



HAL
open science

Filtration frontale sur membrane : mise en évidence du volume filtré critique pour l'anticipation et le contrôle du colmatage

Yolaine Bessiere

► **To cite this version:**

Yolaine Bessiere. Filtration frontale sur membrane : mise en évidence du volume filtré critique pour l'anticipation et le contrôle du colmatage. Génie des procédés. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2005. Français. NNT: . tel-00143769

HAL Id: tel-00143769

<https://theses.hal.science/tel-00143769>

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, TOULOUSE III

en vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PAUL SABATIER
Spécialité : Génie des Procédés et de l'Environnement

par

Yolaine BESSIERE

FILTRATION FRONTALE SUR MEMBRANE : MISE EN EVIDENCE DU VOLUME FILTRE CRITIQUE POUR L'ANTICIPATION ET LE CONTROLE DU COLMATAGE

Soutenue publiquement le 27 octobre 2005 à Toulouse devant le jury composé de :

Philippe APTEL	Directeur de recherche, LGC CNRS, Toulouse - (Président)
Patrice BACCHIN	Maître de conférences, Université Paul Sabatier, Toulouse
Corinne CABASSUD	Professeur, INSA, Toulouse
Chrystelle LANGLAIS	Ingénieur de recherche, Degrémont-CERDEG, Croissy
Nathalie LE SAUZE	Professeur, Université Paul Sabatier, Toulouse
Jérémy MAURAGE	Ingénieur procédé, Aquasource, Toulouse
José SANCHEZ	Directeur de recherche, IEM CNRS, Montpellier - (Rapporteur)
Andrea SCHÄFER	Professeur, Université de Wollongong, Australie - (Rapporteur)

Laboratoire de Génie Chimique, Unité Mixte de Recherche 5503, CNRS / INP / UPS, Toulouse

UFR Physique – Chimie – Automatique

Résumé

Les procédés à membranes fonctionnant en mode frontal sont limités par le colmatage. La maîtrise et l'anticipation du colmatage, alors indispensables à la bonne gestion de l'opération, font l'objet de cette étude appliquée à la potabilisation d'eau. Un volume filtré critique, caractérisant la transition entre une accumulation réversible de matière (phase dispersée) et un dépôt irréversible (phase condensée), a été mis en évidence expérimentalement et ses variations avec le flux de filtration et le type de dispersion étudiées. L'analyse et la simulation théorique de la filtration, couplées à la modélisation des propriétés colloïdales, ont permis de relier la pression osmotique au volume filtré critique. Ces résultats ont été utilisés pour améliorer la conduite des opérations de filtration d'une eau de surface : des rinçages réalisés après un volume filtré inférieur à la valeur critique ont conduit à une réduction significative du colmatage et de la consommation énergétique associée.

Mots-clefs : fibre creuse, colmatage, ultrafiltration, matière organique naturelle, argile, colloïde, particule, potabilisation.

Abstract

Membrane processes running in dead-end mode are limited by fouling. Control and anticipation of fouling are thus essential in improving process management: they are the focus of this study where the application in view is drinking-water production. It has been found experimentally that the transition between a reversible accumulation of matter (dispersed phase) and an irreversible deposit (condensed phase) can be characterized by a critical filtered volume; its dependence on filtration flux has been investigated with different kinds of dispersion. By analysing and simulating filtration, using models for the properties of the suspended colloids, the critical filtered volume was found to be related to osmotic pressure. These results have been used to improve the operating mode for filtering natural waters: when rinsing steps are performed before the filtered volume reaches its critical value, there is a significant decrease in fouling and an improvement in energy efficiency.

Key-words: hollow fiber, fouling, ultrafiltration, natural organic matter, clay, colloid, particle, potabilization

Cette thèse s'est déroulée au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse, au sein du département Génie des Interfaces et Milieux Divisés. Je souhaite donc tout d'abord remercier Joël BERTRAND et Pierre AIMAR, respectivement directeur et directeur-adjoint du laboratoire, de m'avoir accueilli au cours de ces trois années.

Ces travaux de recherche se sont déroulés dans le cadre du projet Mem'Eau porté par la société Aquasource. Je remercie Nouhad ABIDINE pour l'enthousiasme et la créativité dont il a fait preuve pendant le suivi de ces travaux. J'associe à ces remerciements l'ensemble du personnel d'Aquasource pour l'aide apportée tout au long de ce projet.

La direction de ce travail a été assurée par Patrice BACCHIN : sa disponibilité et son optimisme inébranlable m'ont permis d'avancer sereinement et de franchir les (nombreux) obstacles qu'ils soient administratifs, matériels ou scientifiques. Pour ses conseils éclairés, pour sa patience, pour sa gentillesse, je lui suis infiniment reconnaissante.

Je tiens à remercier Philippe APTEL d'avoir présidé le jury de soutenance. Que José SANCHEZ et Andrea SCHÄFER soient ici remerciés pour avoir pris le temps de rapporter ce travail. Je remercie également Corinne CABASSUD et Nathalie LE SAUZE d'avoir accepté de siéger au jury de cette thèse. Jérémy MAURAGE et Chrystelle LANGLAIS, interlocuteurs des derniers mois, ont apporté leur contribution à la discussion et je leur en suis reconnaissante.

Une partie de ces travaux s'est déroulée à l'Université de Cranfield dans l'équipe Water Science ; je tiens à remercier Simon JUDD et Bruce JEFFERSON de m'y avoir accueilli ainsi que l'ensemble des PhD et autres stagiaires de passage qui ont contribué à rendre ce séjour tant productif que festif.

L'aboutissement de ces travaux n'aurait pas été possible sans l'appui technique indispensable au bon déroulement de toute activité de recherche : je pense bien sûr à fifi pour l'aspect analytique et à Jean-Christophe ROUCH, tant pour son savoir faire dans la conception de pilotes que pour sa bonne humeur.

Le laboratoire dans son intégralité ainsi que les personnes croisées au cours de ces trois années ont contribué à ce que cette thèse se déroule dans des conditions idéales. Pensées spéciales pour les enseignants de l'IUT, l'Alambic 2^{ème} génération, les « classards » (Bill, Laura, Coline, Audrey, Cheikhou, Désiré, Sylvère), les « expats » (Alexia, Antoine, Laurent, Benj), les « collocs » (Martine et Patrice), les participants des pauses cafés (ou la la !! y'a du monde là !!), PJ, Guigui2000 sans oublier JB (merci encore pour les nombreuses discussions sur les tribulations du jeune docteur !!).

Une petite pensée aux amis sous le soleil p'tite Soum, Fred et Djamel ...

Un grand grand merci à mes parents, à mon frère, à ma nièce (trop mignonne !!) et puis à Alain qui, même si « c'est aux Seychelles qu'la vie est belle », fait qu'elle est plutôt pas mal ici ...

TABLE DES MATIERES

Avant-propos	1
<hr/>	
CHAPITRE I. Etat de l'art et problématique autour de l'eau potable	5
I - Potabilisation d'une eau	6
I.1 - Enjeux	6
I.1.1 - <i>Caractéristiques d'une eau de surface naturelle</i>	6
I.1.2 - <i>Objectifs du traitement</i>	7
I.2 - Voies classiques de traitement	9
I.3 - La place des procédés membranaires	11
II - Généralités sur la filtration par membrane	12
II.1 - De la définition à la mise en oeuvre	12
II.1.1 - <i>Définition</i>	12
II.1.2 - <i>Classification</i>	13
II.1.3 - <i>Configuration</i>	14
II.2 - Modes de fonctionnement	16
II.2.1 - <i>Pression / Flux constant</i>	16
II.2.2 - <i>Tangentiel / Frontal</i>	16
II.3 - Limitations	18
II.4 - Applications des membranes en production d'eau potable	19
II.4.1 - <i>Intégration au niveau 1 : traitement direct par membranes</i>	20
II.4.2 - <i>Intégration dans la filière conventionnelle (niveau 2 et 3)</i>	21
III - Limitations au transfert : une combinaison de phénomènes à mieux appréhender pour mieux les maîtriser	22
III.1 - Décrire le colmatage	22
III.1.1 - <i>Transfert – concepts fondamentaux</i>	23
III.1.2 - <i>Polarisation de concentration</i>	24
III.1.3 - <i>Mécanismes de colmatage – approche phénoménologique</i>	26
III.1.4 - <i>Limitation au transfert par la matière organique</i>	29
III.2 - Prévoir / Anticiper	35
III.2.1 - <i>Caractérisation analytique des eaux</i>	35
III.2.2 - <i>Indicateurs de colmatages</i>	36
III.3 - Limiter l'accumulation	39
III.4 - Eviter	40
III.4.1 - <i>Définition de la notion de flux critique</i>	40
III.4.2 - <i>Conséquences en filtration tangentielle</i>	41
III.4.3 - <i>Limitation / extension au mode frontal</i>	41
III.5 - Agir / réagir	42
III.5.1 - <i>Les rétrolavages</i>	42
III.5.2 - <i>Les nettoyages chimiques</i>	43
IV - Objectifs, problématique et approche de l'étude	45

CHAPITRE II. Matériels et méthodes49

I - Filtrations	50
I.1 - Filtration à flux constant	50
I.1.1 - <i>Le pilote de laboratoire (Pilote UF-L)</i>	50
I.1.2 - <i>Les pilotes sur site (UF-C)</i>	52
I.1.3 - <i>Les membranes</i>	54
I.2 - Filtration à pression constante	55
I.2.1 - <i>Pilote Cranfield</i>	55
I.2.2 - <i>Les membranes</i>	57
II - Méthodes d'analyse	58
II.1 - Paramètres globaux	58
II.1.1 - <i>pH</i>	58
II.1.2 - <i>Température</i>	58
II.1.3 - <i>Conductivité</i>	58
II.2 - Matière Organique naturelle	59
II.2.1 - <i>Carbone organique</i>	59
II.2.2 - <i>Spectrophotométrie d'absorbance UV</i>	59
II.3 - Particules en suspension	60
II.3.1 - <i>Turbidité</i>	60
II.3.2 - <i>Matières en suspension</i>	60
II.4 - Potentiel zêta	60
II.5 - Taille	61
II.5.1 - <i>Granulométrie</i>	61
II.5.2 - <i>Chromatographie</i>	61
III - Suspensions modèles	62
III.1 - Latex	62
III.2 - Bentonite	62
IV - Eaux naturelles	64
IV.1 - Albert Water Treatment Work	64
IV.2 - Canal du midi	64
V - Synthèse des matériels et méthodes mis en oeuvre	65

CHAPITRE III. Caractérisation du colmatage : de l'approche analytique du fluide à la détermination expérimentale d'un volume filtré critique67

I - Identification des éléments responsables du colmatage	68
I.1 - Objectifs	68
I.2 - Effet du caractère hydrophile / hydrophobe sur le colmatage	68
I.2.1 - <i>Fractionnement d'une eau</i>	68
I.2.2 - <i>Filtration</i>	72
I.2.3 - <i>Discussions</i>	78
I.3 - Conclusions	79

II -	Caractérisation du colmatage par l'étude des conditions critiques	81
II.1 -	Objectifs / mise en œuvre	81
II.2 -	Méthode	82
II.3 -	Détermination des conditions critiques - suspensions modèles	83
II.3.1 -	<i>Mise en évidence des conditions critiques</i>	83
II.3.2 -	<i>Détermination d'un paramètre procédé : le Volume Filtré Critique (VFC)</i>	85
II.4 -	Analyse par identification des contributions	87
II.4.1 -	<i>Méthode</i>	87
II.4.2 -	<i>Détermination de la pression osmotique critique II_{crit}</i>	90
II.4.3 -	<i>Interprétation des cycles filtrations/rinçages avec la pression osmotique critique</i>	91
II.4.4 -	<i>Pression osmotique critique, Volume filtré critique et cinétique de filtration.</i>	95
II.4.5 -	<i>Discussion</i>	97
II.5 -	Conclusions	99
 CHAPITRE IV. Simulation du colmatage : mise en évidence théorique du volume filtré critique		101
<hr/>		
I -	Démarche et Objectifs	102
II -	Description des modèles et des simulations	103
II.1 -	Principe de la description	103
II.2 -	Modélisation des propriétés de la suspension	104
II.2.1 -	<i>Pression osmotique</i>	104
II.2.2 -	<i>Diffusion</i>	106
II.3 -	Simulation de filtration frontale	109
II.3.1 -	<i>Description</i>	109
II.3.2 -	<i>Simulation transitoire</i>	111
II.3.3 -	<i>Simulation pseudo-stationnaire</i>	112
III -	Simulation du transfert de matière	114
III.1 -	Comparaison transitoire / pseudo stationnaire	114
III.2 -	Résultats de simulation	114
III.3 -	Effet des paramètres opératoires	118
III.4 -	Simulation des phases de rinçages	122
III.4.1 -	<i>Description de la simulation</i>	122
III.4.2 -	<i>Profils de concentration</i>	123
III.4.3 -	<i>Cinétique de déconcentration</i>	124
IV -	Discussions	127
IV.1 -	Cinétique de colmatage	127
IV.2 -	Pression osmotique critique	129
IV.3 -	Conditions critiques de colmatage	131
IV.4 -	Utilisation de la simulation pour la description quantitative du colmatage	132
V -	Conclusions	133

CHAPITRE V. Impact du volume filtré critique sur le procédé 135

I - Détermination des conditions critiques sur des eaux réelles	136
I.1 - Eau peu turbide	136
I.1.1 - <i>Matériel</i>	136
I.1.2 - <i>Procédure</i>	136
I.1.3 - <i>Résultats</i>	137
I.1.4 - <i>Discussion</i>	138
I.2 - Eau chargée en particules	142
I.2.1 - <i>Matériel</i>	142
I.2.2 - <i>Procédure</i>	142
I.2.3 - <i>Résultats</i>	143
I.3 - Sensibilité du paramètre	144
I.3.1 - <i>Volume de rinçage</i>	144
I.3.2 - <i>Matériau membranaire</i>	145
II - Opérations « sub-critiques »	146
II.1 - Succession de cycles filtration / rinçage	146
II.1.1 - <i>Evolution du colmatage</i>	146
II.1.2 - <i>Discussion</i>	148
II.2 - Cycles filtration / rinçage / rétrolavage	150
II.2.1 - <i>Evolution du colmatage</i>	150
II.2.2 - <i>Discussion</i>	152
II.3 - Analyse globale de l'apport des rinçages	155
II.3.1 - <i>Productivité et consommation énergétique : deux critères clés</i>	156
II.3.2 - <i>Effet des conditions opératoires sur les critères clés</i>	161
III - Conclusion	167
CONCLUSION GENERALE	169
<hr/>	
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	173
<hr/>	
NOMENCLATURE	179
<hr/>	
ANNEXES	183
<hr/>	
LISTE DES TRAVAUX	191
<hr/>	

AVANT-PROPOS

Bien que l'eau recouvre plus de 70 % de notre planète, seuls 2,5 % sont constitués d'eau douce parmi lesquels uniquement 0,3 % correspondent à des ressources facilement accessibles et renouvelables comme les lacs et les rivières le reste étant principalement concentré dans les glaciers. De plus, l'eau est répartie dans le monde de façon très inégale : si 9 pays (Brésil, Russie, Indonésie, Chine, Canada, Etats-Unis, Inde, Colombie et Pérou) se partagent 60 % des réserves mondiales d'eau douce, 28 souffrent de pénurie chronique et 80 de pénuries ponctuelles.

Outre le fait que les populations ne disposent pas d'un accès égal à l'eau, plusieurs facteurs - en grande partie humains - tendent à en limiter encore la disponibilité. En effet, l'eau est bien trop souvent consommée avec excès : dans la vie domestique, la consommation croît avec le niveau de vie des populations. De plus 45 % de l'eau captée sont perdus, par drainage, fuite et évaporation lors de l'irrigation et par fuite dans les réseaux de distribution d'eau potable. Ainsi, de 1940 à 1990, la consommation mondiale d'eau a quadruplé tandis que la population du globe doublait [Observateur OCDE 2003⁷⁰].

Enfin, le problème de l'eau dans le monde n'est pas uniquement quantitatif, il est aussi qualitatif. En effet, l'augmentation de l'activité industrielle et humaine se traduit par d'importants rejets d'eaux usées, qui polluent et dégradent les écosystèmes aquatiques. Aujourd'hui, un milliard d'individus boivent couramment une eau impropre à la consommation. Cette pollution pose un grave problème de santé publique, et pourrait, à l'avenir, rendre les réserves disponibles progressivement inexploitable.

D'ici à 2025, compte tenu d'une population mondiale qui dépassera 8 milliards d'habitants, contre 6,4 actuellement, et compte tenu aussi de la multiplication des besoins et de la pollution engendrée par l'activité humaine croissante, la demande augmentera de façon significative : les Perspectives de l'environnement de l'OCDE [OCDE 2001⁷¹] prévoient une hausse des prélèvements de 31 % entre 1995 et 2020. Une population importante sera ainsi confrontée à la pénurie d'eau ou à un risque

alimentaire lié à sa consommation. Cette crise de l'eau annoncée risque d'être à la base de conflits de plus en plus importants [Observateur OCDE 2003⁷⁰].

Ainsi, les enjeux économiques et sociaux soulevés par la problématique de la disponibilité de l'eau potable ont poussé tant les industriels que les plus hautes autorités politiques, nationales ou régionales à s'intéresser au développement de nombreux procédés de traitement de l'eau et à favoriser l'innovation technologique dans ce secteur. C'est dans ce cadre que, depuis une vingtaine d'années, des efforts importants se sont portés sur le développement de procédés mettant en œuvre des membranes. En effet, cette technique de séparation permet une désinfection partielle ou totale des eaux garantissant la sécurité alimentaire tout en limitant l'utilisation d'adjuvants chimiques.

Toutefois, même si l'utilisation de procédés membranaires tend à s'intensifier, ceux-ci présentent une limitation de taille : le colmatage, c'est-à-dire l'accumulation de matière à la surface de la membrane qui est inhérente à ce mode de séparation. Le colmatage concourt à accroître la consommation d'énergie, à augmenter les fréquences de nettoyages et indirectement à réduire la durée de vie des membranes ; autant d'éléments qui font du colmatage un enjeu majeur du développement des procédés de séparation mettant en œuvre des membranes.

Depuis l'avènement des membranes, de nombreuses études dont les premières datent des années 1970 [Michaels 1968⁶⁷, Porter 1972⁷⁵] ont eu pour objet l'amélioration de la compréhension des phénomènes impliqués dans le colmatage avec pour ambition à plus ou moins court terme de pouvoir l'anticiper, voire le maîtriser. Ces efforts visent d'une part à identifier les éléments responsables du colmatage, d'autre part à proposer des méthodes de quantification visant à amener des indications pour améliorer la conduite des opérations. C'est ainsi que le Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse a entrepris depuis le milieu des années 1980 des études tant théoriques qu'expérimentales sur la formation, le développement ainsi que le comportement de dépôts lors d'opérations de filtration. Il y a une dizaine d'années, il a été mis en évidence de façon théorique un flux critique, défini - en filtration tangentielle - comme le flux au-dessous duquel il est possible de filtrer sans entraîner la formation d'un dépôt irréversible à la surface de la membrane [Bacchin 1994⁶, Field *et al.* 1995³¹]. Ce concept a été repris et développé internationalement par de nombreuses équipes¹ et a montré son intérêt pour la conduite des procédés dans des secteurs appliqués. Ces travaux ont été poursuivis localement en s'attachant notamment à proposer les prémices de conditions critiques en mode frontal [Harmant et Aimar 1998³⁹] ou plus récemment en développant un protocole rigoureux de détermination des conditions critiques en filtration tangentielle [Espinasse 2003²⁷].

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du Projet MemEau («procédé de clarification de l'eau : pour une gestion maîtrisée de la qualité, de l'énergie, des rejets et des coûts») labellisé par le réseau de recherche et d'innovation technologique « Eau & technologies de l'environnement » (RITEAU). Ce projet qui a débuté en septembre 2002 est coordonné par la société Aquasource (Toulouse, France)

¹ Plusieurs workshop ont d'ailleurs eu lieu sur ce sujet ; le dernier « Fouling and Critical Flux » s'est tenu en Finlande en 2004

qui souhaite ainsi développer des unités de filtration par fibres creuses (en polysulfone et en acétate de cellulose) fonctionnant uniquement en filtration frontale de façon à limiter tant le coût d'investissement que celui de fonctionnement (cf. Annexe I).

Dans ce cadre, les objectifs généraux de cette thèse consistent à proposer :

- des outils pour appréhender le potentiel à colmater d'une eau
- une optimisation du procédé tout frontal afin de limiter l'impact du colmatage.

Nous verrons ainsi, dans un premier temps, comment il est possible de mettre en évidence expérimentalement et théoriquement un volume filtré critique qui définit l'apparition d'un colmatage irréversible. Nous évaluerons ensuite les utilisations possibles de ce volume filtré critique pour caractériser le potentiel colmatant d'une eau réelle et pour conduire des opérations de filtration en minimisant le colmatage irréversible (opérations sub-critiques). La thèse avancée dans ce manuscrit est que le volume filtré critique peut s'avérer être un concept clef pour l'anticipation et le contrôle du colmatage en filtration frontale.

CHAPITRE I. Etat de l'art et problématique autour de l'eau potable

Le premier chapitre de cette thèse s'attache en premier lieu à présenter le traitement de l'eau, ses objectifs et ses enjeux, ainsi que les facteurs qui ont concouru au développement des procédés membranaires dans ce secteur.

Une présentation des principes fondamentaux relatifs aux procédés de séparation membranaire fera l'objet de la seconde section de façon à mettre en évidence les spécificités permettant la production d'une eau de qualité.

Puis, une attention toute particulière sera portée aux phénomènes limitants (polarisation de concentration, colmatage par divers mécanismes) pour lesquels une revue des travaux de recherche dans le cadre du traitement de l'eau par membrane sera proposée : après une description des concepts fondamentaux, les divers moyens pour maîtriser le colmatage seront présentés.

La problématique de notre étude ainsi que le plan adopté dans ce mémoire feront l'objet de la dernière section de ce chapitre.

I - Potabilisation d'une eau

I.1 - Enjeux

Vers le milieu du XX^e siècle, s'est imposée la conception d'une véritable politique de l'eau sous la pression d'une série de faits devenus évidents : à l'échelle mondiale, la demande en eau croît plus vite que la population et, en de nombreuses régions, se pose le problème des limites de la ressource. L'homme prend aussi conscience de la nécessaire protection de l'eau contre des agressions qui pourraient en détériorer irrémédiablement la qualité et, par conséquent, celle de l'environnement. Si les eaux souterraines ont longtemps été la principale ressource en eau utilisée pour la potabilisation, l'exploitation des eaux de surface s'intensifie depuis quelques années. Ainsi, ces dernières font l'objet de cette étude.

I.1.1 - Caractéristiques d'une eau de surface naturelle

Une eau de surface naturelle est un milieu particulièrement complexe : pluies, ruissellement ou encore infiltrations induisent une charge en éléments solubles et particulaires. Les diverses substances contenues dans les eaux de surfaces proviennent donc de l'altération des roches, du lessivage des sols ou encore de la décomposition des espèces végétales ou animales.

Une eau sera naturellement composée de gaz dissous, de substances minérales et organiques ou encore de micro-organismes qu'il s'agisse de bactéries, de virus ou de planctons (Tableau I-1).

Tableau I-1 : Principaux constituants d'une eau de surface

	<i>Substances organiques</i>	<i>Substances minérales</i>
Composés dissous	Substances humiques, micropolluants, polysaccharides, protéines	Sels, métaux
Composés particulaires	Planctons, colloïdes, végétaux, virus, bactéries	Sables, argiles, limon, silice, colloïdes

La composition d'une eau est donc très variable d'un site à l'autre, puisque étroitement liée à la nature des sols ainsi qu'à la végétation environnante, mais aussi dans le temps (saison, orage, ...).

