}{D}}x} \cdot dx}$$

ANNEXE C : Résolution du modèle (étape 2)

L'équation déterminant le transfert de matière à la surface peut être simplifiée :

$$N = \frac{D \cdot c_0}{\int_0^\delta e^{\frac{V}{kT} + \frac{J}{D}(x-\delta)} \cdot dx} \quad (C-1)$$

La principale hypothèse est de considérer que les interactions ne sont prises en compte que dans une couche δ_1 inférieure à δ . On considère donc que :

$$\forall x / x > \delta_1 \quad V(x) = 0 \quad (C-2)$$

$$N = \frac{D \cdot c_0}{\int_0^{\delta_1} e^{\frac{V}{kT} + \frac{J}{D}(x-\delta)} \cdot dx + \int_{\delta_1}^\delta e^{\frac{J}{D}(x-\delta)} \cdot dx} \quad (C-3)$$

En considérant que $\int_{\delta_1}^\delta e^{\frac{J}{D}(x-\delta)} dx = \frac{D}{J} (1 - e^{-\frac{J}{D}(\delta_1-\delta)}) = \int_0^{\delta_1} e^{\frac{J}{D}(x-\delta)} dx + \frac{D}{J} (1 - e^{-\frac{J}{D}\delta})$ (C-4)

La relation précédente pour N s'écrit :

$$N = \frac{c_0}{\frac{1}{D} \int_0^{\delta_1} e^{\frac{J}{D}(x-\delta)} (e^{\frac{V}{kT}} - 1) dx + \frac{1}{J} (1 - e^{-\frac{J}{D}\delta})} \quad (C-5)$$

soit si $\delta_1 \ll \delta$:

$$N = \frac{c_0}{\frac{1}{D} e^{-\frac{J}{D}\delta} \int_0^{\delta_1} (e^{\frac{V}{kT}} - 1) dx + \frac{1}{J} (1 - e^{-\frac{J}{D}\delta})} \quad (C-6)$$

Ces simplifications ont donc permis de séparer les termes représentant la convection et la diffusion des interactions de surfaces. En utilisant les nombres adimensionnels tel que $Pe = \frac{J\delta}{D}$

, $Sh = \frac{N\delta}{Dc_0}$ et un nombre V_B caractérisant la barrière de potentiel $V_B = \int_0^\infty (e^{\frac{V}{kT}} - 1) dx$, la

relation x s'écrit :

$$Sh = \frac{1}{\frac{V_B}{\delta} e^{-Pe} + \frac{1}{Pe} (1 - e^{-Pe})} \quad (C-7)$$

Ces calculs ont permis de découpler les résistances au transfert de matière dû à la diffusion (D), la convection (C) et les interactions (I) de la manière suivante :

$$N = \frac{\Delta c}{R_{ICD_{0 \rightarrow \delta}}} = \frac{\Delta c}{R_{ICD_{0 \rightarrow \delta_1}} + R_{CD_{\delta_1 \rightarrow \delta}}} = \frac{\Delta c}{R_{ICD_{0 \rightarrow \delta_1}} - R_{CD_{0 \rightarrow \delta_1}} + R_{CD_{0 \rightarrow \delta}}} = \frac{\Delta c}{R_{I_{0 \rightarrow \delta_1}} + R_{CD_{0 \rightarrow \delta}}}$$

(C-1) (C-3) (C-4) (C-5, 6 et 7)

L'équation C-7 ajoute donc à la résistance au transfert de matière classique (équilibre convection diffusion) une résistance supplémentaire due aux interactions : $\frac{V_B}{\delta} e^{-Pe}$.

ANNEXE D : Simplification de W_c

Le critère de stabilité par rapport à la coagulation des particules s'écrit :

$$W_c = 2a \int_{2a}^{\infty} e^{\frac{V}{kT}} \frac{dr}{r^2} \quad (D-1)$$

$$\text{soit } W_c = 2a \left[\int_{2a}^{\delta_1+2a} e^{\frac{V}{kT}} \frac{dr}{r^2} + \int_{\delta_1+2a}^{\infty} \frac{dr}{r^2} \right] \quad (D-2)$$

$$\text{or } \int_{\delta_1+2a}^{\infty} \frac{dr}{r^2} = \int_{\delta_1+2a}^{2a} \frac{dr}{r^2} + \frac{1}{2a} \quad (D-3)$$

En appliquant ces dernières relations, le critère W_c s'écrit :

$$W_c = 1 + 2a \int_{2a}^{\delta_1+2a} (e^{\frac{V}{kT}} - 1) \frac{dr}{r^2} \quad (D-4)$$

Or en considérant que $\delta_1 \ll 2a$, on peut écrire en première approximation :

$$\int_{2a}^{\delta_1+2a} (e^{\frac{V}{kT}} - 1) \frac{dr}{r^2} = \frac{1}{(2a)^2} \int_0^{\delta_1} (e^{\frac{V}{kT}} - 1) dx \quad (D-5)$$

avec $r=x+2a$

d'où la forme finale pour le critère de stabilité vis-à-vis de la coagulation :

$$W_c = 1 + \frac{\int_0^{\delta_1} (e^{\frac{V}{kT}} - 1) dx}{2a} \quad (D-6)$$

ANNEXE E : Intégration de J_{crit} le long d'une fibre

Le flux critique moyen est la moyenne des flux critiques locaux le long de la fibre :

$$\overline{J_{crit}} = \frac{1}{L} \int_0^L J_{crit} dz = \frac{1}{L} \int_0^L \frac{D}{\delta} \ln\left(\frac{V_B}{\delta}\right) dz \quad (E-1)$$

L'épaisseur de la couche limite δ est relié à la distance sur la fibre z par la relation *. On peut donc introduire le changement de variable $z = (\delta/A)^3$:

$$\overline{J_{crit}} = \frac{1}{L} \frac{3D}{A^3} \int_0^{\delta_L} \delta (\ln V_B - \ln \delta) d\delta \quad (E-2)$$

d'où

$$\overline{J_{crit}} = \frac{3D}{A^3 L} \ln(V_B) \frac{\delta_L^2}{2} - \frac{3D}{A^3 L} \int_0^{\delta_L} \delta \ln(\delta) d\delta \quad (E-3)$$

l'intégrale s'écrit $\int x \ln x dx = \left[\frac{x^2}{2} \ln x - \frac{x^2}{4} \right]$

$$\overline{J_{crit}} = \frac{3}{2} \frac{D}{\delta_L} \ln(V_B) - \frac{3}{2} \frac{D}{\delta_L} \ln(\delta_L) + \frac{3}{4} \frac{D}{\delta_L} \quad (E-4)$$

le flux critique moyen le long de la fibre s'écrit donc :

$$\overline{J_{crit}} = \frac{3}{2} \frac{D}{\delta_L} \left(\ln\left(\frac{V_B}{\delta_L}\right) + \frac{1}{2} \right) \quad (E-5)$$