A ceci s'ajoute de façon grandissante la contribution humaine qui amène des substances dues aux rejets des eaux usées domestiques, d'effluents industriels ainsi qu'aux épandages d'engrais et de pesticides entre autres.

I.1.2 - Objectifs du traitement

L'objectif du traiteur d'eau est de fournir au consommateur une eau de qualité tant sur un plan sanitaire que sur un plan organoleptique. Aujourd'hui, 63 critères permettent d'évaluer la qualité d'une eau en Europe (ces critères étaient au nombre de 6 en France à la fin du XIX^e siècle) ; l'objectif ici n'est pas de faire un inventaire exhaustif de ces critères mais de présenter de façon plus globale les provenances et conséquences des principaux facteurs entrant en ligne de compte dans la qualité de l'eau.

Sécurité alimentaire

On distingue parmi les facteurs susceptibles d'avoir un impact sanitaire les substances indésirables (fer, nitrates, plomb, ...), les substances toxiques (arsenic, pesticides, ...) et enfin, les paramètres microbiologiques.

Le fait qu'une eau soit qualifiée de potable ne signifie pas qu'elle soit exempte de matières polluantes mais que leur concentration a été jugée suffisamment faible pour ne pas mettre en danger la santé du consommateur. Elle doit cependant être exempte d'organismes pathogènes (bactéries, virus) et d'organismes parasites de façon à limiter les risques sanitaires (Tableau I-2) ; même si les grandes épidémies d'origine hydrique (typhoïde, choléra) ne se rencontrent plus en France, la qualité microbiologique des eaux reste une préoccupation essentielle.

Tableau I-2 : Risques microbiologiques

<i>origine</i>	<i>Maladies</i>	<i>Germes responsables</i>
Bactérienne	Fièvres typhoïdes	Salmonella
	Fièvres, infections pulmonaires, insuffisances rénales	Legionella
	Dysenterie bacillaire	Shigella
	Choléra	Vibrio cholerae
	Gastro-entérites aiguës	Escherichia coli, Salmonella, Shigella, ...
Virale	Hépatites	Virus hépatiques
	Poliomyélite	Virus poliomyélique
	Gastro-entérites aiguës	Virus de Norwalk, rotavirus, enterovirus,...
Parasitaire	Dysenterie amibienne	Entemaeba histolytica
	Gastro-entérites	Giardia-lambia, cryptosporidium

Du point de vue de la gestion des installations, les matières organiques naturelles (MON) comptent également parmi les composés importants.

En effet, elles sont susceptibles d'engendrer de multiples problèmes au cours des procédés de potabilisation : même si elles ne sont pas toxiques en tant que telles, leur présence dans les eaux potables peut engendrer des problèmes de santé publique, soit par formation de composés toxiques (principalement des trihalométhanes) après réaction avec le chlore utilisé pour la désinfection [Richardson 2003⁷⁷], soit par reviviscence bactérienne dans les réseaux de distribution dans la mesure où elles représentent un substrat potentiel [Sibille 1998⁸⁶]. Elles sont, de plus, connues pour leur capacité à piéger et transporter divers polluants organiques ou non.

L'élimination des MON fait donc partie des principaux objectifs de façon à pouvoir assurer l'approvisionnement en eau exempte d'organisme pathogène tout en limitant la formation des sous-produits de désinfection et à pouvoir ainsi trouver le meilleur compromis entre risques biologiques et risques chimiques (Figure I-1). Les recommandations (décret n° 2001-1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exception des eaux minérales) préconisent un carbone organique total inférieur à 2 mg.L⁻¹.

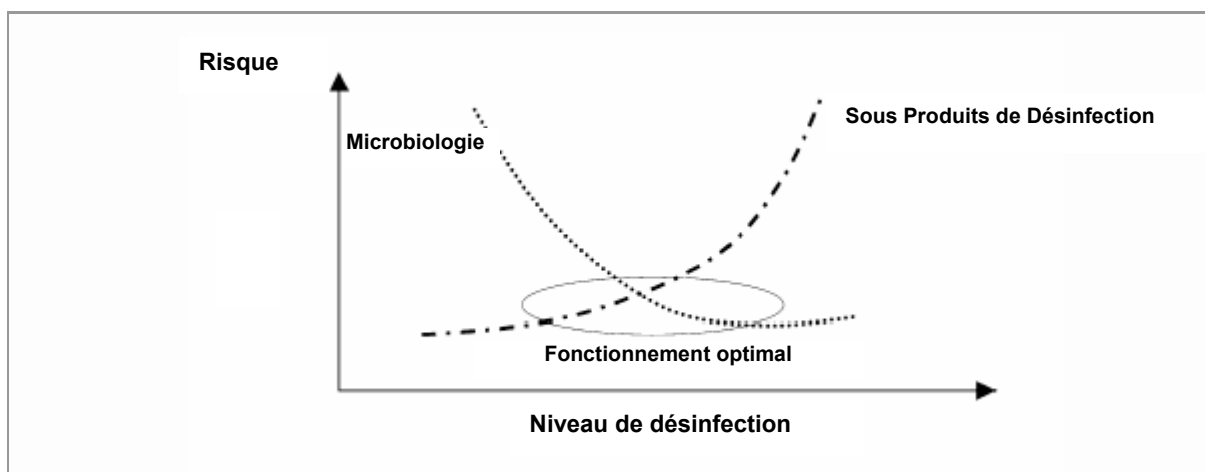


Figure I-1 : Compromis entre risque biologique et chimique [Sadiq et Rodriguez 2004⁷⁹]

Caractère organoleptique

A la notion de danger présentée précédemment s'ajoute une notion d'agrément vis-à-vis du goût et de l'aspect (odeur, couleur).

C'est là encore une partie de la matière organique, les substances humiques, qui est principalement responsable de la coloration des eaux de surfaces [Young *et al.* 1996⁹³]. Par définition, les substances humiques représentent la fraction de la matière organique qui est adsorbable sur les résines microporeuses XAD-8 [Leenheer 1981⁶⁰] et présentent un caractère hydrophobe marqué. Elles constituent généralement de 30 à 60 % de la matière organique des eaux de surface [Martin-Moussset *et al.* 1997⁶⁵] et peuvent être divisées en trois classes : les acides humiques insolubles pour des pH inférieurs à 2, les acides fulviques solubles quel que soit le pH et les humines insolubles à tous les pH.

Les colloïdes, particules de taille comprise entre 1 µm et 1 nm, de façon générale contribuent également à la couleur et à la turbidité des eaux de surface. Ils proviennent de la dissolution de substances minérales, de l'érosion, de la décomposition des matières organiques, des déchets agricoles entre autre. La référence de qualité est de 0,5 NTU en sortie de traitement et de 2 NTU au robinet.

La Figure I-2 présente une synthèse des principaux risques et désagréments susceptibles d'être rencontrés en production d'eau potable ; leurs origines étant présentées, la section suivante s'attache à résumer les méthodes conventionnelles utilisées pour y remédier.

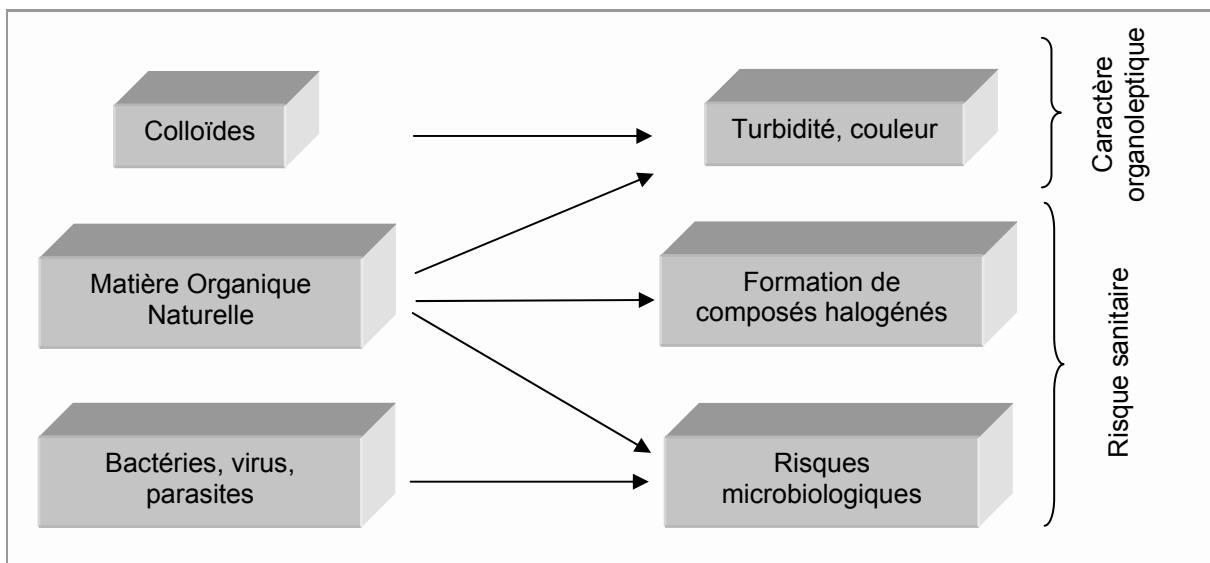


Figure I-2 : Les désagréments et leur(s) origine(s)

I.2 - Voies classiques de traitement

Comme nous l'avons vu précédemment, le traitement à appliquer aux eaux destinées à l'alimentation consiste, dans la majorité des cas, à les débarrasser de toutes les matières en suspension et colloïdales qu'elles contiennent ainsi que de certaines substances dissoutes.

De façon à atteindre ces objectifs, il est bien souvent nécessaire de combiner plusieurs opérations élémentaires mettant en œuvre différents traitements physico-chimiques.

La filière classique de traitement des eaux est basée sur des opérations de destabilisation des particules puis de séparation. Ainsi, la Figure I-3 présente une filière conventionnelle de traitement des eaux : si la qualité de la ressource l'impose, elle peut comporter en premier lieu des prétraitements parmi lesquels les traitements primaires (dégrillage, tamisage) destinés à éliminer les pollutions

grossières (brindilles, feuilles, branches) et la pré-oxydation à l'aide de chlore ou d'ozone destinée à favoriser la dégradation biologique d'une partie de la MON pour des eaux particulièrement chargées.

Vient ensuite la clarification qui est le « cœur » du procédé ; elle est constituée d'un ensemble d'étapes physico-chimiques (coagulation / floculation, décantation, filtration sur sable) dont la conduite peut s'avérer particulièrement complexe dans la mesure où la qualité de chacune des opérations dépend directement de l'efficacité des étapes précédentes ; ainsi une coagulation incomplète entraînera une mauvaise rétention des matières colloïdales sur le filtre d'où une stérilisation difficile et une dégradation des caractères organoleptiques. Une décantation insuffisante entraînera un colmatage prématuré des filtres ...

Cette étape de clarification peut ensuite être suivie d'étapes d'affinage comme l'ozonation ou la filtration sur charbon granulaire qui permettent d'achever l'élimination de la matière organique et ainsi de répondre aux exigences de qualité. Enfin, avant distribution, une désinfection est opérée de façon à fournir une eau exempte de virus et de bactéries actifs. Le chlore est le plus couramment employé lors de cette dernière étape du fait de son effet rémanent dans le réseau de distribution.

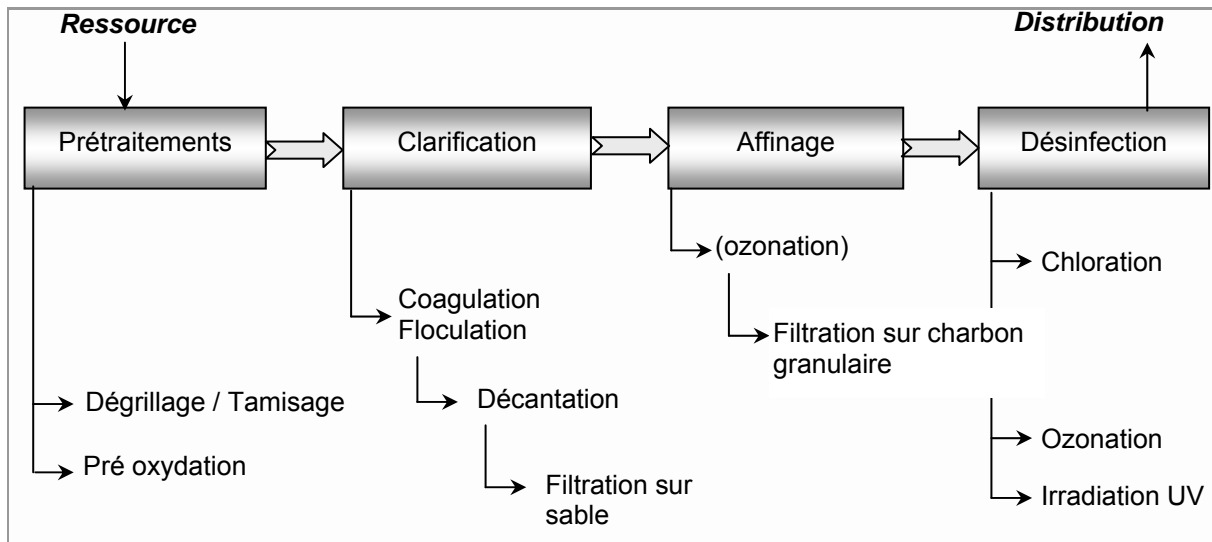


Figure I-3 : Filière conventionnelle de traitement des eaux

La complexité et l'interdépendance des opérations ainsi mises en œuvre entraînent des performances très variables en terme d'abattement des matières organiques et de micro-organismes selon la qualité de la ressource.

Un autre inconvénient de poids dans ces filières conventionnelles réside dans l'encombrement, notamment au niveau des bassins de décantation qui, du fait des problèmes précités se doivent d'être surdimensionnés.

Afin de remédier à ces problèmes, un grand effort de développement des procédés membranaires a été réalisé depuis les années 80 afin de remplacer tout ou partie des étapes de clarification et éventuellement de désinfection.

I.3 - La place des procédés membranaires

De nombreux facteurs ont contribué à accroître l'intérêt vis-à-vis des procédés membranaires dans la production d'eau potable : dans un premier temps, l'insuffisance annoncée des ressources en eau douce a conduit à développer des membranes pour le dessalement de l'eau de mer. Par la suite, d'autres facteurs ont concouru à étendre l'utilisation des membranes à tous les domaines du traitement de l'eau :

- les réglementations tendent vers des normes plus strictes tant en terme de qualité de l'eau produite qu'en terme d'impact sur l'environnement préconisant ainsi une diminution de l'utilisation de désinfectants chimiques. Les membranes étant des procédés d'élimination physique des organismes pathogènes, elles permettent d'assurer la désinfection tout en limitant la formation de sous-produits indésirables.
- La diminution généralisée des ressources en eau induit un intérêt grandissant pour la réutilisation des eaux usées. Les membranes, du fait de leur large éventail d'abattement, sont un outil idéal pour le recyclage et la réutilisation d'eaux de diverses provenances.
- Les progrès techniques, suite à d'intenses phases de recherche et de développement, ont permis une industrialisation accélérée suivie d'une diminution des coûts de production.

De plus, les procédés membranaires permettent d'assurer une qualité de l'eau constante et ce quelles que soient les variations de la ressource tout en présentant, comme on va le voir par la suite, des compacités importantes.

II - Généralités sur la filtration par membrane

Les procédés de filtration par membrane trouvent des applications dans de nombreux secteurs d'activité correspondant à tout autant de matériaux utilisés, de configurations rencontrées ou encore de mises en œuvre différentes. Cette section a pour objet de présenter les principes de la filtration par membranes ainsi que les arguments qui ont participé à son expansion en traitement de l'eau bien que certaines limitations subsistent.

II.1 - De la définition à la mise en œuvre

II.1.1 - Définition

De façon générale, une membrane peut être définie comme étant une couche mince permettant l'arrêt ou le passage sélectif de substances dissoutes ou non, sous l'action d'une force motrice (Figure I-4) ; les critères de séparation des particules, des molécules ou encore des ions peuvent être d'ordre stérique (dimension et forme), chimique (nature) ou encore dépendre de la charge électrique.

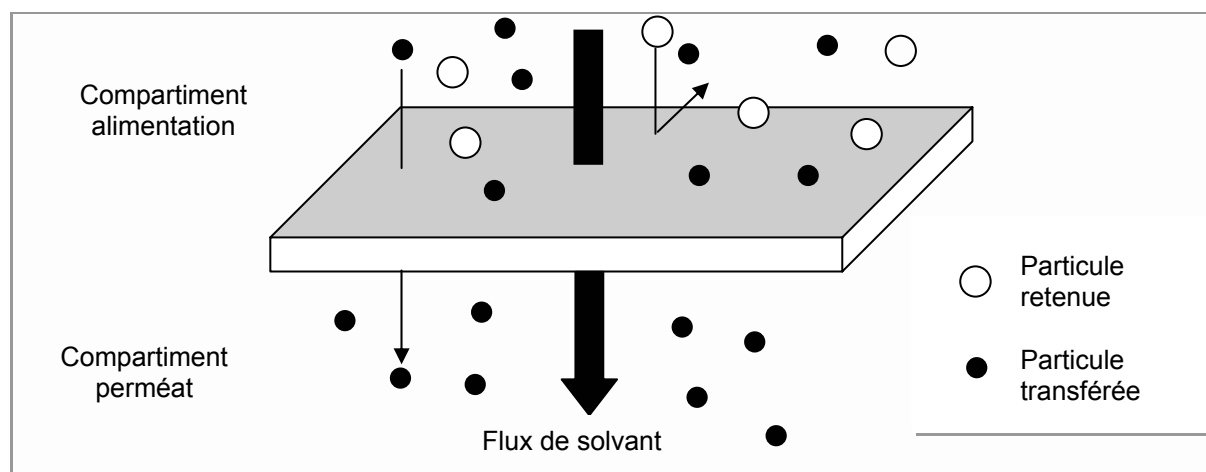


Figure I-4 : Représentation schématique de la séparation par membrane

Il est d'usage de classifier les opérations de séparation par membrane selon la force motrice permettant d'opérer la séparation. On peut distinguer ainsi les procédés basés sur un gradient de potentiel électrique (électrodialyse), sur un gradient de concentration (pervaporation, dialyse) ou encore de pression (osmose inverse, nanofiltration, ultrafiltration, microfiltration).

Nous nous attacherons ici à présenter les systèmes mettant en œuvre un gradient de pression, communément appelé pression transmembranaire (P_{tm}) ; ces opérations sont regroupées sous le terme générique de filtration membranaire.

II.1.2 - Classification

Les filtrations membranaires, opérations de séparation utilisant un gradient de pression en tant que force motrice, peuvent être distinguées selon la taille moyenne des pores de membranes mises en œuvre mais aussi par les gammes de pression transmembranaire utilisées pour réaliser la séparation. Ainsi, la Figure I-5 présente les opérations à mettre en œuvre en fonction des composés à retenir, et les pressions qui y sont associées.

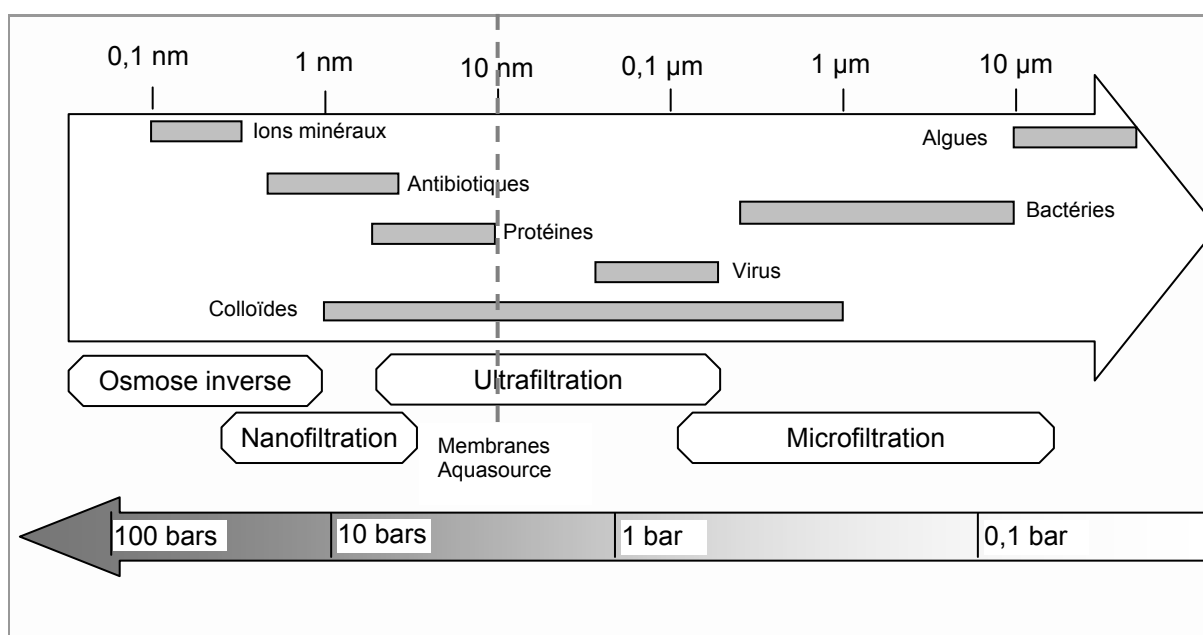


Figure I-5 : Rétention des différents types de solutés selon le procédé membranaire - pression d'utilisation

Ainsi, l'ultrafiltration présente deux caractéristiques qui en font une opération particulièrement adaptée au traitement de l'eau :

- d'une part, la taille des pores permet d'assurer la rétention des bactéries et des virus tout en laissant passer les sels dissous ce qui permet d'allier sécurité alimentaire et conservation de l'équilibre minéral, tous deux indispensables pour une eau destinée à la consommation ;
- d'autre part, l'ultrafiltration met en œuvre des pressions transmembranaires relativement faibles comparées à la nanofiltration ou l'osmose inverse, ce qui a pour conséquence de limiter les coûts d'exploitation associés à la consommation énergétique, cette dernière étant liée à la pression transmembranaire.

Les travaux présentés dans les chapitres suivants porteront sur des membranes d'ultrafiltration ; celles-ci, fournies par la société Aquasource présentent un seuil de coupure proche de 0,01 µm.

II.1.3 - Configuration

Les différentes membranes

Les membranes peuvent être fabriquées à base de matériaux inorganiques ou de polymères organiques. Ces dernières ont été les premières synthétisées et présentent 80 à 90 % de la surface installée [Daufin *et al.* 1998²⁴]. Les membranes minérales occupent toutefois une place importante dans les industries de l'agroalimentaire et de la pharmacie car leurs propriétés mécaniques autorisent des conditions extrêmes de nettoyage et de stérilisation notamment par l'acceptation de températures élevées et de pH extrêmes.

Les membranes ne se différencient pas seulement par le matériau employé mais aussi par leur structure ; ainsi, on distingue les membranes isotropes, dites symétriques, dont les propriétés structurales sont constantes sur toute l'épaisseur, qu'elles soient denses ou poreuses, des membranes anisotropes, qualifiées d'asymétriques, dont la structure varie de la surface de la membrane vers l'intérieur (Figure I-6). Parmi ces dernières, on compte les membranes préparées à partir d'un seul matériau par inversion de phase comme c'est le cas dans notre étude et les membranes composites qui sont constituées d'un empilement de couches de différents polymères.

De façon à répondre aux attentes, parfois contradictoires, à savoir assurer séparation et résistance mécanique mais également permettre des débits importants, la majeure partie de la membrane est constituée d'une structure très ouverte assurant une tenue mécanique sans opposer de résistance au transfert, alors que le rôle de séparation est tenu par une couche moins poreuse ne comptant que pour 1 à 10% de l'épaisseur totale de la membrane. L'alimentation en fluide à traiter se fait alors du côté présentant la porosité la plus faible aussi appelé « peau ».

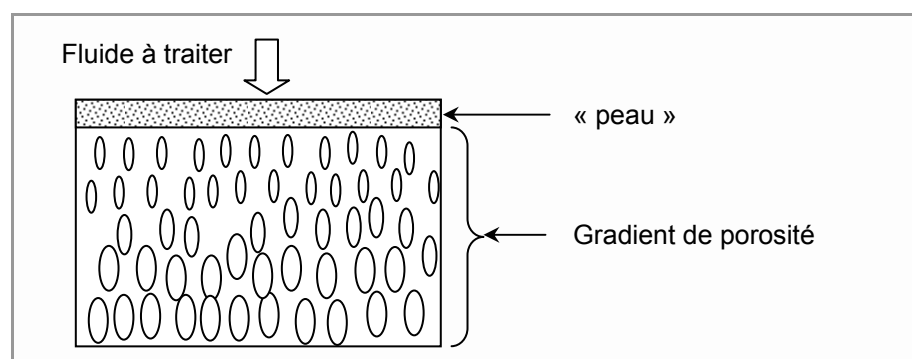


Figure I-6 : Représentation schématique d'une membrane asymétrique

Les différents modules

Les membranes en elles-mêmes ne constituent qu'une partie du système : elles sont agencées en unités, appelées modules, dont la mise en œuvre doit répondre à un certain nombre de critères [Zeman et Zydney 1996⁹⁶] d'ordre mécanique (étanchéité et résistance à la pression),

hydrodynamique (minimiser les pertes de charge et les volumes morts) ou encore économique (compacité élevée, investissement minimal et facilité d'entretien). Les modules ainsi proposés dans le commerce présentent diverses configurations (d'après [Rautenbach et Albrecht 1989⁷⁶] et [Aptel et Buckley 1996⁵]):

- Les modules plans : cette configuration dérivée des filtres-presses est constituée d'un empilement de membranes sous forme de feuilles. Les surfaces de filtration vont de 100 à 400 m² par m³ occupé par le module.
- Les modules spiralés : les feuilles de membranes planes sont empilées et enroulées autour d'un collecteur de perméat. Cette configuration se rencontre principalement dans le dessalement de l'eau. Leur compacité est importante (de l'ordre de 900 m².m⁻³) mais pour les eaux turbides, un prétraitement est nécessaire pour éviter tout encrassement.
- Les modules tubulaires : ils comportent une ou plusieurs membranes inorganiques de forme tubulaire, ayant des diamètres internes entre 6 et 25 mm. Plusieurs tubes individuels peuvent être placés dans un manchon en PCV ou en acier inoxydable proposant ainsi des compacités dépassant rarement 300 m².m⁻³.
- Les modules fibres creuses : ils contiennent plusieurs milliers de fibres dont le diamètre est de l'ordre du mm conduisant à des compacités souvent supérieures à 1000 m².m⁻³. Les faisceaux ainsi obtenus sont encollés aux extrémités de façon à assurer l'étanchéité entre le compartiment eau traitée (perméat) et l'alimentation en eau brute (Figure I-7). L'alimentation peut se faire à l'intérieur (interne-externe) ou à l'extérieur (externe-interne) des fibres creuses.

Il est à noter que les modules les plus utilisés dans le domaine du traitement de l'eau au sens large sont les modules à fibres creuses (ultra et microfiltration) ainsi que les modules spiralés (nanofiltration et osmose inverse).

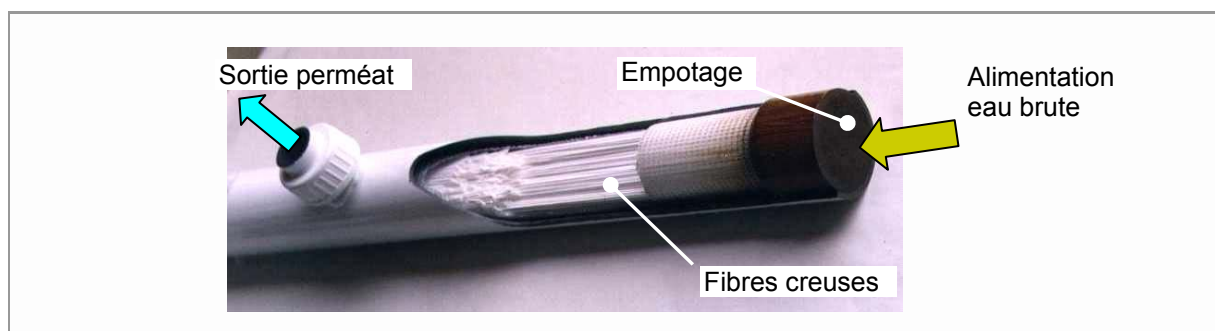


Figure I-7 : Coupe d'un module fibres creuses « interne – externe » (réf. A1A35 – Aquasource)

II.2 - Modes de fonctionnement

II.2.1 - Pression / Flux constant

Les opérations de filtration sont conduites en imposant soit le gradient de pression, soit le flux de perméation. Il n'existe pas de réel consensus tendant à privilégier un mode par rapport à l'autre et la littérature présente, sur la façon de conduire les opérations, des points de vue différents ; ainsi, Chellam observe un colmatage accru en filtration à flux constant [Chellam et Jacangelo 1998¹⁸] alors que d'autres travaux [Defrance et Jaffrin 1999²⁵, Field *et al.* 1995³¹] indiquent que des filtrations menées à flux constant, sous réserve d'un choix adapté des paramètres, permettent de mieux contrôler l'opération. L'étude menée en 1996 par Wettereau et ses collaborateurs qui compare quant à elle les deux modes opératoires de façon globale, c'est-à-dire en tenant compte tant de la productivité (flux et pertes en eau) que de l'énergie consommée n'a pas permis de discriminer un système par rapport à l'autre [Wetterau *et al.* 1996⁹⁰].

Il est important de signaler qu'aucune des études précitées ne fait état de différences en terme de qualité du perméat obtenu.

Ainsi, en production d'eau potable, le critère de choix du paramètre imposé s'avère purement d'ordre pratique. Pour assurer la production journalière d'une quantité d'eau donnée, une conduite des opérations à gradient de pression imposé impliquera la mise en place d'un réservoir de stockage d'eau produite de façon à pallier toute diminution de productivité ; c'est pourquoi la majorité des installations aujourd'hui en fonctionnement opèrent à flux de perméat constant.

II.2.2 - Tangentiel / Frontal

L'ultrafiltration et les autres procédés de séparation par membrane mettant en jeu un gradient de pression peuvent être conduits selon deux modes d'écoulement en fonction des contraintes, et notamment de la qualité de l'effluent à traiter, et/ou des objectifs à atteindre : la filtration tangentielle ou la filtration frontale.

Lors de filtrations menées en mode tangentiel (Figure I-8 a), le fluide circule parallèlement à la membrane entraînant ainsi un cisaillement qui permet de limiter l'accumulation de matière. Ce mode opératoire peut permettre de produire de façon continue.

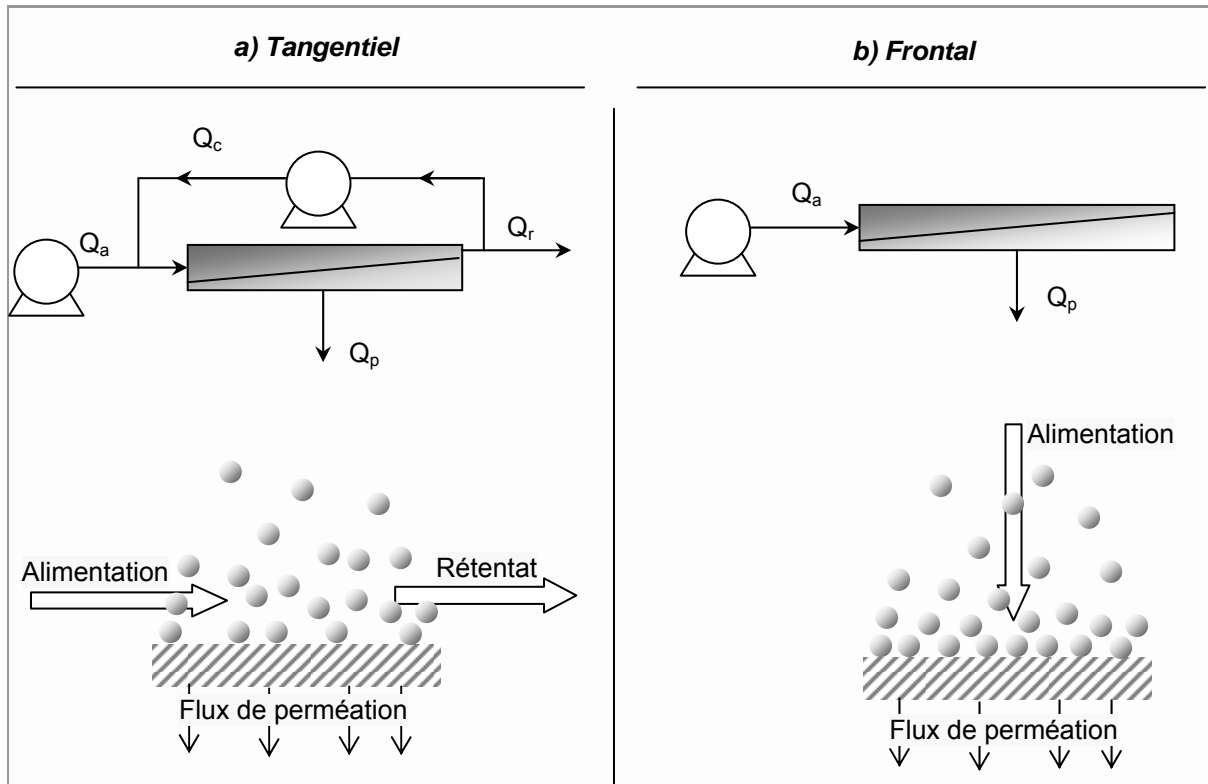


Figure I-8 : Mise en oeuvre de filtrations

En mode frontal (Figure I-8 b), la filtration s'effectue perpendiculairement à la surface de la membrane ; ainsi, toute la matière entrant dans le module de filtration et retenue par la membrane s'accumule à sa surface. De fait, ce mode de fonctionnement implique un état continuellement transitoire et nécessite une mise en œuvre séquentielle (succession filtrations – actions de nettoyage).

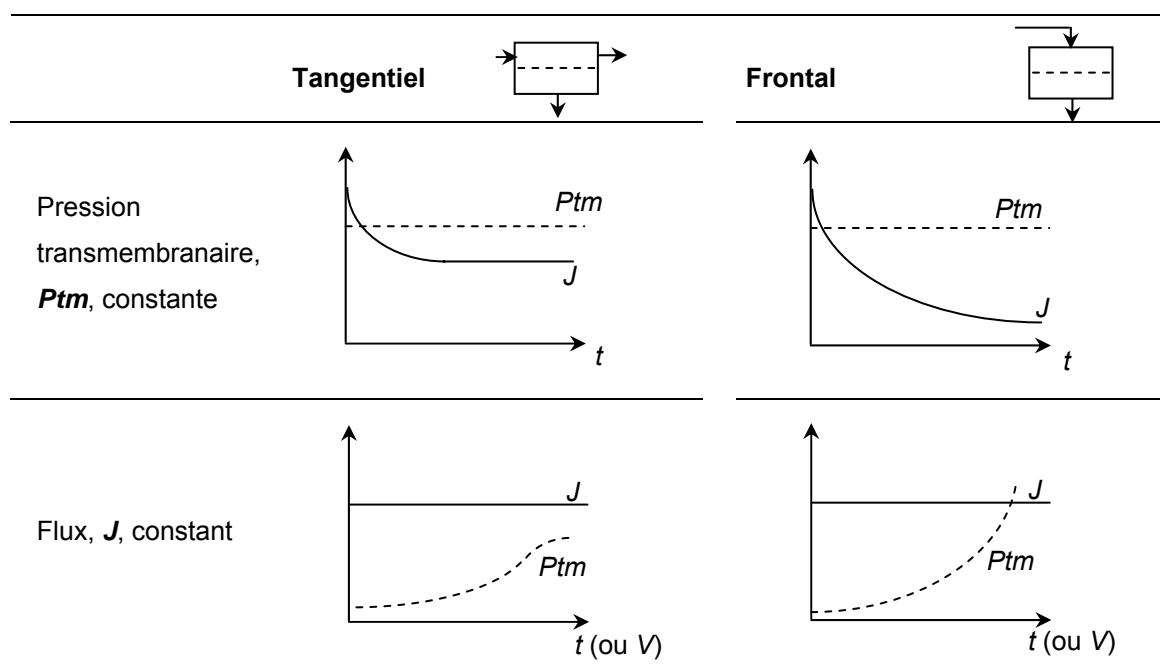
L'eau potable reste un produit de faible valeur ajoutée nécessitant par là même de minimiser les coûts de production. C'est pourquoi, bien qu'entraînant une accumulation de matière accrue, les filtrations menées en mode frontal tendent à s'imposer en production d'eau potable. A l'heure actuelle, la plupart des installations sont conçues de façon à pouvoir produire dans les deux modes : lorsque la qualité de l'eau le permet, une filtration frontale est opérée alors que si la ressource se dégrade, la pompe de recirculation se met en route [Laine *et al.* 2000⁵⁶]. Cependant les installations fonctionnant intégralement en mode frontal s'implantent peu à peu : en effet elles sont plus simples à mettre en œuvre et impliquent un investissement moindre puisqu'elles ne nécessitent pas de pompe de recirculation. De ce fait, sous réserve de conditions opératoires adaptées, le coût d'exploitation lié à la consommation énergétique est lui aussi minimisé.

II.3 - Limitations

Le frein principal au développement des procédés membranaires réside dans l'altération des capacités de production des membranes : le colmatage, qui découle de l'accumulation de matière à la surface des membranes. Quand un système fonctionne à pression transmembranaire constante, le colmatage se traduit par une diminution du flux de perméation dans le temps. Lors d'opérations menées à flux constant, comme le sont le plus souvent les opérations de traitement de l'eau, la conséquence directe est une augmentation de pression (Tableau I-3).

Quel que soit le mode opératoire utilisé, d'autres conséquences découlent de cette accumulation de matière, qu'il s'agisse d'une diminution de la durée de vie des membranes du fait de lavages plus fréquents, des dépenses supplémentaires d'énergie liées à l'augmentation de la résistance au transfert ou encore des pertes en eaux occasionnées lors des séquences de décolmatage.

Tableau I-3 : Conséquences du colmatage selon la conduite des opérations



Ainsi, le colmatage, au sens large du terme, constitue la principale limitation des opérations de filtration. A ce titre, ce sujet a fait l'objet de nombreux travaux de recherche visant à identifier les mécanismes, les modéliser et amener des éléments pour pouvoir les limiter. Ainsi une partie de ce chapitre (§ III -) sera consacrée à l'état de l'art sur ce sujet.

II.4 - Applications des membranes en production d'eau potable

Les diverses opérations membranaires que l'on peut appliquer en traitement d'une eau de surface diffèrent, d'une part du point de vue de la mise en œuvre, qu'il s'agisse du choix de la membrane ou des conditions de fonctionnement, et d'autre part sur le niveau d'intégration potentiel dans la filière conventionnelle. Il est à noter que, de façon générale, l'étape de désinfection est toujours moindre lorsqu'elle fait suite à un procédé membranaire par rapport à un procédé de traitement conventionnel.

La Figure I-9 présente les principales combinaisons qui sont détaillées dans les paragraphes à venir : l'objectif de cette section est de présenter les applications potentielles d'une étude sur l'ultrafiltration d'une eau de surface par rapport aux différents niveaux d'intégration de ce procédé dans la chaîne d'opérations mise en œuvre pour le traitement de l'eau ; le niveau d'intégration conditionnant tant les performances souhaitées que les limitations associées.

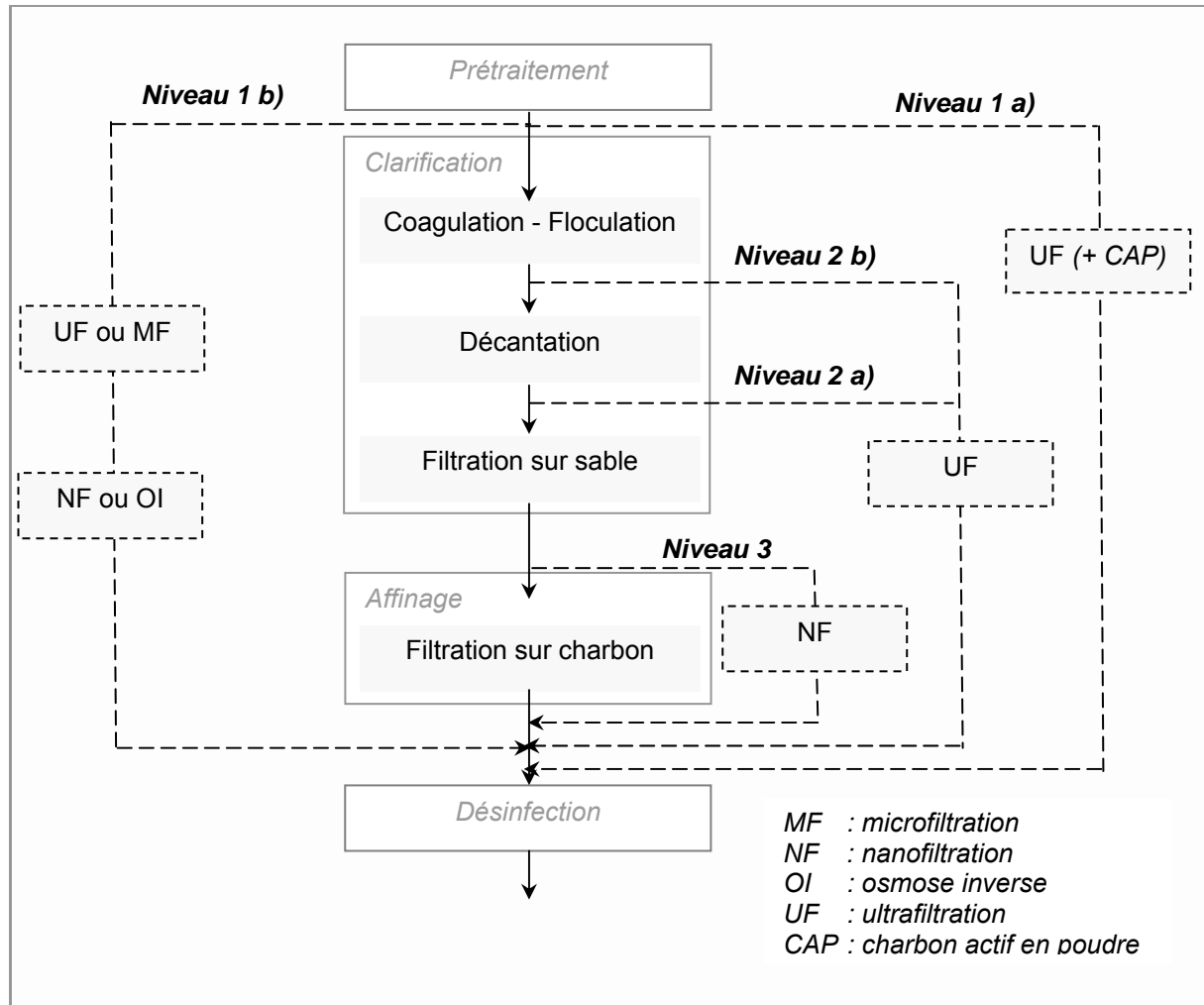


Figure I-9 : Les différents niveaux d'intégration des procédés membranaires en traitement d'eau de surface (adapté de [Jacangelo et al. 1997⁴⁶])

II.4.1 - Intégration au niveau 1 : traitement direct par membranes

Niveau 1 a) : Ultrafiltration

Si l'utilisation principale de la microfiltration reste la clarification, du fait, notamment, d'une rétention moindre des virus, les membranes d'ultrafiltration peuvent être utilisées directement sur une eau de surface. En effet, leur capacité de désinfection n'est plus à démontrer et les membranes d'ultrafiltration permettent généralement des abattements en micro-organismes tels que *Giardia* et *E. Coli* plus élevés que ceux obtenus par les traitements conventionnels [Jacangelo *et al.* 1997⁴⁶]. Une étude réalisée sur la rétention de *Cryptosporidium* [Hirata et Hashimoto 1998⁴¹] a montré un abattement en frontal comme en tangentiel permettant d'envisager un traitement direct d'une eau de surface par ultrafiltration.

Cependant, certaines limitations subsistent. En effet, bien que la turbidité de l'eau obtenue par ultrafiltration soit toujours inférieure à 0,1 NTU et permette donc d'atteindre pleinement les objectifs de ce point de vue là, l'utilisation directe sur une eau de surface n'est envisageable que dans le cas de ressource peu chargée en matière organique. Cette limitation est imputable d'une part à un phénomène de colmatage exacerbé en présence de matière organique naturelle, aspect que nous détaillerons par la suite (III.1.4 -), d'autre part à la difficulté à respecter la réglementation notamment en ce qui concerne la formation de sous-produits de désinfection et les conséquences sanitaires associées (I.1.2 -) dans la mesure où les abattements mesurés en terme d'UV et de COT sont généralement de l'ordre de 20 % pour des membranes d'ultrafiltration.

Lorsque les exigences en terme d'élimination d'odeur, de goût et de pesticide ne peuvent être remplies, l'addition de Charbon Actif en Poudre (CAP) est préconisée [Laine *et al.* 2000⁵⁶]. Dans ce couplage, que l'on retrouve dans le procédé CRISTAL[®] (Degremont), le charbon actif injecté en ligne permet de retenir la matière organique et les pesticides puis est lui-même retenu par les membranes.

Niveau 1 b) : nanofiltration et osmose inverse

La nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI) ne sont que peu utilisées en traitement direct des eaux de surface du fait de problèmes liés à l'accumulation de particules. La nanofiltration présente de bons abattements de carbone organique et de couleur ce qui en fait un procédé à ne pas négliger car à ceci s'ajoute désinfection et rétention des micropolluants plus importante qu'en ultrafiltration tout en conservant une pression – et par là même une consommation énergétique – moins élevée qu'en osmose inverse. Ainsi la NF pourra être envisagée en traitement d'une eau de surface si un prétraitement important est opéré par micro ou ultrafiltration de façon à minimiser l'impact du colmatage. En effet, le pouvoir colmatant par rapport à une eau issue d'un filtre à sable est réduit d'un facteur 4 en prétraitement par microfiltration et d'un facteur supérieur à 12 lorsque des membranes d'ultrafiltration sont mises en œuvre [Rosberg 1997⁷⁸]. On peut citer également l'utilisation de la nanofiltration en adoucissement d'eau [Bequet *et al.* 2000¹⁰].

II.4.2 - Intégration dans la filière conventionnelle (niveau 2 et 3)

Les performances en terme de flux de production restent liées à la qualité de l'eau brute. Lorsque la qualité de la ressource l'implique, *i.e.* que la charge en matière organique est trop élevée, l'utilisation des procédés membranaires ne peut se faire que dans le cadre d'une intégration dans le procédé conventionnel de façon à la fois à limiter la formation de composés halogénés cancérigènes et à minimiser l'ampleur du colmatage et ainsi permettre d'allier qualité irréprochable et productivité.

Cette configuration a ainsi été choisie (San Antonio, Texas, USA) pour produire 34 000 m³.j⁻¹ (336 modules de 64 m²) en couplant coagulation au sulfate ferrique, décantation et membrane d'ultrafiltration [Laine *et al.* 2000⁵⁶] tel que représenté au niveau 2 a) sur la Figure I-9.

Des travaux relativement récents [Guigui 2000³⁶] ont considéré la possibilité d'utiliser les membranes directement après coagulation en remplacement du filtre à sable et du décanteur (niveau 2 b) sur la Figure I-9) ; dans ce procédé, l'étape de coagulation permet une meilleure élimination de la matière organique que par membrane seule et réduit par là même le colmatage. Il est à noter que l'encombrement des installations est alors sensiblement réduit.

Enfin, on peut noter l'utilisation possible de la nanofiltration après un traitement conventionnel (niveau 3 sur la Figure I-9) ce qui permet d'affiner l'élimination des précurseurs de sous-produits de désinfection.

III - Limitations au transfert : une combinaison de phénomènes à mieux appréhender pour mieux les maîtriser

La perte de capacité des membranes étant la principale limitation en ultrafiltration, il est nécessaire de savoir quels sont les divers phénomènes mis en jeu, les relations et modèles qui permettent d'en faire la description (III.1 -) ainsi que l'état de l'art en ce qui concerne les solutions proposées jusqu'à présent pour l'anticiper (III.2 -), le limiter (III.3 -) ou plus souvent pour y remédier (III.4 -).

III.1 - Décrire le colmatage

Du fait de la grande complexité d'une eau de surface naturelle, plusieurs phénomènes vont se succéder ou intervenir simultanément lors de la séparation. La limitation au transfert lors d'une filtration est bien souvent décrite en dissociant ses diverses contributions en regard de leur degré de réversibilité respectif ; ainsi on distinguera la polarisation de concentration (III.1.2 -) du colmatage (III.1.3 -) bien que dans la littérature on retrouve parfois le terme générique de colmatage pour désigner toute diminution de flux.

Les principaux agents colmatants peuvent se répartir en trois principales catégories :

- les composés minéraux parmi lesquels on compte les argiles et limons sous forme colloïdale, mais aussi des métaux (aluminium, fer, manganèse) et des sels dont les sulfates et carbonates de calcium,
- les composés biologiques : micro-organismes qu'ils soient morts, vivants ou sous forme de débris qui peuvent donner lieu au colmatage par effet stérique et à la formation de bio films,
- les composés organiques d'origine naturelle (acides humiques et fulviques, protéines, polysaccharides) ou les polymères utilisés en coagulation floculation lorsqu'il y a lieu.

De ce fait, les nombreux travaux de recherche réalisés jusqu'à présent dans le but de mieux appréhender le colmatage portent tant sur des suspensions colloïdales modèles (protéines, argiles, ...) que sur des eaux réelles ou dérivées d'eaux réelles (substances humiques du commerce par exemple).

La description de ces phénomènes conduit bien souvent à des approches visant à dissocier et à identifier les divers mécanismes impliqués dans la diminution de flux.

III.1.1 - Transfert – concepts fondamentaux

Lors de la filtration d'un solvant pur, la loi de Darcy est utilisée pour traduire le lien de proportionnalité (zone I, Figure I-10) entre flux de perméation J et pression transmembranaire P_{tm} :

$$J = \frac{P_{tm}}{\mu_s \cdot R_m} = Lp_0 \cdot P_{tm} \quad [I-1]$$

où R_m est la résistance de la membrane, Lp_0 la perméabilité de la membrane au solvant et μ_s la viscosité à la température de l'expérience².

Dans le cas de solutions contenant un soluté retenu par la membrane, s'ajoute une résistance au transfert via une différence de pression osmotique $\Delta\Pi$, opposée au gradient de pression P_{tm} , induite par la différence de concentration de part et d'autre de la membrane. La loi de Darcy modifiée permet alors de décrire l'écoulement [Clifton *et al.* 1984²², Wijmans *et al.* 1985⁹¹] :

$$J = \frac{P_{tm} - \Delta\Pi}{\mu_s \cdot R_m} \quad [I-2]$$

Dans ce cas, le flux de perméation n'évolue plus de façon linéaire avec la pression transmembranaire (zone II, Figure I-10).

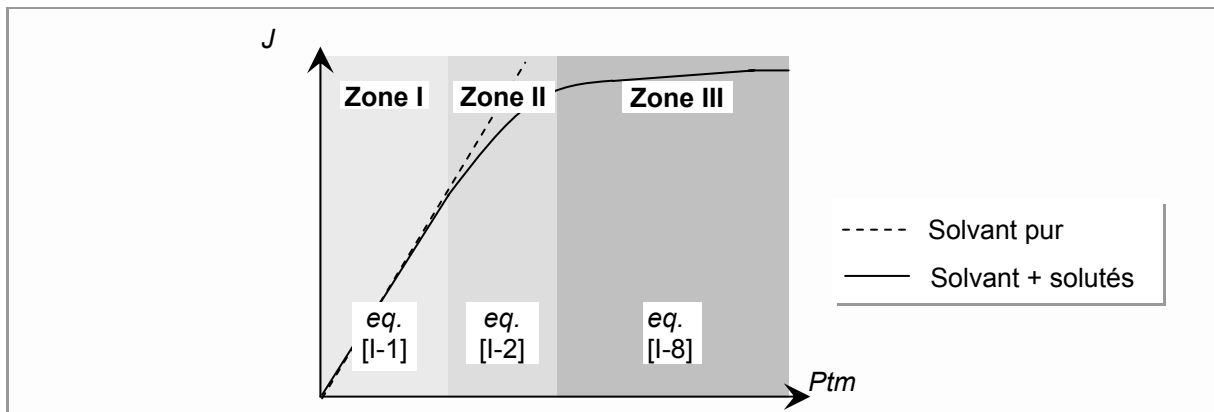


Figure I-10 : Evolution du flux J avec la pression transmembranaire P_{tm}

Bien que la différence de pression osmotique soit souvent négligée en micro- et ultrafiltration, considérant que les composés retenus sont de taille importante induisant peu de pression osmotique (loi de Van't Hoff), certains auteurs s'accordent à dire qu'il y a, en raison de la polarisation de concentration, une contribution significative en terme de pression osmotique lors de l'ultrafiltration de suspensions colloïdales [Bowen et Williams 2001¹⁵, Clifton *et al.* 1984²², Jonsson et Jonsson 1996⁴⁹, Petsev *et al.* 1993⁷³]. Des contributions de l'ordre de 0,2 bar ont par ailleurs été expérimentalement mises en évidence pour des particules de taille supérieure à 100 nm en milieu concentré [Espinasse 2003²⁷]. Enfin, dans la dernière zone (zone III Figure I-10), à la contribution de la couche polarisée (III.1.2 -) s'ajoute l'apparition d'un dépôt à la surface de la membrane qui limite alors l'augmentation du flux avec la pression.

² Les unités sont présentées en fin de manuscrit – section Nomenclature - et il en sera ainsi pour toutes les équations

III.1.2 - Polarisation de concentration

Lors de la filtration et sous l'effet de la pression transmembranaire, solutés et solvant sont entraînés par convection vers la membrane. Alors que le solvant passe au travers, les solutés sont partiellement ou intégralement retenus et s'accumulent à la surface de la membrane. Le gradient de concentration engendré entraîne un flux de rétro-diffusion de soluté, tendant ainsi à équilibrer les concentrations. L'équilibre entre flux convectif et diffusif conduit à un profil de concentration sur une distance à la paroi δ correspondant à l'épaisseur de la couche polarisée (Figure I-11). La variation de concentration d'une espèce dans le temps (t) et dans l'espace (x) est décrite par la seconde loi de Fick (équation de continuité) :

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{dN}{dx} \quad \text{[I-3]}$$

où le flux de matière, N , correspond à la différence entre les particules arrivant par convection et celles repartant par diffusion :

$$N = J \cdot C - D \cdot \frac{dC}{dx} \quad \text{[I-4]}$$

D est le coefficient de diffusion des espèces en présence, C la concentration et x la distance normale à la membrane (Figure I-11).

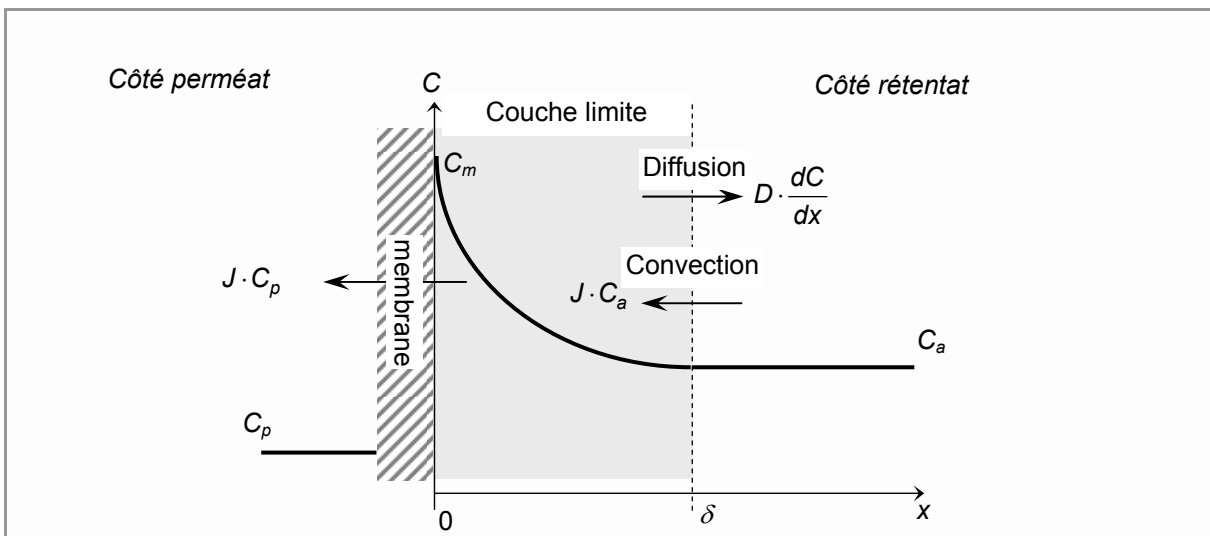


Figure I-11 : Evolution du profil de concentration à l'intérieur de la couche limite – polarisation de concentration

Le bilan de matière peut alors être établi entre le flux de soluté côté perméat et l'équilibre diffusion convection côté rétentat.

En **régime stationnaire** (filtration tangentielle), on peut décrire l'équilibre convection diffusion sur l'épaisseur de la couche limite :

$$N = J \cdot C - D \cdot \frac{dC}{dx} = J \cdot C_p \quad \text{[I-5]}$$

où C_p est la concentration dans le perméat. L'épaisseur de la couche polarisée, qui est assimilable à l'épaisseur de la couche limite massique, est constante au cours du temps et dépend de l'hydrodynamique du système via la vitesse de circulation tangentielle ainsi que des caractéristiques du milieu au travers de la diffusion des particules. Le profil de concentration dans la couche polarisée dépend du flux appliqué comme indiqué dans l'équation [I-5] et la résolution de ce bilan de matière conduit au modèle du film d'une part en considérant que la diffusion est indépendante de la concentration et d'autre part en posant les conditions limites suivantes : pour $x=0$, $C=C_m$ et pour $x=\delta$, $C=C_a$:

$$J = \frac{D}{\delta} \cdot \ln\left(\frac{C_m - C_p}{C_a - C_p}\right) \quad \text{[I-6]}$$

Ainsi, en filtration tangentielle, une augmentation de flux se traduit par une augmentation de concentration (Figure I-12 a).

La **filtration frontale** peut être considérée comme une limite de l'écoulement tangentiel où la vitesse de circulation serait nulle ; il est à noter que dans ce cas, un régime stationnaire ne peut être atteint ; l'épaisseur sur laquelle se développe le gradient de concentration continue alors de croître au cours du temps avec l'apport continu de matière (Figure I-12 b) et tend donc théoriquement vers l'infini.

La combinaison des équations [I-3] et [I-4] permet alors de décrire l'évolution spatiale et temporelle de la concentration d'une espèce :

$$\frac{dC}{dt} = -J \cdot \frac{dC}{dx} + D \cdot \frac{d^2C}{dx^2} \quad \text{[I-7]}$$

où le terme de gauche représente l'accumulation et celui de droite le flux de convection diffusion.

L'équation [I-7] ne possède pas de solution analytique.

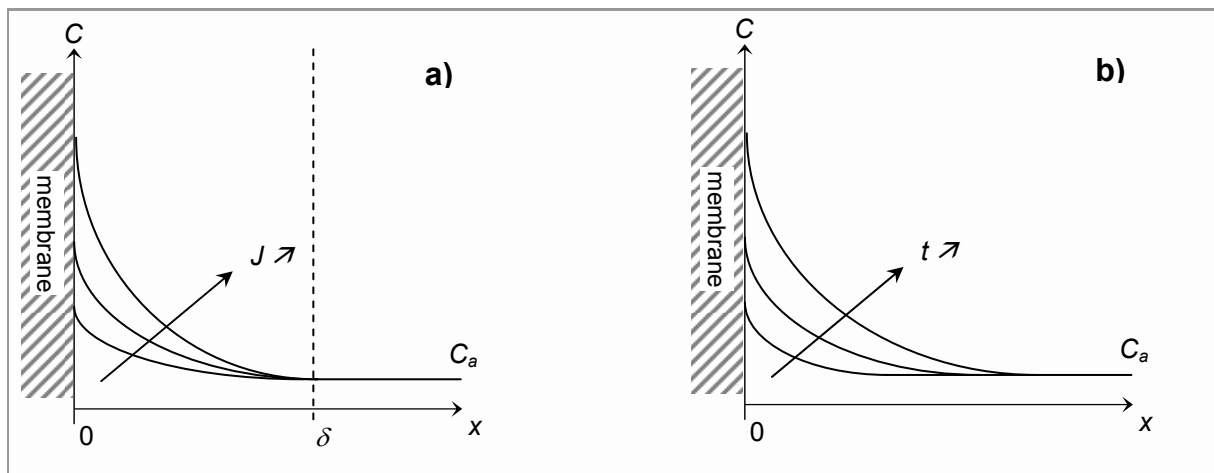


Figure I-12: Profil de concentration a) avec le flux, J , en filtration tangentielle pour une vitesse de circulation donnée - b) au cours du temps, t , en filtration frontale.

Ce phénomène de polarisation de concentration prendra une part importante à la limitation de flux dans les premiers temps de la filtration, puis, selon les conditions opératoires, induira une surconcentration à la membrane entraînant la formation d'un dépôt (III.4.1 -).

III.1.3 - Mécanismes de colmatage – approche phénoménologique

Les solutés et particules peuvent également colmater la membrane de façon plus ou moins irréversible du fait d'interactions physiques et/ou chimiques spécifiques entre la membrane et les composés présents en solution, ou entre les composés eux-mêmes, entraînant ainsi une résistance additionnelle au transfert. Ces interactions sont généralement attribuées à un ou plusieurs des mécanismes suivants : (a) formation de dépôt ou de gel, (b) blocage des pores, (c) adsorption. La prépondérance relative de chacun de ces phénomènes peut dépendre tant de la membrane (matériau, seuil de coupure) que de la nature des solutés, des caractéristiques du milieu (pH, température, force ionique, etc.) ou encore des conditions opératoires.

Bien qu'il soit important de différencier le phénomène de polarisation de concentration présenté dans la section précédente des phénomènes de colmatage, il est impossible de les dissocier totalement dans la mesure où le colmatage est souvent le résultat d'un phénomène de polarisation accentué.

Formation de dépôt ou de gel

Si l'état d'équilibre n'est pas atteint (filtration frontale ou filtration tangentielle dans le cas où la diffusion est faible par rapport au flux convectif), la concentration au voisinage de la membrane C_m augmente jusqu'à atteindre la limite de solubilité des macromolécules entraînant ainsi la formation d'un gel ou l'agrégation de colloïdes qui mène indubitablement à la formation d'un dépôt.

Ce dépôt forme une couche poreuse engendrant une résistance additionnelle d'importance variable selon sa structure. L'expression alors utilisée pour le flux comprend, outre la contre pression osmotique et la résistance de la membrane, une résistance de dépôt notée R_d :

$$J = \frac{P_{tm} - \Delta\Pi}{\mu_s \cdot (R_m + R_d)} \quad [I-8]$$

Durant la filtration, l'épaisseur du dépôt augmente du fait de l'apport en particules ; de ce fait, la résistance du dépôt elle-même est fonction de la masse déposée, M , par surface de membrane :

$$R_d = \alpha \cdot M \quad [I-9]$$

où α est la résistance spécifique du dépôt qui est souvent reliée aux caractéristiques des particules (diamètre d_p et densité ρ_p) et de leur arrangement (degré de vide ε) par la relation de Carman-Kozeny :

$$\alpha = \frac{180 \cdot (1 - \varepsilon)}{\rho_p \cdot d_p^2 \cdot \varepsilon^3} \quad [I-10]$$

Lorsque l'on considère la formation d'un dépôt incompressible et une contribution en terme de pression osmotique négligeable, on peut proposer une description dynamique de la formation de ce dépôt en filtration frontale menée à flux constant. La masse déposée est liée à la concentration d'alimentation et au flux de perméation :

$$M = C_a \cdot J \cdot t \quad [I-11]$$

En exprimant le flux en fonction de la pression transmembranaire initiale :

$$J = \frac{Ptm_0}{\mu_s \cdot R_m} \quad [I-12]$$

et en combinant avec les équations [I-8] et [I-9] on peut exprimer l'évolution de la pression transmembranaire au cours du temps :

$$\frac{Ptm}{Ptm_0} = 1 + \frac{\alpha \cdot C_a \cdot J \cdot t}{R_m} \quad [I-13]$$

Il est à souligner que certains travaux proposent une relation permettant d'exprimer la dépendance de la résistance spécifique à la pression de filtration [Gourgues 1991³⁵] de façon à rendre compte de la compressibilité éventuelle des dépôts formés.

Ainsi, les caractéristiques du dépôt en terme de porosité, de densité ou encore de stabilité dépendent des interactions particulières, de la taille et de la forme des particules, de leur mode d'empilement ou encore des conditions opératoires [Fred Fu et Dempsey 1998³²].

L'élimination des dépôts nécessite de réaliser des rétrolavages dont la mise en œuvre sera présentée ultérieurement.

Blocage des pores

Le blocage des pores découle de propriétés stériques : des particules de diamètre proche ou inférieur à la taille des pores viennent s'inclure dans ces derniers et les bouchent diminuant ainsi la surface disponible pour l'écoulement. Les conséquences dynamiques sur la filtration ont été établies [Hermia 1982⁴⁰] et les lois obtenues sont présentées en Annexe II.

Ce mécanisme nécessitera lui aussi la réalisation de rétrolavages à une pression sensiblement supérieure à celle de la filtration.

Adsorption

L'adsorption résulte d'interactions entre la membrane et les solutés présents en solution. Elle peut intervenir tant à la surface de la membrane qu'à l'intérieur des pores, la conséquence en étant la formation de couches conduisant à une diminution de la section de passage dans les pores et, par voie de conséquence, à une augmentation de la résistance hydraulique.

Ce phénomène est facilité par la polarisation de concentration dans la mesure où celle-ci participe au déplacement des équilibres d'adsorption vers des conditions plus propices à une accumulation importante à la surface des membranes.

C'est généralement à l'adsorption chimique (interaction forte par liaisons covalentes) qu'est attribué la part irréversible du colmatage nécessitant la mise en œuvre de nettoyages chimiques.

Synthèse

Les mécanismes de limitation au transfert que l'on pourra rencontrer en filtration d'eau de surface sont représentés sur la Figure I-13.

Les différents mécanismes sont difficilement identifiables : ils sont tous présents en filtration d'eau de surface où ils vont intervenir avec un poids différent. Ainsi, de façon à prendre en compte ces divers mécanismes, le modèle des résistances en série est généralement utilisé.

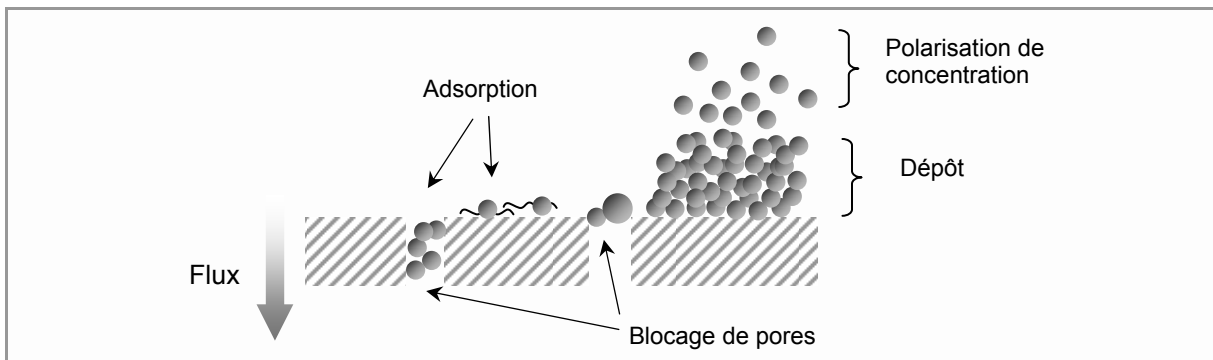


Figure I-13 : Mécanismes de limitation au transfert

Il s'agit de considérer que chacun des mécanismes conduit à une résistance au transfert s'ajoutant à la résistance de la membrane elle-même.

$$J = \frac{P_{tm} - \Delta\Pi}{\mu_s \cdot (R_m + R_{ads} + R_{irrev})} \quad [I-14]$$

Chacune des contributions est généralement estimée en regard de sa réversibilité et des moyens à mettre en œuvre pour y remédier :

Tableau I-4 : Evaluation des contributions

Résistance	Mécanismes	Moyens à mettre en oeuvre
R_{ads}	Adsorption	Nettoyage chimique
$\Delta\Pi$	Polarisation de concentration	Arrêt de la force de transfert
R_{irrev}	Dépôt / Blocage interne	Rétrolavage

Ainsi, la majeure partie de la diminution de flux est liée à la concentration qui a lieu du fait de la séparation elle-même. En effet, au cours du procédé, diverses transitions vont intervenir ; ainsi, on passera d'une solution diluée, l'alimentation, à une phase dispersée qui, selon la taille des composés peut contribuer de façon significative à la limitation de flux par la pression osmotique. Si aucune action n'est menée et/ou qu'un régime stationnaire ne peut être atteint, la surconcentration à la membrane conduit à la formation d'une phase condensée, qu'il s'agisse d'un gel ou d'un dépôt proprement dit. On n'oublie pas non plus que les concentrations élevées favorisent les phénomènes d'adsorption particulièrement limitants en production d'eau potable.

Cet impact a concouru à développer de nombreuses méthodes pour limiter l'accumulation de matière à la surface de la membrane qui feront, par ailleurs, l'objet d'une section ultérieure (III.3 -).

III.1.4 - Limitation au transfert par la matière organique

Bien que le déclin de productivité des membranes soit systématiquement observé en traitement d'eau, l'origine et les mécanismes exacts du colmatage tels que décrits précédemment sont généralement difficilement identifiables et quantifiables. Le colmatage induit par la matière organique dépend, outre de l'hydrodynamique du système, des caractéristiques de l'alimentation et de celles de la membrane.

Caractéristiques du milieu (Tableau I-5)

L'influence des caractéristiques du milieu tel que le pH, la teneur en ions, dont les cations divalents, a fait l'objet de nombreuses investigations.

Ainsi l'effet du pH a été étudié de nombreuses fois : tous les résultats obtenus mettent en évidence une adsorption de matières organiques et une chute de flux associée plus importante à faible pH [Hong et Elimelech 1997⁴², Jones et O'Melia 2001⁴⁸, Jucker et Clark 1994⁵¹, Kulovaara *et al.* 1999⁵³, Yuan et Zydny 2000⁹⁵]. Ce résultat est généralement expliqué par une diminution de la charge tant des membranes que de la matière organique, réduisant ainsi les forces répulsives ce qui conduit à favoriser l'adsorption et la formation de dépôt.

La force ionique du milieu fait également partie des facteurs déterminants pour l'impact du colmatage par la matière organique : l'augmentation de la quantité de sel - au même titre que la diminution du pH - tend à diminuer les répulsions électrostatiques provoquant une contraction de la molécule et la formation d'une couche moins perméable [Kulovaara *et al.* 1999⁵³]. D'autres auteurs [Hong et Elimelech 1997⁴², Jones et O'Melia 2001⁴⁸] reportent également un colmatage accru quand la force ionique du milieu augmente.

L'influence de la présence de cations divalents a également fait l'objet d'une attention toute particulière dans la mesure où ceux-ci sont susceptibles d'être présents dans les eaux destinées à la consommation. Si certains travaux ne montrent pas d'impact significatif [Cho *et al.* 2000²¹], de façon générale, la présence de calcium augmente sensiblement le colmatage [Hong et Elimelech 1997⁴²,

Jucker et Clark 1994⁵¹, Schafer *et al.* 2000⁸¹] et ce, au travers de divers mécanismes : d'une part, la présence de calcium augmente la force ionique du milieu avec les conséquences associées décrites précédemment, d'autre part, les ions calcium doublement chargés positivement sont susceptibles de former des liaisons entre les molécules organiques chargées négativement, réduisant ainsi leur solubilité, ou entre la membrane elle-même et la matière organique.

Hong et Elimelech [Hong et Elimelech 1997⁴²] proposent une représentation schématique (Figure I-14) visant à résumer l'influence des caractéristiques physico-chimiques du milieu sur la configuration de la matière organique en solution (milieu dilué) et les conséquences en filtration (milieu concentré) : force ionique élevée, faible pH et présence de cations divalents entraînent une chute de flux plus importante due à une diminution de solubilité qui conduit à une précipitation pour de moindres concentrations. Lors de cette étude, les conditions opératoires (flux) ont également été testées et un flux important conduit à une augmentation accélérée de la résistance au transfert.

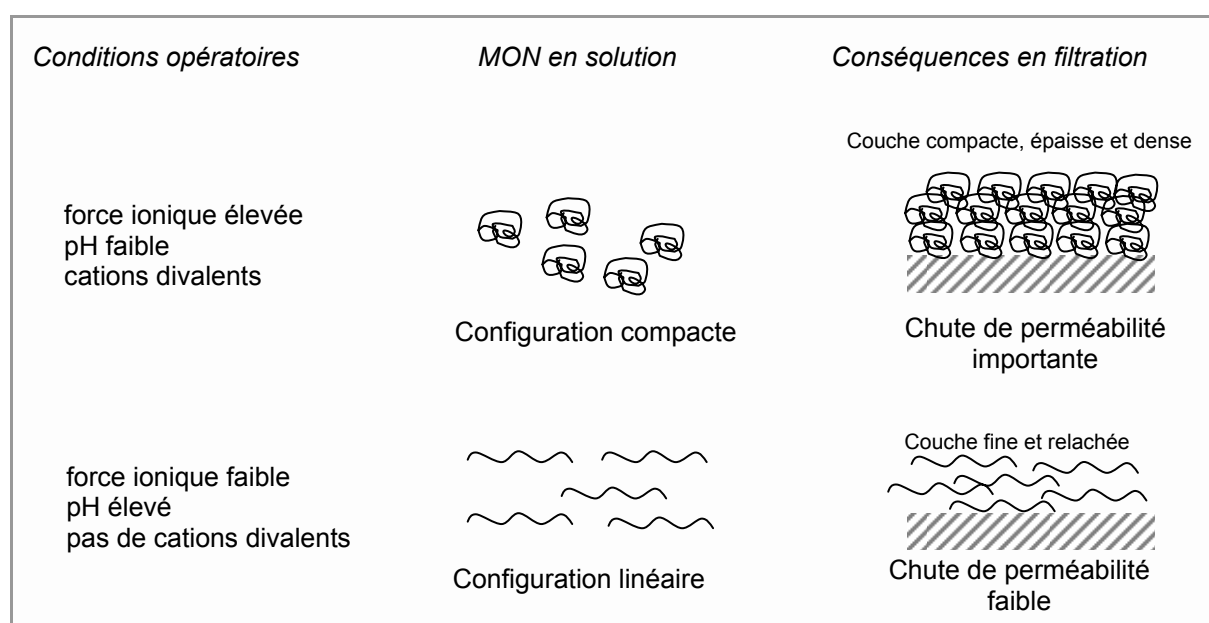


Figure I-14 : Influence des caractéristiques du milieu sur la matière organique et ses conséquences en filtration (d'après [Hong et Elimelech 1997⁴²]).

Caractéristiques de la membrane (Tableau I-6)

Certaines études s'attachent à identifier et quantifier spécifiquement le phénomène d'adsorption considéré généralement comme étant le plus limitant puisque nécessitant l'utilisation de produits chimiques. L'hydrophobicité des membranes semble avoir un impact sur l'adsorption : les acides tanniques, utilisés comme modèles de composés présents dans les eaux réelles et présentant des tailles sensiblement plus faibles que le seuil de coupure des membranes, entraînent une chute de flux d'autant plus significative que la membrane est hydrophobe [Crozes *et al.* 1993²³]. Ce résultat est également mis en évidence en filtration d'acide octanoïque [Jonsson et Jonsson 1995⁵⁰]. Concernant l'incidence du seuil de coupure, la filtration d'acides humiques commerciaux (Aldrich et IHSS) sur des

membranes en polyéthersulfone présentant des seuils de coupure allant de 30 KDa à 0,16 µm a mis en évidence un colmatage d'autant plus accru que la taille des pores de la membrane est élevée [Yuan et Zydney 2000⁹⁵].

De façon générale, les membranes hydrophobes sont plus sensibles au colmatage par adsorption que les membranes à base de composés hydrophiles [Fan *et al.* 2002³⁰, Howe 2001⁴³, Jucker et Clark 1994⁵¹, Nakatsuka *et al.* 1996⁶⁹, Schafer *et al.* 2000⁸¹]. L'hydrophobicité joue un rôle important dans la mesure où elle facilite les phénomènes d'adsorption et donc le caractère irréversible du colmatage.

Fractions critiques (Tableau I-7)

Nombre de recherches menées jusqu'à présent ont eu pour principal objectif d'identifier une fraction critique, *i.e.* conduisant à un colmatage particulièrement limitant de par son intensité ou son caractère irréversible, de la matière organique de façon à viser son élimination en prétraitement pour limiter le colmatage.

Ainsi, certaines études s'attachent à étudier l'influence du caractère hydrophile / hydrophobe des composés alors que d'autres se concentrent sur leur taille.

L'**hydrophobicité** de la matière organique est généralement évaluée par adsorption sur résines [Thurman et Malcom 1981⁸⁸]. De façon générale, les acides humiques engendrent un colmatage plus important que les acides fulviques [Aoustin *et al.* 2001⁴, Jucker et Clark 1994⁵¹, Schafer 1999⁸⁰, Schafer *et al.* 2000⁸¹] du fait d'une part de leur faible solubilité à faible pH et d'autre part de leur caractère hydrophobe prononcé.

Lin [Lin *et al.* 2000⁶²] trouve un colmatage accru en filtration de la fraction hydrophile sur des membranes de nanofiltration en polysulfone et, qui plus est, cette diminution de flux ne coïncide pas avec une rétention élevée. A l'opposé, la fraction hydrophile a parfois été identifiée comme étant la moins limitante [Cho *et al.* 2000²¹].

La **taille** des composés va également jouer un rôle sur les mécanismes de colmatage, d'une part, au travers d'effets stériques et d'autre part, du point de vue de leur solubilité.

[Lin *et al.* 1999⁶¹] indiquent, après séparation par chromatographie à perméation de gel, que la fraction la plus grande des substances humiques (6,5-22,6 KDa) conduit à la chute de flux la plus accentuée. [Fan *et al.* 2001²⁹] fractionnent la matière organique à l'aide de membranes d'ultrafiltration de 10 et 30 KDa et de microfiltration de 0,22 et 0,45 µm. Si la fraction éliminée par la microfiltration ne semble pas influencer la chute de flux, la partie située entre 30 KDa et 0,22 µm est, quant à elle, identifiée comme étant la fraction responsable de la majeure partie du colmatage.

[Howe et Clark 2002⁴⁴] montrent que 94% de la diminution de flux est imputable à la matière organique dissoute, à savoir la fraction non retenue sur un filtre de 0,45 µm. Ces mêmes auteurs identifient la fraction comprise entre 3 et 20 nm comme étant la plus colmatante alors que 85 à 95 % de la matière organique dissoute est inférieure à 3 nm et ne participe donc pas au colmatage [Howe 2001⁴³].

Tableau I-5 : Influence des caractéristiques du milieu

Fluide	Méthode	Observations	Références
pH			
Protéine (BSA) et AHSR	Evaluation du colmatage irréversible et de l'adsorption - pH 4,7 et 10	Adsorption d'autant plus élevée que le pH est faible pour la protéine comme pour l'acide humique	[Jones et O'Melia 2001 ⁴⁸]
AHA	Filtration frontale à P _{tm} constante (69 KPa) PH 3 et 7	Chute de flux rapide à pH faible (et rétention amoindrie) et un simple trempage à ce pH entraîne une diminution de la perméabilité de 27 %	[Yuan et Zydney 2000 ⁹⁵]
	4 et 8	Colmatage quand le pH diminue	[Hong et Elimelech 1997 ⁴²]
AHSR et AFSR	Mesure de l'adsorption pH 4,8 et 6	L'adsorption augmente quand le pH diminue et ceci est plus marqué pour les acides fulviques	[Jucker et Clark 1994 ⁵⁷]
Lake Savorjavi NoFA et NoHA	Filtration tangentielle à flux constant pH 4,5 5,5 et 6,5	Chute de flux plus importante (8,4%) à pH faible qu'à pH élevé (3,5%)	[Kulovaara <i>et al.</i> 1999 ⁵³]
Force ionique			
AHA et AHSR	Evaluation du colmatage en filtration tangentielle [NaCl] de 10 ⁻¹ , 10 ⁻² , 10 ⁻³ M	Colmatage d'autant plus grand que la force ionique est élevée	[Hong et Elimelech 1997 ⁴²]
Protéine (BSA) et AHSR	Evaluation du colmatage irréversible et de l'adsorption – [NaCl] de 0,001 et 0,2 M	Colmatage et adsorption augmentent quand I augmente	[Jones et O'Melia 2001 ⁴⁸]
Lake Savorjavi	Evaluation du colmatage [KCl] de 0 et 0,01 M	Colmatage quand I augmente	[Kulovaara <i>et al.</i> 1999 ⁵³]
Cation divalent			
AHA	0, 10 ⁻⁴ et 10 ⁻³ M en Ca ²⁺ I=10 ⁻² M par NaCl	Peu d'influence pour [Ca ²⁺]=10 ⁻⁴ M ; Colmatage significatif quand [Ca ²⁺]=10 ⁻³ M	[Hong et Elimelech 1997 ⁴²]
AHSR	Suivi du flux en frontal (P _{tm} =100 KPa) [CaCl ₂] de 0 et 1,5 mM	Chute de flux de 78 % en présence de calcium contre seulement 11% sans.	[Schafer <i>et al.</i> 2000 ⁹⁷]
AHSR et AFSR	Mesure de l'adsorption [Ca] de 34 et 88 mg.L ⁻¹	La présence de calcium favorise l'adsorption des acides humiques mais influe peu sur celle des acides fulviques	[Jucker et Clark 1994 ⁵⁷]

BSA : bovin serum albumin

NoFA et NoHA : acide fulvique et humique Norvégiens

Tableau I-6 : Influence des caractéristiques de la membrane

Fluide	Méthode	Observations	Références
Seuil de coupure			
AHA et AHSR	Filtration frontale à P _{tm} constante (69 KPa) Membranes : polyéthersulfone 30, 50, 100, 300 KDa et 0,16 µm	Chute de flux plus importante sur les membranes de seuil de coupure élevé	[Yuan et Zydney 2000 ⁹⁵]
Hydrophilie			
AHSR et AFSR	Mesure de l'adsorption Membranes : amicon PM30 (HPO) et XM50 (HPI)	Adsorption de substances humiques plus importante sur la membrane hydrophobe	[Jucker et Clark 1994 ⁵¹]
Acide tannique	Mesure de l'adsorption et suivi du flux Membranes : AC (HPI) et polymère acrylique (HPO)	Adsorption et chute de flux plus élevées sur la membrane hydrophobe	[Crozes <i>et al.</i> 1993 ²³]
Eaux de rivières et de lac	Evaluation du colmatage par une eau préfiltrée Membrane : polypropylène et polyéthersulfone (0,2µm)	L'eau issue de la membrane en polyéthersulfone est plus colmatante que celle issue de la membrane en polypropylène	[Howe 2001 ⁴³]
Acide octanoïque	Suivi du flux Membranes : polysulfone (HPO) et AC régénérée (HPI)	Flux constant pour la membrane hydrophile alors qu'une diminution de 50 % est observée sur celle en polysulfone	[Jonsson et Jonsson 1995 ⁵⁰]
Eau de rivière (Ibo, Himeji)	Suivi du flux en tangentiel (P _{tm} = 50Kpa V=0,16 m/s) Membranes : AC 150 KDa (HPI) et PES 30 KDa (HPO)	Rétrolavages inefficaces sur la membrane en polysulfone	[Nakatsuka <i>et al.</i> 1996 ⁶⁹]
AHSR et AFSR	Suivi du flux en frontal (P _{tm} =100 KPa) Membranes : GVWP (HPI) et GVHP (HPO) 022 µm	Colmatage légèrement plus marqué pour la membrane GVHP	[Schafer <i>et al.</i> 2000 ⁹⁷]
Fractions d'une eau de réservoir	Suivi du flux en frontal (P _{tm} =50 KPa) Membranes : GVWP (HPI) et GVHP (HPO) 022 µm	La membrane HPO est plus sensible au colmatage et ce, pour toutes les fractions	[Fan <i>et al.</i> 2002 ³⁰]
effluent	Suivi du flux en frontal (P _{tm} =30 KPa) Membranes : GVWP (HPI) et GVHP (HPO) 022 µm	Pas de différence significative entre les deux membranes	[Laabs <i>et al.</i> 2004 ⁵⁴]

AC : acétate de cellulose **AHSR** : acide humique Suwannee River

AFSR : acide fulvique Suwannee River

HPI : hydrophile **HPO** : hydrophobe

Tableau I-7 : Identification de fractions critiques

Fluide	Méthode	Observations	Références
Hydrophile / Hydrophobe			
AHA	Fractionnement par résine XAD-8 puis ultrafiltration en tangential	La fraction hydrophile entraîne une chute de flux plus importante (membrane en PSF) ; malgré cela, la rétention est inférieure à 10%	[Lin <i>et al.</i> 2000 ⁶²]
eau de réservoir	Fractionnement sur résine d'adsorption puis microfiltration frontale	Colmatage le plus important en filtration de la fraction hydrophile neutre	[Fan <i>et al.</i> 2001 ²⁹] et [Fan <i>et al.</i> 2002 ³⁰]
AHSR et AFSR	Mesure de l'adsorption	Adsorption plus importante pour les acides humiques que pour les fulviques	[Jucker et Clark 1994 ⁵⁷]
AHSR et AFSR	Suivi de l'évolution du flux	colmatage plus important pour les acides humiques que pour les fulviques	[Schafer <i>et al.</i> 2000 ⁸⁷] et [Aoustin <i>et al.</i> 2001 ⁴]
Eau de surface et souterraine		Hydrophile engendre le moins de colmatage (SUVA faible)	[Cho <i>et al.</i> 2000 ²¹]
Taille			
AHA	Fractionnement par CPG puis suivi de l'évolution du flux	Les composés les plus gros (6,5-22,6 KDa) entraînent la plus importante chute de flux	[Lin <i>et al.</i> 1999 ⁶¹]
AHA et AHSR	Fractionnement à 100, 300 KDa et 0,16 µm puis microfiltration	La préfiltration permet de limiter le colmatage et ce, d'autant plus que le seuil de coupure utilisé est faible	[Yuan et Zydney 1999 ⁹⁴]
AHA et AHSR	préfiltration 100 KD et 0,16 µm puis ultrafiltration sur des membranes de 100 et 300 KDa	Sur 30 KDa, seule la préfiltration à 100KDa permet de limiter le colmatage. Sur 300 KDa, la préfiltration permet de limiter le colmatage et ce, d'autant plus que le seuil de coupure utilisé est faible	[Yuan et Zydney 2000 ⁹⁵]
MOD rivière et lac	Préfiltration à 3, 10, 30 et 100 KDa puis filtration sur 0,2 µm	Fraction colmatante comprise entre 3 et 20 nm. 85 à 95% de la MO est inférieure à 3 nm et ne participe donc pas au colmatage 94 % de la chute de flux attribuée aux composés < 0,45 µm	[Howe 2001 ⁴³] et [Howe et Clark 2002 ⁴⁴]
eau de réservoir	Fractionnement par filtration : 10 ; 30 KDa, 0,22 et 0,45 µm	La fraction comprise entre 30 KDa et 0,22 µm est responsable de la plus grande chute de flux	[Fan <i>et al.</i> 2001 ²⁹]

AHA : acide humique Aldrich

AHSR : acide humique Suwannee River (IHSS)

AFSR : acide fulvique Suwannee River

PSF : polysulfone

III.2 -Prévoir / Anticiper

III.2.1 - Caractérisation analytique des eaux

Outre la définition des principaux produits à éliminer, la caractérisation analytique du fluide à traiter peut également donner des informations sur la façon de conduire la filtration et sur la faisabilité même de l'opération.

Paramètres globaux

La température est un paramètre important dans les opérations de filtration ; en effet, il est important de connaître sa gamme d'évolution de façon à vérifier sa compatibilité avec le matériau membranaire employé ; de plus, de faibles températures entraînent une viscosité importante, la conséquence en étant une diminution de flux (se référer à l'équation [I-1]).

Le pH est également un élément qui a son importance et ce, à double titre : en effet, il peut conduire tant à un déplacement des équilibres d'adsorption qu'à la précipitation de sels pouvant mener à un blocage de la membrane.

Composés dissous

La conductivité du fluide à traiter permet d'évaluer la quantité de sels en présence. En nanofiltration ou osmose inverse où les sels sont retenus, une conductivité élevée entraînera une contre pression osmotique élevée. Dans le cas où les sels ne sont pas retenus, par exemple en ultrafiltration, leur présence n'en est pas neutre pour autant ; en effet nous avons vu dans la section précédente qu'une force ionique élevée conduit à diminuer les forces de répulsion interparticulaires et facilite donc la déstabilisation suivie de formation de dépôt.

La matière organique, quant à elle, est quantifiée par analyse du carbone organique dissous (COD) et par absorption UV à 254 nm. Le rapport entre ces deux paramètres permet de souligner la présence de composés aromatiques particulièrement disposés à engendrer un colmatage.

Composés particuliers

La turbidité et l'évaluation des matières en suspension font partie des paramètres facilement accessibles et vont permettre de préjuger d'une certaine propension au colmatage particulaire. La turbidité est par ailleurs un paramètre facilement accessible en ligne et est donc utilisée pour le choix de la conduite des opérations lorsque l'installation le permet, à savoir filtration frontale pour de faibles turbidités (généralement 5-8 NTU pouvant aller jusqu'à 25 NTU) et mise en route de la recirculation pour minimiser le dépôt de particules lorsque la valeur seuil est dépassée [Laine *et al.* 2000⁵⁶].

L'analyse granulométrique des particules peut également amener des éléments pour l'anticipation du colmatage dans la mesure où une grande dispersion des composés conduira à une importante diversité des mécanismes.

La caractérisation analytique du fluide à traiter, bien qu'étant jusqu'à présent la principale méthode utilisée pour le choix et le dimensionnement des installations de filtration présente un inconvénient de taille : celui d'être réalisé sur un milieu dilué, la suspension d'alimentation, alors que la filtration en elle-même implique un milieu concentré à la surface de la membrane, la concentration changeant l'équilibre même de l'eau (précipitation) mais aussi les cinétiques d'adsorption.

C'est finalement d'une façon que l'on pourrait qualifier d'empirique, basée sur des analyses statistiques des unités en fonctionnement, que les producteurs d'eau déterminent des classes d'eau qui associent à des paramètres analytiques globaux des conditions opératoires acceptables. Ces classes d'eau sont donc relatives à un type de membranes et de procédé et ne sont généralement pas publiées.

III.2.2 - Indicateurs de colmatages

Les indicateurs de colmatage ont été développés dans l'objectif d'intégrer les facteurs susceptibles de jouer un rôle sur le colmatage (taille, nature, caractéristiques physico-chimiques des composants ...) en un seul paramètre. Ce paragraphe vise à faire un inventaire des tests développés et utilisés jusqu'à présent afin d'en voir les avantages mais aussi les limitations.

Silt Density Index (SDI) ou Fouling Index (FI)

Il s'agit d'un test (test D 4189-95) adopté en 1995 par l'American Society for Testing and Materials (ASTM). C'est le test actuellement le plus utilisé dans le traitement de l'eau.

Le principe de ce test [Schippers et Verdouw 1980⁸²] consiste à déterminer l'encrassement d'un filtre en acétate de cellulose de 47 mm de diamètre et présentant une taille de pores de 0,45 µm après 15 minutes de filtration frontale de la suspension à traiter. La pression est maintenue constante à 2,1 bars (30 psi).

$$SDI_{15} = \frac{1 - \frac{t_1}{t_2}}{15} \cdot 100 \quad \text{[I-15]}$$

où t_1 est le temps nécessaire pour filtrer les premiers 500 mL de solution, et t_2 le temps nécessaire pour filtrer 500 mL de solution à compter de 15 min du début de la filtration.

Si le terme $1 - \frac{t_1}{t_2} \cdot 100$, appelé pouvoir encrassant, est supérieur à 75, la seconde mesure (t_2) doit être réalisée après 10 ou 5 minutes de façon à descendre au-dessous de 75.

Un indice de colmatage supérieur à 5 dénotera le caractère particulièrement colmatant de l'effluent à traiter (Tableau I-8).

Tableau I-8 : Valeurs repère du SDI

SDI < 3	Peu ou pas de colmatage
3 > SDI < 5	Colmatage classique
SDI >5	Colmatage excessif

L'inconvénient majeur mis en évidence expérimentalement par Schippers [Schippers et Verdouw 1980⁸²] est la non-linéarité entre cet index et la concentration de la suspension. Ceci est principalement dû au fait que seule la filtration sur dépôt est prise en compte dans le SDI. De ce fait cet indicateur ne peut pas être considéré comme outil prédictif pour décrire l'évolution du flux en cours de filtration.

C'est pourquoi ces mêmes auteurs proposent un indicateur de colmatage, le Modified Fouling Index (MFI) basé sur la considération d'une succession de mécanismes.

MFI_{0.45} et MFI-UF

Directement dérivé du Fouling Index, le Modified Fouling Index (MFI) met en œuvre le même matériel dans des conditions opératoires identiques à savoir : une filtration frontale à gradient de pression imposé.

Il s'agit ici de décomposer la filtration en trois étapes intervenant successivement : blocage de pores, formation d'un gâteau incompressible et formation d'un gâteau compressible.

Pour une filtration frontale à pression constante, la formation d'un gâteau incompressible conduit à une relation linéaire entre t/V et V (Figure I-15).

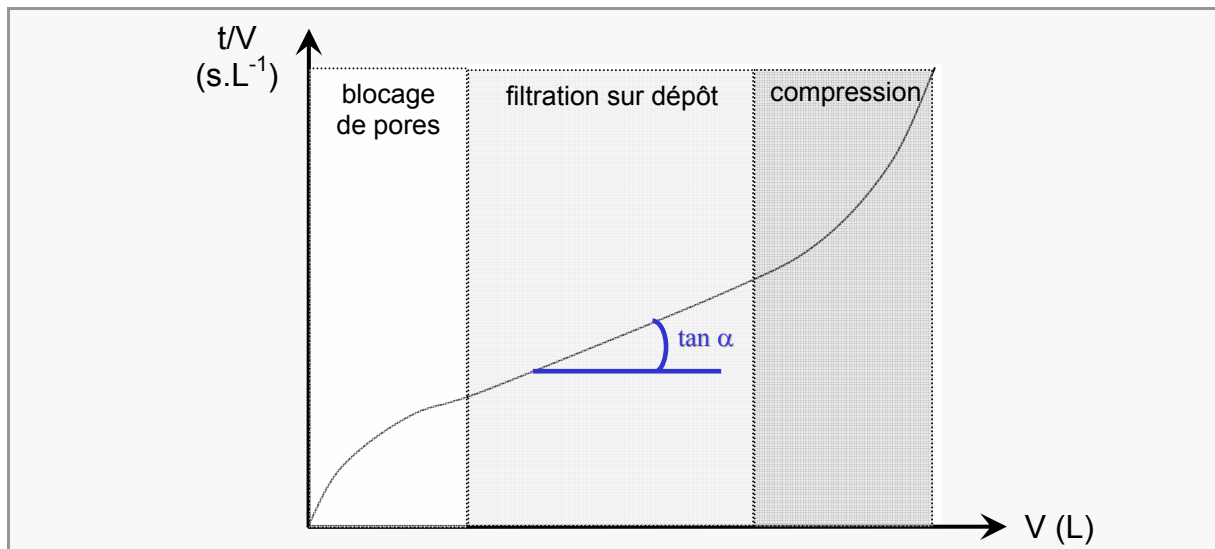


Figure I-15 : Détermination graphique du MFI (d'après [Boerlage et al. 2003¹¹, Schippers et Verdouw 1980⁸²])

Le MFI est alors déterminé graphiquement en prenant la pente de la partie linéaire du tracé $t/V=f(V)$.

L'indicateur MFI correspond spécifiquement au colmatage par formation d'un gâteau à la surface de la membrane.

Comme une membrane de 0,45 µm est utilisée dans ce test, et pour se différencier d'un autre indicateur développé ultérieurement, l'indicateur est noté $MFI_{0,45}$.

La valeur de l'indicateur de colmatage déterminée à des conditions de température et de pression différentes peut être ramenée à une température de 20°C et à une pression de 210 kPa, considérées comme les conditions standard, avec la relation suivante :

$$MFI_{0,45} = \frac{\mu_{20}}{\mu_T} \cdot \frac{Ptm}{210} \cdot \tan \alpha \quad [I-16]$$

Bien qu'amenant une amélioration par rapport au SDI, le $MFI_{0,45}$ présente tout de même des limitations pour la prévision du colmatage : la mesure étant faite en microfiltration, quid de son adaptation aux autres procédés impliquant des pressions de filtration et des flux bien différents ? De plus, le test ne prend en compte que le pouvoir colmatant de particules relativement grosses et considère la formation sur dépôt comme étant le mécanisme prépondérant ; plusieurs questions se posent alors. La filtration sur dépôt sera-t-elle le mécanisme limitant dans les autres procédés ? Et si tel est le cas, la structure et la granulométrie du gâteau étant affectées par la taille des composés retenus, quelle extrapolation peut être faite ?

De façon à lever certaines de ces limites, une adaptation de ce paramètre a été développée.

Pour mieux décrire le colmatage occasionné par de petites particules, des travaux ont porté sur l'adaptation du MFI à l'ultrafiltration [Boerlage *et al.* 2002¹²] donnant lieu à un indicateur noté MFI-UF :

$$MFI - UF = \frac{\mu_{20}}{\mu_T} \cdot \frac{Ptm}{Ptm_0} \cdot \left(\frac{A}{A_0} \right)^2 \cdot \frac{d(t/V)}{dV} \quad [I-17]$$

où Ptm_0 et A_0 correspondent aux conditions standard de détermination du Fouling Index alors que Ptm et A sont relatifs aux conditions opératoires utilisées.

Tous les tests présentés précédemment amènent des éléments supplémentaires par rapport à une caractérisation purement analytique des fluides dans la mesure où ils sont réalisés en filtration, donc en prenant en compte la concentration du milieu au cours de l'opération. Cependant, leurs principes mêmes nous conduisent à soulever quelques interrogations : ces tests sont basés sur la prépondérance du mécanisme de filtration sur gâteau donc plutôt en privilégiant un colmatage d'origine particulaire : est-ce réellement le plus limitant en production d'eau potable ? De plus, les valeurs obtenues vont dépendre du matériau membranaire et du seuil de coupure utilisé.

Enfin, ces tests sont systématiquement réalisés à filtration frontale à pression transmembranaire constante : quelle extrapolation pour des opérations menées à flux constant ou en mode tangentiel ?

III.3 - Limiter l'accumulation

Nous avons vu précédemment (III.1 -) que la principale cause de la diminution des capacités des membranes est l'accumulation de matière à proximité de la surface filtrante. C'est pourquoi de nombreux moyens physiques, chimiques et technologiques sont mis en œuvre pour limiter au mieux cette accumulation et ses conséquences : le colmatage.

Parmi ces méthodes, on peut citer notamment :

- celles visant à **limiter les interactions** entre le fluide à traiter et la membrane ; il peut s'agir de prétraitement du fluide ou de la membrane elle-même :
 - o *prétraitement du fluide* : bien que ne devant pas se substituer aux fonctions de la membrane, un ou des prétraitements sont souvent nécessaires pour assurer qualité et rendement optimal de l'opération. La majorité de ces techniques étant généralement spécifique à un (ou des) composé(s), elles nécessitent d'être adaptées au fluide à traiter. Nous avons vu précédemment (§ III.1.4 -) que les caractéristiques du milieu jouaient également un rôle important ; ainsi, une simple modification du pH peut améliorer la productivité de l'opération.
 - o *modification de la membrane* : elle a pour but de réduire les forces attractives entre membrane et soluté. Il peut s'agir d'une modification de la membrane lors de sa fabrication par exemple par photo greffage de monomères [Akbari *et al.* 2002², Taniguchi *et al.* 2003⁸⁷] ou bien un prétraitement des membranes juste avant filtration ; il s'agit alors de déposer par filtration des surfactants non ioniques à la surface de la membrane qui ont conduit à limiter l'adsorption de matière organique naturelle [Maartens *et al.* 2000⁶³] ; cette dernière technique peut poser des problèmes en production d'eau potable du fait de relargage éventuel : les produits choisis doivent alors être agréés en eau potable.

- celles visant à **modifier l'écoulement** au voisinage de la membrane :
 - o par *insertion d'obstacles* dans l'écoulement [Bellhouse *et al.* 2001⁹, Mavrov *et al.* 1992⁶⁶] ce qui ne peut se faire dans la configuration fibres creuses,
 - o par *générations d'écoulement secondaire* qu'il s'agisse de vortex de Dean [Guigui *et al.* 1998³⁷, Moulin *et al.* 1999⁶⁸] ou de Taylor, ces derniers nécessitant cependant une conception compliquée et un investissement important,
 - o par des *moyens mécaniques* tels que la mise en œuvre de filtres rotatifs ou de vibrations [Jaffrin *et al.* 2004⁴⁷],
 - o par application d'*écoulements diphasiques* qui ont permis de doubler le flux en filtration de suspension d'argile sur des fibres creuses d'ultrafiltration [Laborie *et al.* 1998⁵⁵].

III.4 - Eviter

Eviter la formation d'un dépôt cohésif à long terme reste un des objectifs prioritaires dans les procédés membranaires puisque cela est synonyme d'une augmentation significative de la productivité. Depuis le milieu des années 90, les recherches se sont portées sur l'identification des conditions opératoires conduisant à la formation d'un colmatage irréversible. C'est ainsi qu'est apparu le concept de flux critique. Après une rapide définition (III.4.1 -) nous présenterons les conséquences d'une telle notion sur les opérations de filtration (III.4.2 -) ainsi que les limitations subsistantes (III.4.3 -).

III.4.1 - Définition de la notion de flux critique

Le flux critique est défini comme étant le flux conduisant à la transition entre limitation au transfert réversible (polarisation de concentration) et colmatage irréversible (formation de dépôt ou de gel) [Bacchin 1994⁶, Field *et al.* 1995³¹, Howell 1995⁴⁵]. Ainsi, le terme « critique » sera utilisé tout au long de ce manuscrit pour traduire la transition de phase que la matière peut subir au voisinage de la membrane, depuis une phase dispersée réversible (polarisation) à une phase condensée irréversible (dépôt ou gel).

En filtration tangentielle, la méthode de détermination la plus adaptée pour mettre en évidence cette transition irréversible est basée sur l'application d'échelons de flux (ou de pression) et le suivi de la réponse en terme de pression (ou de flux) à l'état stationnaire.

Les déterminations réalisées à partir d'échelons de flux croissant [Wu *et al.* 1999⁹²] identifient le flux critique lorsque la pression augmente de façon continue. Ces méthodes sont très souvent appliquées aux Bio-Réacteurs à Membranes [Le Clech *et al.* 2003⁵⁸].

En ce qui concerne les protocoles à pressions imposées, le plus simple consiste à réaliser une série d'incrément de pression suivis d'une série de décrets [Chen *et al.* 1997⁷⁹]. Plus récemment, cette méthode a été adaptée de façon à évaluer le caractère irréversible du colmatage au fur et à mesure de l'augmentation de pression [Espinasse *et al.* 2002²⁸] : le principe, présenté Figure I-16, en est de réaliser des échelons de pression en alternant variations positives et négatives (A) et d'observer le flux stationnaire atteint (B) : Lorsqu'une diminution de flux est observée à l'échelon 3, la comparaison

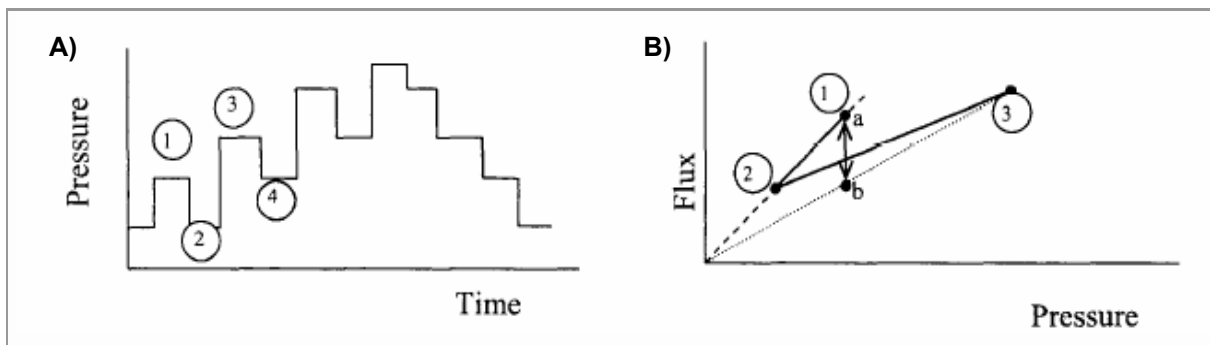


Figure I-16 : Détermination du flux critique par échelons de pression [Espinasse *et al.* 2002²⁸]

des flux obtenus sur les échelons 4 et 1 (*i.e.* pour une pression identique mais après l'échelon 3) permet de déterminer la réversibilité du colmatage pour la pression correspondant à l'échelon 3. Cette irréversibilité est déduite de la position du flux obtenu au point 4 sur le segment (a-b) ; si le flux stationnaire correspondant à la pression au point 4 est en (a) alors, le colmatage est totalement réversible, au contraire, si le flux obtenu est en (b), la limitation au transfert est totalement irréversible.

III.4.2 - Conséquences en filtration tangentielle

En filtration tangentielle, il existe un flux critique en dessous duquel un colmatage irréversible peut être évité. Cependant, cette condition critique est directement liée à un autre paramètre opératoire : la vitesse de circulation.

Ainsi, pour une vitesse de circulation donnée, un flux critique peut être déterminé [Espinasse *et al.* 2002²⁸, Gesan-Guiziou *et al.* 1999³³] ou pour un flux de perméation donné, il existe une vitesse critique [Espinasse *et al.* 2002²⁸]. Pour traduire cette double contribution, il a été proposé un rapport critique entre flux de perméation et taux de cisaillement [Gesam-Guiziou *et al.* 1999³³] ou un nombre de Péclet critique, $Pe_{crit} = \left(\frac{J \cdot \delta}{D} \right)_{crit}$ [Bacchin *et al.* 2002b⁸]. La généralisation de ces conditions

critiques peut alors être définie dans l'équation [I-6] par le produit du flux de perméat J et de l'épaisseur de la couche limite δ qui dépend elle-même de la vitesse tangentielle appliquée.

III.4.3 - Limitation / extension au mode frontal

Dans la mesure où une filtration menée en mode frontal implique continuellement un état transitoire, une extrapolation directe du concept de flux critique, tel que défini en filtration tangentielle, semble difficile. De plus, il a longtemps été admis que pour des particules, un dépôt se forme dès le début de la filtration (modèle de filtration sur gâteau). Cependant Petsev *et al.* ont démontré de façon théorique que lors de la filtration frontale de particules colloïdales chargées, les particules ne s'agrègent de façon irréversible à la surface de la membrane qu'à partir d'un moment donné, appelé temps critique : les forces hydrodynamiques supplantent les forces répulsives liées à leurs charges [Petsev *et al.* 1993⁷³]. Pour un temps plus faible, la matière accumulée est sous forme dispersée.

Par la suite, Harmant a développé un modèle pour évaluer le degré de réversibilité en filtration frontale [Harmant et Aimar 1996³⁸]. Cette étude montra que la formation d'une couche irréversible compacte intervenait pour une valeur critique du couple « flux de perméation et masse accumulée », la masse accumulée étant proportionnelle au volume filtré ou au temps pour des opérations menées respectivement à pression ou flux constant. Les filtrations menées en mode frontal impliquent donc la mise en œuvre d'une méthode de déconcentration périodique de façon à rester en deçà de la masse accumulée critique. A notre connaissance il n'existe pas de travaux portant sur la détermination de conditions critiques en mode frontal opéré à flux constant.

Il est à noter que lors de la filtration d'eau de surface, où, rappelons-le, la rétention est loin d'être totale et les phénomènes d'adsorption sont attendus, opérer en conditions qualifiées de « subcritiques » conduira malgré tout, à plus ou moins long terme, à une dérive des capacités de la membrane tel qu'il est d'usage d'observer par exemple en Bio Réacteurs à Membranes. De plus, nous avons vu que les opérations menées en mode frontal ne peuvent atteindre un état stationnaire du fait de l'apport continu de matière à la surface de la membrane. Ainsi, dans la quasi-totalité des cas que l'on peut qualifier de « réels », la mise en œuvre d'actions hydrauliques voire chimiques sera nécessaire ; ces actions visant à éliminer le colmatage sont présentées dans la section suivante.

III.5 - Agir / réagir

Au-delà des conditions critiques – volume filtré en mode frontal, ou vitesse de circulation en tangential, pour un flux donné – un dépôt se forme à la surface de la membrane du fait de la surconcentration occasionnée par l'opération de séparation. Selon le degré de réversibilité du colmatage, des rétrolavages (III.5.1 -) ou des nettoyages chimiques (III.5.2 -) seront mis en œuvre.

III.5.1 - Les rétrolavages

Les rétrolavages consistent à inverser le sens d'écoulement au travers de la membrane et le gradient de pression de façon à envoyer le perméat au travers de la membrane et ainsi permettre l'évacuation du dépôt et des particules participant au blocage de pores (Figure I-17).

Le succès d'une opération de filtration passe par une bonne efficacité des rétrolavages de façon à maintenir une productivité élevée ; c'est pourquoi des recherches ont été menées pour améliorer cette phase du procédé. Ainsi, si les rétrolavages sont généralement réalisés à l'aide du perméat, il est aussi proposé d'utiliser de l'air et du perméat ou encore uniquement de l'air.

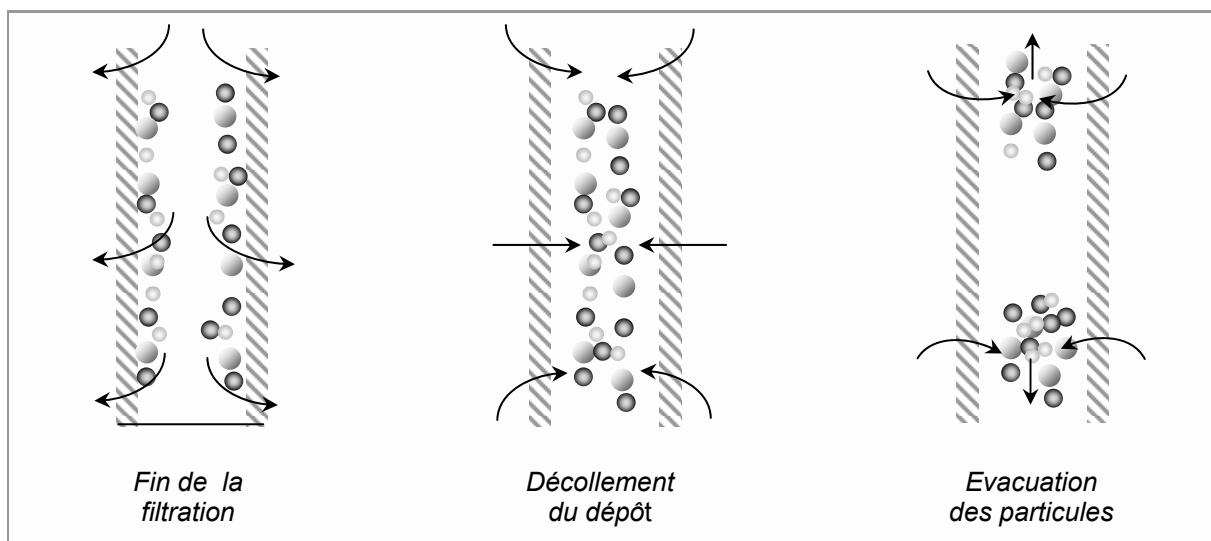


Figure I-17 : Représentation schématique de la procédure de rétrolavage

Des études proposent également d'ajouter une circulation tangentielle de façon à évacuer plus rapidement les particules du module [Kennedy *et al.* 1998⁵²]; si cette technique permet de diminuer la quantité d'eau utilisée lors du rétrolavage, elle ne résout pas le problème du blocage de pores ou des phénomènes d'adsorption.

Dans la plupart des procédés, chlore ou acide sont ajoutés pour améliorer l'efficacité des rétrolavages soit en facilitant la dissolution de certains composés soit en inactivant la croissance biologique éventuelle.

On peut signaler également la possibilité de réaliser une période de relaxation ou encore une vidange gravitaire avant de procéder au rétrolavage en lui-même.

Quoi qu'il en soit, les rétrolavages, quel que soit leur mode de mise en œuvre, ne permettent généralement pas d'assurer la restauration intégrale à long terme de la perméabilité des membranes; ainsi, il est d'usage de pratiquer des nettoyages chimiques qui font l'objet de la section suivante.

III.5.2 - Les nettoyages chimiques

La part de colmatage ne pouvant être récupérée par un rétrolavage est qualifiée de totalement irréversible. Elle est généralement attribuée à des phénomènes d'adsorption et/ou de précipitations. Lorsque la dérive des capacités de la membrane prend une proportion trop importante, limite définie par le fabricant, des nettoyages plus poussés doivent être mis en œuvre de façon à restaurer la perméabilité de la membrane (Figure I-18).

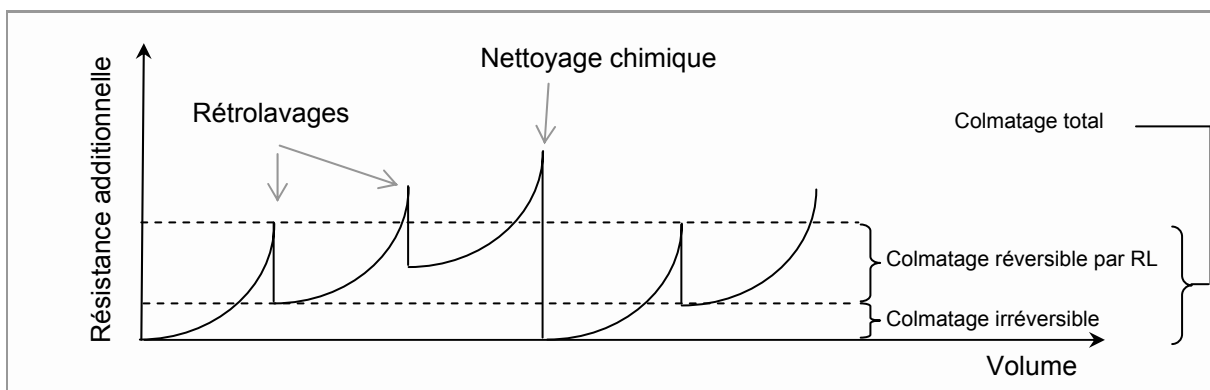


Figure I-18 : Efficacité comparée des rétrolavages et nettoyages chimiques

S'il existe des nettoyages de type enzymatiques employés lorsque les matériaux sont peu tolérants aux réactifs chimiques, ces derniers sont de loin les plus répandus. L'agent nettoyant se doit d'être efficace pour éliminer le colmatage tout en étant inoffensif vis-à-vis des membranes et du procédé.

C'est pourquoi le choix des agents de nettoyage s'effectue en fonction de la nature des éléments colmatants – lorsqu'ils sont identifiés - et de la stabilité chimique du matériau membranaire.

Le Tableau I-9 présente, outre le chlore souvent utilisé en première intention, les différents produits de nettoyage que l'on peut rencontrer. Il est à préciser que des formules commerciales complexes sont proposées pour combiner trois actions : hydrolyse alcaline et/ou enzymatique, effet complexant sur les éléments minéraux (fer et aluminium) et effet dispersant des matières organiques par l'action de tensioactifs anioniques, cationiques ou non ioniques.

Tableau I-9 : Produits utilisés lors de nettoyages chimiques (adapté de [Daufin *et al.* 1998²⁴])

<i>origine</i>	<i>produits</i>	<i>action</i>	<i>Inconvénient</i>
Alcalins	Hydroxyde (sodium et potassium)	Saponification des graisses et solubilisation des protéines	pH > 11 dans le cas d'alcalins chlorés pour éviter la corrosion
	Polyphosphates	Dispersant, émulsifiant des graisses, agent d'hydrolyse des protéines, solubilisant des carbonates	Elément nutritif des micro-organismes
acides	Acide nitrique, phosphorique, hydroxyacétique, gluconique, citrique, lactique, sulfamique,...	Dissolution de précipités de sels minéraux	Efficacité limitée sur les dépôts de nature organique
tensioactifs	Cationiques	Peu d'action	Inopérants à pH acides
	Anioniques et non ioniques	Améliorent l'efficacité du nettoyage et réduisent le temps de rinçage	Adsorption sur certains matériaux membranaires
complexant	Orthophosphate, polysulfate, acide éthylènediaminotétraacétique (EDTA), sels de sodium	Réaction avec les ions multivalents (calcium, magnésium,...) qui conduit au déplacement des équilibres de précipitation	N'ont pas de conséquence sur la dureté de l'eau

Bien entendu, ces nettoyages présentent plusieurs inconvénients de taille : arrêt de la production pour réaliser le nettoyage, consommation élevée en eau pour rincer l'installation, utilisation de produits chimiques néfastes pour l'environnement, traitement nécessaire des effluents de nettoyage, dégradation des propriétés mécaniques des membranes ... autant de raisons qui poussent les producteurs d'eau à trouver des solutions alternatives pour minimiser au mieux l'utilisation de ces lavages poussés.

IV - Objectifs, problématique et approche de l'étude

L'étude présentée dans la suite de ce manuscrit est menée dans le cadre du projet Mem'Eau proposé par la société Aquasource et labellisé par le Réseau de recherche et d'innovation technologique « Eau & technologies de l'environnement » (RITEAU). Ce projet incluant 6 partenaires (3 industries et 3 laboratoires universitaires) propose d'une part de mettre au point une nouvelle fibre creuse et d'autre part de concevoir une nouvelle usine permettant d'améliorer les opérations par une optimisation des rétrolavages et une meilleure conduite de la filtration. Il s'inscrit dans le cadre du développement et de l'optimisation de l'utilisation des procédés membranaires en production d'eau potable : conçues initialement pour traiter des eaux souterraines, les membranes sont désormais préconisées pour traiter des eaux de surface.

Les expériences acquises par la société Aquasource comme par les autres acteurs du domaine des membranes ont permis de mettre en évidence l'intérêt de fonctionner en mode frontal de façon à réduire les coûts tant à l'investissement qu'au fonctionnement (§ II.2.2 - p. 16) ; il a cependant également été souligné que la principale limitation des procédés membranaires, à savoir le colmatage, était exacerbée dans ce mode de fonctionnement.

L'étude proposée ici doit permettre d'apporter des solutions à deux problématiques :

- il est nécessaire de mieux **caractériser le colmatage** d'une membrane vis-à-vis de l'eau à traiter afin d'anticiper la productivité du procédé mais aussi d'adapter en continu les paramètres opératoires – et donc les conditions de filtration – à la qualité de l'eau.
- Il faut **optimiser le fonctionnement le procédé** de façon à pallier les inconvénients inhérents à la filtration frontale, à savoir une baisse de productivité due au colmatage.

L'objectif de ce travail est donc d'amener des éléments permettant de proposer une conduite des opérations pertinente, et ce, en fonction de la qualité de l'eau brute. Idéalement il s'agirait d'identifier un (ou plusieurs) paramètre(s) permettant d'adapter les conditions opératoires en temps réel. Ceci nécessite une meilleure définition des interactions possibles dans le trinôme « membrane / eau / conditions opératoires de filtration » (Figure I-19) de façon à gérer les variations de la qualité de l'eau, dont on ne connaît pas jusqu'à présent de paramètre de caractérisation adapté.

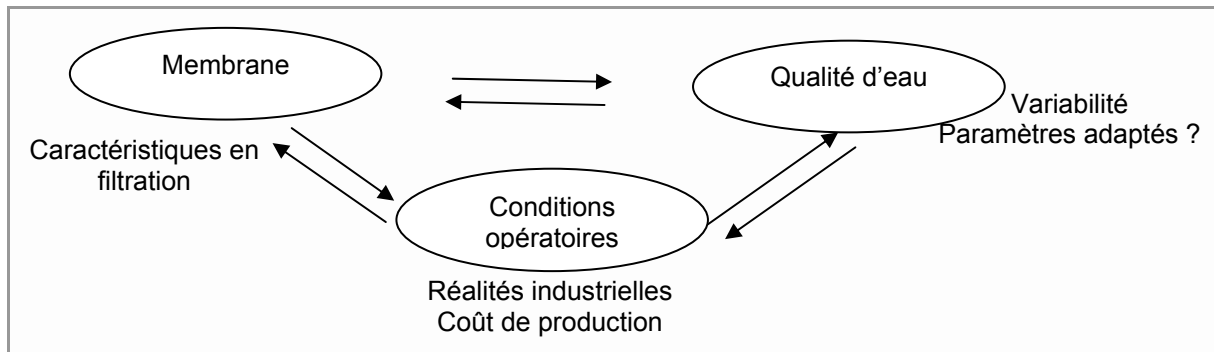


Figure I-19 : Optimisation du procédé

Ces objectifs doivent être replacés dans le contexte scientifique qui vient d'être détaillé dans ce chapitre de façon à définir une démarche à la fois réaliste et ambitieuse.

Dans la perspective de **caractériser les propriétés colmatantes** d'une eau, l'état de l'art présenté précédemment permet de souligner que deux verrous scientifiques majeurs persistent :

- l'eau est un milieu complexe, du fait de la multitude de composés dissous et d'espèces particulières en interaction.
- Les composés retenus sont concentrés au niveau de la membrane ce qui engendre des propriétés physico-chimiques difficilement corrélables aux caractéristiques de l'eau en milieu dilué.

Le premier verrou souligné ci-dessus, implique de trouver des paramètres analytiques de l'eau qui soient discriminants par rapport au colmatage et qui permettent de traduire de façon globale l'aptitude à colmater de ce milieu complexe. Dans le cas des composés dissous, un fractionnement des eaux selon les propriétés hydrophiles / hydrophobes des composés a été développé (cf. p.31). La membrane développée dans le cadre du projet – en polysulfone – se caractérise par une hydrophobie plus importante que les membranes standards de la société Aquasource – en acétate de cellulose – ce qui la rend potentiellement plus sensible à l'adsorption de matière organique. L'effet de la balance hydrophile / hydrophobe des composés sur le colmatage de la nouvelle membrane doit être étudié afin de déterminer si une fraction de l'eau est plus particulièrement responsable du colmatage.

En ce qui concerne le second verrou, des travaux récents et relativement théoriques (§ III.4 -) ont démontré le rôle des interactions entre les espèces particulières concentrées sur l'apparition du colmatage irréversible. Une partie de ce travail a donc pour objectif de déterminer les conditions opératoires conduisant à l'apparition d'un colmatage irréversible en mode frontal. L'approche vise à la fois l'amélioration de la compréhension des phénomènes d'accumulation de matière et le développement de procédures permettant de les caractériser : ceci passe donc inévitablement par

une étude à l'échelle du laboratoire avec des suspensions aux propriétés connues et maîtrisées, puis à une évaluation de l'impact sur des eaux naturelles des résultats préalablement obtenus.

Avec pour objectif la proposition de conditions opératoires permettant d'**optimiser le procédé en mode frontal**, le présent chapitre a mis en évidence que tant les paramètres opératoires (flux, fréquence des actions hydrauliques) que les caractéristiques de l'eau à traiter vont avoir un impact sur l'accumulation de matière pour une membrane donnée. Il est important de souligner le compromis à trouver entre les moyens de décolmatage permettant de maintenir le flux de production et la dépense en eau et en énergie liée à ces moyens. A ce titre, il faut rappeler que les rétrolavages induisent une consommation importante d'énergie et d'eau ultrafiltrée. On doit donc chercher à les rendre plus efficaces (par exemple par injection d'air, une piste explorée par un des partenaires du projet) et/ou on peut chercher à limiter le recours aux rétrolavages. C'est en se basant sur ce dernier point que nous analyserons les gains engendrés par des rinçages séquentiels, ayant pour but d'éliminer la matière surconcentrée à la membrane, en comparant des filtrations réalisées sur une eau identique à l'aide de pilotes en parallèle.

La suite de ce mémoire s'organise comme suit :

Le **chapitre II** de ce travail s'attache à présenter le matériel utilisé au cours de notre étude : les diverses unités de filtration mises en œuvre et leur fonctionnement seront détaillés. Les fluides, modèles comme réels, et les méthodes analytiques utilisées pour les caractériser seront également présentés.

L'étude expérimentale visant à développer des outils qui permettent la caractérisation des propriétés colmatantes d'une eau sera présentée dans le **chapitre III**. Il s'agira dans un premier temps d'identifier les composés limitants en filtration puis, dans un second temps de proposer une méthodologie, à partir de suspensions colloïdales synthétiques, permettant de déterminer les conditions opératoires critiques, *i.e.* conduisant à la formation d'un dépôt, en mode frontal à flux constant.

Les conditions opératoires critiques mises en évidence expérimentalement seront étayées dans le **chapitre IV** par des simulations théoriques du transfert au voisinage de la membrane décrivant la formation de dépôt lors d'une filtration frontale.

La méthodologie préalablement développée sera étendue à des eaux réelles au cours du **chapitre V**. Il sera alors montré, à partir de filtrations sur de plus longues durées intégrant des rinçages que ce mode de décolmatage, bien que conduisant à augmenter légèrement les pertes en eaux, permet de limiter significativement la consommation énergétique.

CHAPITRE II. Matériels et méthodes

L'objectif de ce chapitre est de présenter le matériel utilisé au cours de notre étude.

Ainsi, dans un premier temps les différentes unités de filtration et leur mise en œuvre seront décrites ainsi que les membranes qui leur sont associées. Trois pilotes ont été utilisés ; deux d'entre eux fonctionnent à débit constant alors que le troisième opère à pression transmembranaire fixée.

Ensuite, les méthodes de caractérisation analytique des fluides seront détaillées : il s'agira de décrire les appareils utilisés pour la détermination de paramètres globaux susceptibles d'amener des éléments d'interprétation pour le comportement des diverses suspensions étudiées en filtration.

Pour finir, le choix ainsi que la préparation des suspensions modèles seront présentées et la caractérisation des eaux réelles étudiées détaillée.

I - Filtrations

Du fait de la problématique posée pour notre étude, toutes les installations utilisées et présentées dans cette section fonctionnent en filtration frontale. Rappelons que les filtrations peuvent être opérées à pression ou flux constant ; lors de la production d'eau potable, la conduite des opérations s'effectue généralement à flux constant de façon à pouvoir assurer la quantité voulue à la distribution, c'est pourquoi la plupart de nos expériences sont menées dans ce mode. Cependant, certains essais, notamment ceux nécessitant de faibles surfaces, ont été menés sur une unité fonctionnant à pression transmembranaire constante.

I.1 - Filtration à flux constant

Les filtrations à flux constant ont été menées sur deux systèmes différents : l'un est situé dans le laboratoire (Pilote UF-L) et nécessite des interventions manuelles pour réaliser des rétrolavages ou des rinçages. L'autre est constitué de deux unités de filtration en parallèle qui sont situées à proximité du Canal du Midi (Pilote UF-C) et sont quant à eux entièrement automatisés ce qui permet de réaliser des cycles filtration / rinçage / rétrolavage sur de longues durées de façon autonome.

I.1.1 - Le pilote de laboratoire (Pilote UF-L)

Description

Les essais opérés à flux constant en laboratoire l'ont été sur un pilote conçu dans le cadre d'une précédente étude [Guigui 2000³⁶] et qui s'adapte parfaitement à notre application. Cette unité de filtration est schématisée Figure II-1 et ses caractéristiques techniques sont données en Annexe III-A.

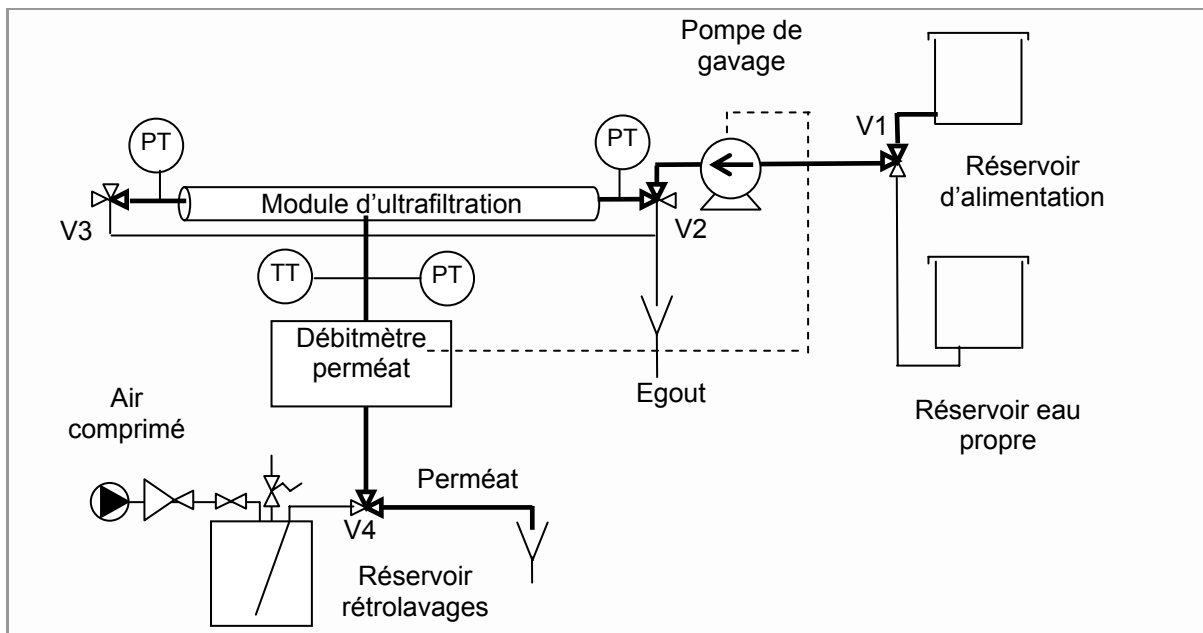


Figure II-1 : Schéma du pilote de filtration à flux constant UF-L

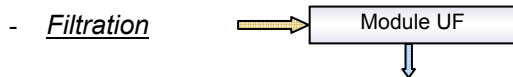
L'effluent à étudier est dans un premier temps stocké dans le réservoir d'alimentation. La pompe de gavage volumétrique permet l'alimentation du module d'ultrafiltration en assurant un débit (et donc un flux) de perméat constant.

Le débit de perméat est mesuré à l'aide d'un débitmètre électromagnétique. Des capteurs de pression situés aux deux extrémités du module ainsi que sur la sortie du perméat permettent d'évaluer l'évolution de pression transmembranaire. Un capteur de température est situé sur la sortie du perméat de façon à prendre en compte d'éventuelles variations de viscosité (cf. Annexe IV).

Un système d'acquisition permet l'enregistrement des paramètres nécessaires à l'exploitation (pressions, débit, température) avec une fréquence de 30 secondes.

Fonctionnement

Les essais de filtration se décomposent en différentes phases en adéquation avec les procédures utilisées lors de la production d'eau potable.

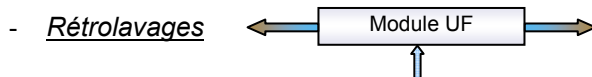


Dans un premier temps, le flux est ajusté par filtration d'eau osmosée via le réservoir d'eau propre ; la vanne V2 est positionnée de façon à permettre l'alimentation du module alors que la vanne V3 est telle qu'il n'y a pas de circulation. La perméabilité initiale du module peut ainsi être vérifiée.

Ensuite, par le biais de la vanne V1, l'alimentation est commutée sur le fluide à traiter. La durée de la filtration est définie par le volume filtré avant de passer à l'étape suivante (rinçage ou rétrolavage).



Lors des études sur l'irréversibilité, des rinçages sont réalisés de façon intermittente de façon à déconcentrer le canal interne des fibres. Pour ce faire, la vanne V3 est positionnée de façon à faire circuler le fluide et à l'évacuer ; la pompe de gavage assure le transfert du fluide lors de cette étape. Les conditions opératoires (durée et débit) utilisées lors de cette étape seront précisées ultérieurement.



Les rétrolavages (RL) sont utilisés à la fin de chaque expérience pour évacuer les particules accumulées dans le module durant la phase de filtration. Le circuit de perméat est alors connecté, via la vanne V4, au réservoir de rétrolavage. Le réservoir est mis sous pression à l'aide d'air comprimé et les vannes V2 et V3 sont positionnées de façon à nettoyer, tour à tour puis simultanément, les deux côtés des modules. Les RL sont réalisés à une contre pression de 2 bars pendant 2 minutes pour nettoyer les membranes en fin d'expérience. L'opération est répétée si les capacités du module (en terme de perméabilité) ne sont pas restaurées (90%).

Il est à noter que, la commutation des vannes se faisant manuellement pour les rinçages et les rétrolavages, la durée des expériences réalisées sur ce pilote est limitée à 10 heures.

1.1.2 - Les pilotes sur site (UF-C)

De façon à étudier des filtrations de plus longues durées, deux pilotes identiques entièrement automatisés ont été conçus. Ces deux unités placées en parallèle à proximité du Canal du Midi permettent de comparer des filtrations (conditions opératoires ou matériaux membranaires) sur une eau rigoureusement identique.

Description

La particularité de cette unité est que deux pilotes sont positionnés en parallèle de façon à permettre une comparaison rigoureuse (de membranes ou de conditions opératoires) en filtrant exactement le même fluide et donc en s'affranchissant en partie des problèmes liés à la variation de qualité d'eau.

La Figure II-2 présente les différents éléments de cette unité de filtration dont les caractéristiques sont données en Annexe III-B.

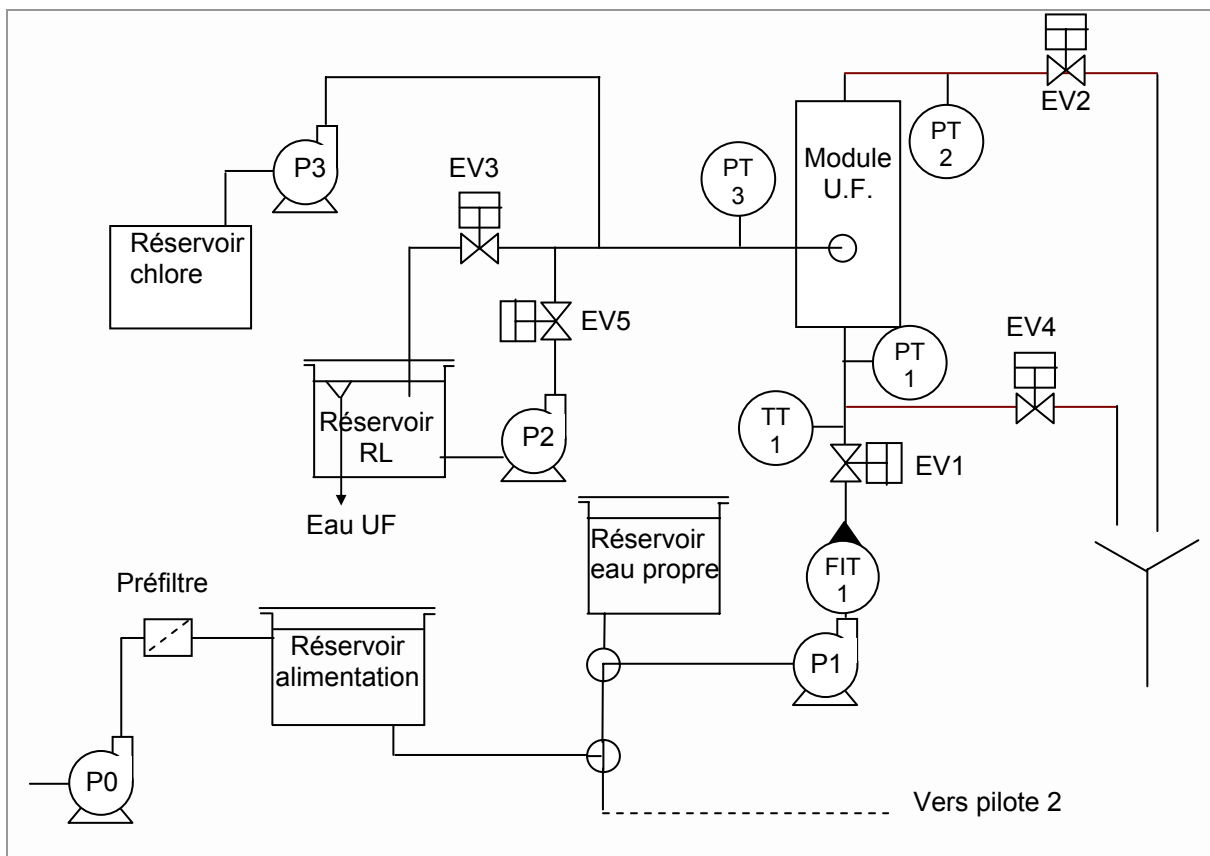


Figure II-2 : Schéma du pilote de filtration UF-C

L'eau brute est pompée (P0) de façon continue et préfiltrée à 200 μm puis transférée dans le réservoir d'alimentation. Une pompe volumétrique (P1) assure un flux constant via un débitmètre électromagnétique (FIT1). De même que pour le pilote UF-L, des capteurs de pression sont situés aux extrémités du module et sur la sortie perméat. Tous les paramètres nécessaires à l'étude sont enregistrés toutes les 30 secondes (support atafash / Endress Hauser).

Fonctionnement

Pour les besoins de notre étude, l'automate, programmé en Grafset, permet la succession de différentes étapes similaires à celles réalisées sur le pilote utilisé en laboratoire.

Les consignes, concernant le module de filtration et les conditions opératoires, sont rentrées via une interface utilisateur (Magelis) ; elles sont récapitulées dans le Tableau II-1 :

Tableau II-1 : Caractéristiques et consignes paramétrables sur le pilote UF-C

Module	Filtration	Rinçage	Rétrolavage
Diamètre interne des fibres	Débit P1(1)	Débit P1(2)	Débit P2(1)
Nombre de fibres	Durée filtration entre rinçages	Durée rinçage	Durée rétrolavage % tête haute
	Durée totale (filtration + rinçage) entre rétrolavages		% tête basse
Longueur utile			% deux têtes
Surface utile			% déchloration

- Filtration

Dans un premier temps, la perméabilité initiale du module est vérifiée via le réservoir d'eau propre. L'alimentation est ensuite commutée manuellement sur le réservoir d'eau brute.

Pendant la filtration, la pompe P1 est en marche au débit de consigne imposé pour la filtration (P1(1)), Les vannes EV1 et EV3 sont ouvertes ; le perméat est alors stocké dans le réservoir de rétrolavage.

- Rinçages

Lors des rinçages, la pompe P1 est en marche au débit de consigne imposé (P1(2)) lié à la vitesse de circulation souhaitée. Seules les vannes EV1 et EV2 sont ouvertes permettant alors l'évacuation du concentrât par la tête haute du module.

- Rétrolavages

Les rétrolavages sont réalisés à une fréquence donnée et/ou à la fin de chaque expérience. La pompe de gavage est arrêtée et les vannes EV1 et EV3 sont fermées. La pompe P2 envoie l'eau préalablement ultrafiltrée à un flux de consigne. La pompe P3 (Dosapro-Prominent) permet d'assurer la chloration des rétrolavages à 5 ppm. EV5 est continuellement ouverte pendant le rétrolavage alors que les vannes EV2 et EV4 sont ouvertes tour à tour de façon à enchaîner un nettoyage de la tête haute, des deux têtes et de la tête basse puis une phase de déchloration (pompe P3 arrêtée).

1.1.3 - Les membranes

Les membranes utilisées lors des filtrations opérées à flux constant sont des fibres creuses fonctionnant en filtration interne / externe fabriquées par la société Aquasource (Toulouse, France).

Au cours des différentes études, deux matériaux membranaires ont été utilisés : la membrane standard d'Aquasource en dérivé cellulosique (AC) et une fibre en cours de développement faite à partir de polysulfone (PSF).

Ces fibres creuses sont agencées dans un tube transparent de 16 mm de diamètre et de 121 cm de longueur ; l'étanchéité entre le coté perméat et l'eau brute est réalisée à l'aide d'une colle époxy. Hors indications contraires, les modules sont composés de 21 fibres.

Les fibres étant conditionnées dans de la glycérine, un rinçage abondant est effectué avant toute manipulation.

Tableau II-2 : Caractéristiques des membranes et modules

			Acétate de cellulose (AC)	Polysulfone (PSF)
Diamètre interne	d_i	m	$0,94 \cdot 10^{-3}$	$0,96 \cdot 10^{-3}$
Diamètre externe	d_e	m	$1,66 \cdot 10^{-3}$	$1,68 \cdot 10^{-3}$
Perméabilité	Lp_0	$L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$	230 ± 30	600 ± 100
Nombre de fibres		-	21	21
Longueur totale	L_t	m	1,21	1,21

La membrane en polysulfone présente une forte tolérance aux pH extrêmes (de 1 à 13 contre 3 à 8,5 pour l'acétate de cellulose) ; ainsi, même si les membranes en polysulfone seront a priori plus sensibles au colmatage [Laine *et al.* 1989⁵⁷], elles pourront être régénérées par lavages chimiques et pourront donc être utilisées sur des eaux relativement difficiles.

Il est à noter que l'intégrité des modules a été vérifiée après leur conception par envoi d'air comprimé à 2 bars dans le canal interne des fibres alors que le coté perméat est rempli d'eau : si un bullage n'est pas observé, les modules sont considérés intègres.

I.2 - Filtration à pression constante

I.2.1 - Pilote Cranfield

Description

Le système de filtration à pression constante est présenté Figure II-3. Il s'agit de l'unité utilisée pour toutes les expériences de filtration réalisées à l'Université de Cranfield.

Elle est composée d'une cellule de filtration de 200 mL (modèle KST47, Advantec MFS, Dublin, USA) accueillant des membranes planes de 47 mm de diamètre correspondant à une surface utile de 12,5 cm².

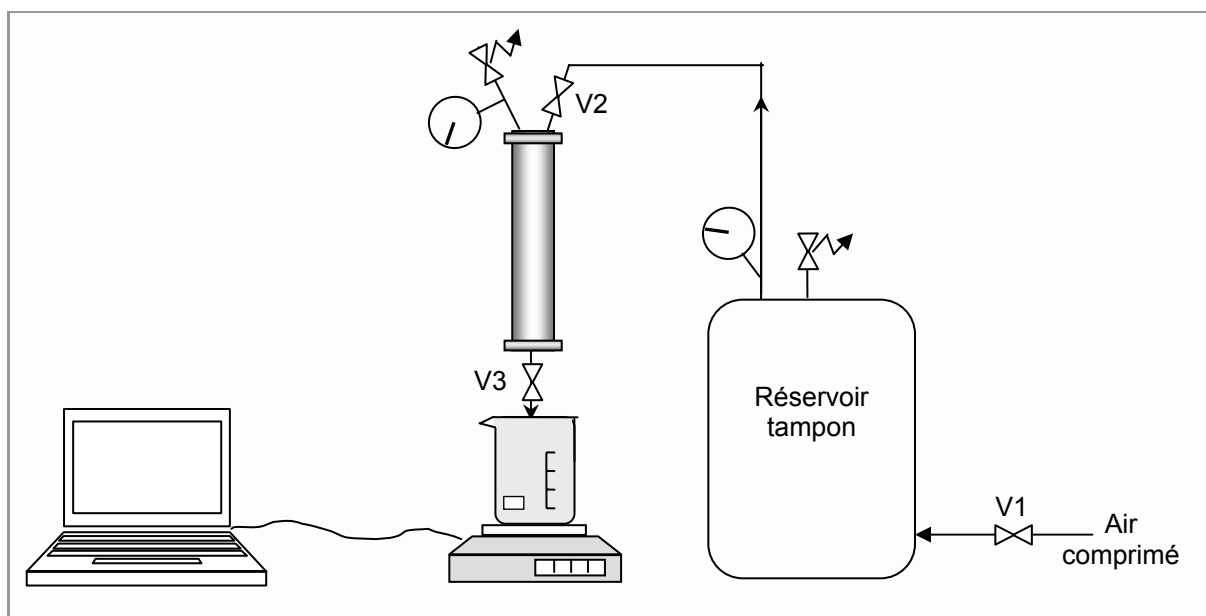


Figure II-3 : Schéma du pilote de filtration frontale

La pression est maintenue constante à l'aide d'un réservoir tampon de 50 L alimenté par de l'air comprimé. Le perméat est récupéré dans un bécher placé sur une balance électronique qui, via un logiciel d'acquisition (RegKey), permet de suivre la masse de perméat collecté au cours du temps. La température de perméat est relevée en fin de filtration de façon à prendre en compte d'éventuelles variations de température et donc de viscosité.

Cette unité de filtration propose une faible surface filtrante ce qui permet d'étudier la filtration de quantités relativement faibles (à partir de 50 mL).

Fonctionnement

La procédure utilisée sur cette unité de filtration se décompose en trois étapes de façon à évaluer le colmatage engendré en cours de filtration et les différents degrés d'irréversibilité :

- Etape 1. Filtration : lors de cette étape, les composés se concentrent à la membrane. La cellule est remplie par la suspension à filtrer, la pression voulue est ajustée à l'aide de la vanne V1. L'ouverture de la vanne V3 indique le début de la filtration dont la durée est définie par le volume filtré. En fin de filtration, la pression est relâchée et la vanne V3 fermée. Cette étape conduit à une résistance additionnelle totale R_{t1} définie comme la différence entre la résistance totale et la résistance de la membrane propre.
- Etape 2. Rinçage : cette phase a pour but de déterminer la part de colmatage réversible instantanément. La suspension restante est retirée délicatement et la cellule est rincée à l'eau ultrapure avec la plus grande précaution de façon à ne pas provoquer de cisaillement susceptible d'enlever un dépôt. Ceci est répété trois fois de façon à assurer l'élimination totale des composés présents en phase dispersée. Un flux à l'eau est alors réalisé sur la membrane colmatée, permettant de déterminer la résistance résiduelle correspondant au « dépôt » R_{d2} .
- Etape 3. Trempage : de façon à évaluer l'effet du temps sur le colmatage irréversible (diffusion, cinétique de désorption, relaxation ...), après l'étape 2, la membrane est délicatement retirée de la cellule et plongée pendant 24 heures dans 400 mL d'eau ultrapure à 4°C. Un flux à l'eau est alors réalisé de façon à évaluer la résistance totalement irréversible R_{d3} .

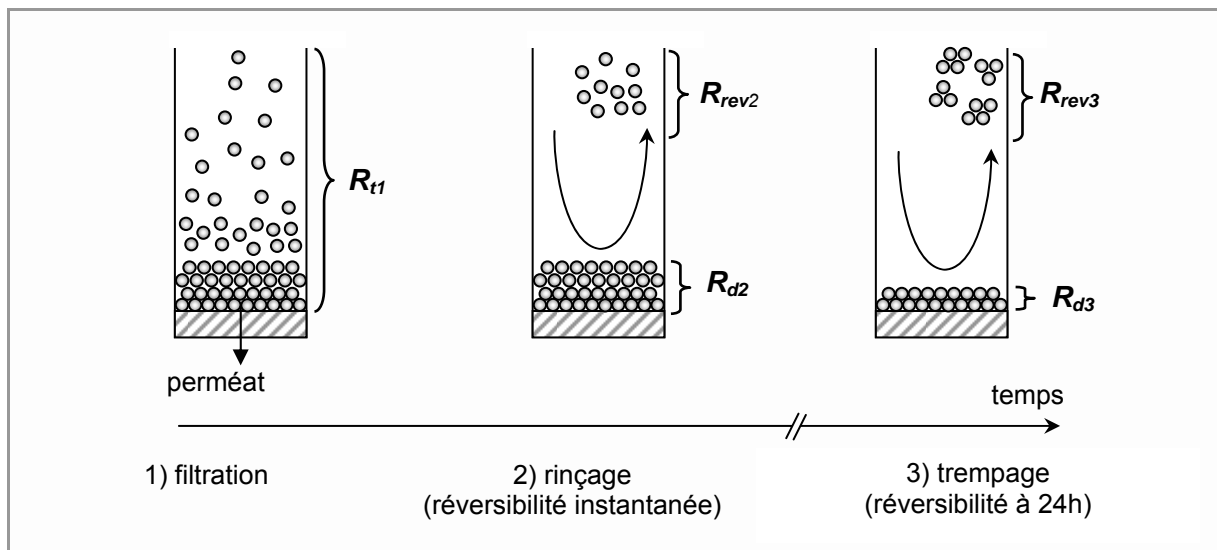


Figure II-4 : Procédure de détermination de l'irréversibilité à pression constante

D'après la loi de Darcy, le flux de perméat est donné sous la forme générale :

$$J = \frac{Ptm}{\mu_s \cdot R} \quad \text{[II-1]}$$

où R est la résistance totale qui peut être décomposée en différentes contributions selon les étapes définies précédemment :

$$R = R_m + R_{t1} = R_m + R_{rev2} + R_{d2} = R_m + R_{rev2} + R_{rev3} + R_{d3} \quad \text{[II-2]}$$

étape 1
étape 2
étape 3

où R_m est la résistance de la membrane et les autres résistances peuvent être définies comme : R_{t1} , la résistance additionnelle totale en fin de filtration ; R_{d2} la résistance additionnelle persistant après le rinçage ; R_{rev2} , la résistance éliminée par le rinçage ; R_{c3} , la résistance additionnelle persistant après trempage ; et R_{rev3} , la part de résistance éliminée par le trempage – comme présenté de façon schématique Figure II-4.

1.2.2 - Les membranes

Les membranes utilisées sur ce pilote sont des membranes planes en polysulfone (non commerciale / fournies par Aquasource – le seuil de coupure est donné à 100 KDa). Les membranes étant conservées dans une solution d'azide (NaN_3), un déconditionnement par rinçage abondant à l'eau ultrapure est nécessaire avant toute utilisation.

Ces membranes sont fournies sous forme de feuilles A4 puis découpées manuellement de façon à s'insérer dans la cellule de filtration (circulaire de 4,7 cm de diamètre). Il est important de noter que les caractéristiques en terme de perméabilité varient considérablement d'une feuille à l'autre ; ainsi, une feuille sera utilisée par « campagne » de façon à avoir des membranes de perméabilité identique.

II - Méthodes d'analyse

La caractérisation du fluide à filtrer est importante dans la mesure où elle amène généralement des éléments supplémentaires pour la compréhension des différents comportements observés et observables lors d'opérations de filtration. Ici sont présentés les intérêts de chacune des méthodes analytiques classiques utilisées ainsi que le matériel mis en œuvre.

II.1 - Paramètres globaux

II.1.1 - pH

Le pH des eaux naturelles est généralement compris entre 5 et 9. Il est important de connaître sa valeur car les matériaux utilisés dans la fabrication des membranes sont généralement sensibles aux valeurs extrêmes ; de plus, le comportement des solutés en milieu concentré peut en être modifié. Le pH est ici mesuré à l'aide d'un pH-mètre Schott Geräte (CG 832 - Hofheim, Allemagne).

II.1.2 - Température

La température est un élément important lors du dimensionnement d'une usine de filtration dans la mesure où elle influe sur la viscosité de l'effluent et donc sur la résistance au transfert. Elle sera donc mesurée, en continu sur les pilotes fonctionnant à flux constant et en fin d'expérience sur l'unité fonctionnant à pression transmembranaire constante.

II.1.3 - Conductivité

Elle permet d'estimer la quantité de sels dissous. Son importance sur la stabilité des suspensions et sur les conséquences attendues en filtration a été soulignée au CHAPITRE I. La conductivité est mesurée à l'aide d'un conductimètre WTW (modèle LF 537, Seli – Toulouse, France).

II.2 - Matière Organique naturelle

La matière organique naturelle (MON) est présente dans les eaux naturelles sous forme dissoute et particulaire. La matière organique dissoute (MOD) est définie comme étant celle qui passe au travers d'un filtre de seuil de coupure 0,45 µm. Ainsi, la MOD comporte aussi bien des colloïdes que des espèces moléculaires.

La complexité de la matière organique contenue dans les eaux est telle qu'il est difficile d'identifier de façon systématique quels sont les composés qui la constituent. Ainsi, la MON sera quantifiée de façon globale par les paramètres classiquement utilisés en traitement de l'eau que sont le carbone organique total (COT), dissous (COD) et l'absorption UV à 254nm.

II.2.1 - Carbone organique

L'analyse est effectuée à l'aide d'un analyseur de carbone organique total (Shimadzu TOC-Analyser 5050A). Le principe de la mesure repose sur la détection par infrarouge du dioxyde de carbone formé après oxydation catalytique à haute température (680°C) de la matière organique. Selon le type d'eau étudiée, l'analyse se fera en mode COT (carbone total - carbone minéral) ou en mode NPOC (« non-purgeable organic carbon ») lorsque la ressource contient autant de carbone minéral que de carbone organique : il s'agit alors d'acidifier l'échantillon avec HCl jusqu'à un pH inférieur à 2 puis d'éliminer la composante minérale par barbotage au gaz vecteur (azote) pendant 10 minutes (norme NF EN 1484).

II.2.2 - Spectrophotométrie d'absorbance UV

L'absorption UV est déterminée à 254 nm dans une cuve en quartz de 1cm à l'aide d'un spectrophotomètre Anthelie-Secoman (Domont, France) ou Jenway 6505 (Patterson Scientific Ltd. - Luton, UK) - pour les analyses réalisées en Angleterre. De l'eau osmosée est utilisée comme référence. Tous les échantillons sont préalablement filtrés à 0,45 µm.

II.3 - Particules en suspension

II.3.1 - Turbidité

La turbidité donne une première indication sur la teneur en matières en suspension d'origine organique ou minérale. Elle est mesurée avec un turbidimètre Hach (Modèle 43900 - Loveland, USA). L'étalon primaire est la formazine ; le réglage de l'appareil est vérifié par des étalons secondaires Gelex[®] calibrés.

II.3.2 - Matières en suspension

Les matières en suspension sont souvent responsables de la couleur et de la turbidité du fluide à traiter. Un disque en fibre de verre (APFC04700, Millipore) est rincé à l'eau osmosée puis séché à 105°C (norme NFT-90-105) jusqu'à une masse constante m_1 à l'aide d'une thermobalance (HR73 Halogen Moisture Analyser, Mettler Toledo, Greifensee, Suisse). Un volume V de solution à analyser est filtré sur le disque à l'aide d'une trompe à eau. Ce disque est ensuite séché à 105°C jusqu'à obtention d'une masse constante m_2 . La teneur en matières en suspension est alors donnée par :

$$MES = \frac{m_2 - m_1}{V} \quad \text{[II-3]}$$

II.4 - Potentiel zêta

Les mesures de potentiel zêta sont réalisées à l'aide d'un zétasizer 4 ou 2000HSA pour les expériences réalisées à l'université de Cranfield (Malvern Instrument, Worcestershire, United Kingdom).

Le potentiel zêta (ζ) est déterminé à partir de la mesure de vitesse électrophorétique. Relatif à la charge, il permet d'évaluer l'importance des forces interparticulaires dans des suspensions colloïdales. Il donne une indication sur la stabilité d'une suspension : un potentiel zêta élevé ($> \pm 30$ mV) traduit une bonne stabilité. Cette indication peu s'avérer importante en filtration dans la mesure où les concentrations locales sont susceptibles d'augmenter de façon importante lors de l'opération.

II.5 - Taille

II.5.1 - Granulométrie

Les mesures de tailles sur les suspensions modèles sont effectuées au moyen d'un granulomètre laser zétasizer 4 (Malvern Worcestershire, United Kingdom) par PCS (Photon Correlation Spectroscopy). La détermination du coefficient de diffusion permet de remonter au diamètre hydrodynamique des particules par application de la loi de Stokes-Einstein.

II.5.2 - Chromatographie

L'analyse par chromatographie d'exclusion stérique (HPSEC) permet d'obtenir la distribution de taille des composés analysés : ce mode de séparation est basé sur la différence de perméation dans une matrice poreuse des molécules en fonction de leur taille. Ainsi, les petits composés pénètrent plus facilement dans les pores que les composés les plus gros et sont donc retenus plus longtemps.

Les échantillons sont préalablement filtrés à 0,45 μm . Les mesures sont réalisées à l'aide d'une chaîne de chromatographie liquide (Shimadzu VR Series, Shimadzu, Milton Keynes, UK) mettant en œuvre une détection UV à 254 nm. La phase mobile est de l'acétate de sodium (0,01 M) à un débit de 1mL.min⁻¹ et la colonne est une BioSep-SEC-S3000 7,8 mm (Phenomenex).

L'étalonnage de la colonne a été réalisé à l'aide de fractions obtenues par ultrafiltration à différents seuils de coupure (0,5 ; 1 ; 3 ; 5 et 10 KDa) au cours de précédents travaux de Goslan [Goslan 2003³⁴].

III - Suspensions modèles

La difficulté amenée par la variabilité de qualité des eaux naturelles rend délicate l'étude comparative de filtrations ; c'est pourquoi des suspensions dites « modèles » sont dans un premier temps étudiées puisqu'elles permettent d'assurer des expériences reproductibles.

Il s'agit de suspensions colloïdales ; rappelons que les colloïdes sont des particules de taille comprise entre 1 nm et 1 μm dont les interactions sont régies par leurs propriétés de surface. Les colloïdes sont une classe importante des composés présents dans l'eau qui, par leur taille du même ordre de grandeur que les pores d'une membrane d'ultrafiltration, se prêtent bien à l'étude du procédé.

Deux suspensions sont utilisées au cours de cette étude du fait de leurs avantages respectifs : une suspension de particules de latex qui sont de forme sphérique et présentent une charge homogène sur toute la surface et une suspension de particules de bentonite, qui permet d'atteindre un degré de complexité supérieur par leur forme (plaquettes) et leur distribution de charge et de taille ; les argiles font, de plus, partie des composantes des eaux réelles.

III.1 -Latex

Il n'y a pas réellement « un » latex mais « des » latex : initialement, le latex est un produit naturel constitué par une dispersion colloïdale aqueuse à base de polymères d'origine végétale. Par extension, ce nom est utilisé pour désigner des dispersions colloïdales aqueuses de tout produit élastomérique. La polymérisation en émulsion est le procédé le plus utilisé pour leur production.

Les latex utilisés dans ces travaux ont fait l'objet d'une caractérisation approfondie [Espinasse 2003²⁷]. Il s'agit de latex synthétiques en PVC ; la dispersion « mère » est constituée à 65 % massique d'eau et sa masse volumique a été déterminée à 1,105 g.cm⁻² à 25°C et la masse volumique du PVC à 1,386 g.cm⁻².

La suspension à filtrer est préparée par dilution de la suspension mère dans de l'eau distillée contenant du KCl (10^{-3} M) de façon à obtenir une concentration de 0,02 % massique en PVC.

Les propriétés résultantes de ce milieu, déterminées comme présentées § II -, sont une turbidité de 160 NTU, un diamètre moyen de 120 nm, un potentiel zêta de -71 mV et un pH naturellement compris entre 6 et 7.

III.2 -Bentonite

« Bentonites » est un terme commercial qui désigne les argiles absorbantes du groupe des smectites, parmi lesquelles on peut distinguer minéralogiquement la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite.


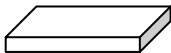
La bentonite utilisée dans cette étude est une montmorillonite de référence Clarsol FB2 fournie par la société Ceca (Paris, France) qui a fait l'objet de plusieurs études en filtration [Bacchin 1994⁶, Gourgues 1991³⁵, Serra 1996⁸³]. Elle se présente sous forme de plaquettes dont la dimension la plus grande ($\approx 1 \mu\text{m}$) est environ cent fois plus grande que l'épaisseur ($\approx 10 \text{ nm}$).

La préparation de la suspension à filtrer met en œuvre plusieurs étapes : une solution mère est dans un premier temps préparée. Il s'agit de disperser 30 grammes de bentonite dans un litre d'eau osmosée - sont ajoutés 1 mg.L^{-1} d'azide (NaN_3) afin d'éviter tout développement bactérien - puis de faire quatre sédimentations successives de quatre heures chacune de façon à éliminer les particules de grande dimension et avoir une suspension stable. La concentration résultante de ce protocole est de l'ordre de 17 g/L (mais sera déterminée précisément avant toute dilution par mesure d'extrait sec à l'aide d'une thermobalance) et la suspension est constituée de particules colloïdales de taille proche du micromètre. Cette suspension mère est ensuite diluée, dans de l'eau distillée contenant du KCl à raison de 10^{-3} M , pour obtenir une concentration de $0,02 \text{ g.L}^{-1}$.

Le pH de la suspension résultante est compris entre 6 et 7, ce qui correspond à un potentiel zêta de l'ordre de -41 mV .

Le Tableau II-3 récapitule les principales caractéristiques des deux suspensions modèles étudiées.

Tableau II-3 : Caractéristiques des suspensions « modèles »

		Latex	Bentonite
Forme			
Masse volumique du solide	g.cm^{-3}	1,39	2,31
Concentration massique de la suspension filtrée	g.L^{-1}	0,20	0,02
pH		6-7	6-7
Potentiel zêta	mV	-71	-41
Conductivité	$\mu\text{S.cm}^{-1}$	150	150
Diamètre équivalent	m	120.10^{-9}	750.10^{-9}
Turbidité	NTU	160	6,5

Il est à noter que la suspension de bentonite est dix fois plus diluée que celle de latex : ce choix de concentration a été fait de façon à avoir des résistances en filtration du même ordre de grandeur que celles obtenues en filtration d'eau du Canal du Midi.

IV - Eaux naturelles

Du fait de la problématique orientée vers le traitement de l'eau en vue de la potabilisation, l'étude s'est également portée sur des eaux naturelles. La complexité de l'étude en filtration de ce type de fluide réside d'une part dans la variabilité au cours du temps et selon les conditions météorologiques mais aussi, de façon plus générale, dans la grande diversité des composés qui le constituent (CHAPITRE I.I -).

IV.1 - Albert Water Treatment Work

Il s'agit d'une eau de réservoir prélevée en amont d'une usine de traitement de l'eau du Yorkshire (Angleterre).

Cette eau présente un pH de 6,7 et un potentiel zêta de -16 mV. Sa particularité est d'être très colorée ($UV_{254nm} = 42,5 \text{ m}^{-1}$) et peu turbide (2,3 NTU). Le carbone organique total est, quant à lui, évalué à $9,8 \text{ mg.L}^{-1}$.

L'eau brute étant stockée à 4°C dans un grand réservoir, elle n'a pas présenté de variation significative au cours de notre étude.

IV.2 - Canal du midi

Une autre eau brute a été utilisée dans certaines parties de l'étude ; il s'agit de l'eau du Canal du Midi prélevée sur le campus de l'Université Paul Sabatier. Cette eau est sujette à d'importantes variations de qualité ; c'est pourquoi ces caractéristiques seront précisées lors de la présentation de chaque résultat.

On peut cependant citer ce qui la caractérise de façon générale : c'est une eau chargée en particules donc la turbidité est généralement supérieure à 10 NTU et peut atteindre des pics à 50 NTU. Elle présente également de fortes teneurs en matières organiques dissoutes comprises entre 4 et 11 mg.L^{-1} .

V - Synthèse des matériels et méthodes mis en oeuvre

Sont ici (Tableau II-4) résumées les différentes expériences de filtration menées au cours de notre étude de façon à mettre en évidence le matériel utilisé et les objectifs fixés.

Tableau II-4 : Récapitulatif des matériels et méthodes mis en oeuvre pour les différentes filtrations réalisées

Fluide filtré	Pilotes			Membranes			Objectifs	Section
	Pilote UF-L	Pilote UF-C	Pcte	PSF	AC	PSF plane		
Suspensions modèles	Bentonite	X				X	Développer un protocole de détermination des conditions critiques	CHAPITRE III.II -
	Latex	X				X		
Eaux réelles	Canal du Midi		X		X	X	Déterminer les conditions critiques Filtrer en mode subcritique et évaluer l'incidence des paramètres opératoires	CHAPITRE V.I - CHAPITRE V.II -
	Albert WTW			X			Etudier l'impact des fractions hydrophiles / hydrophobes Déterminer les conditions critiques	CHAPITRE III.I - CHAPITRE V.I -

Ainsi, l'étude des fractions hydrophiles et hydrophobes d'une eau réelle (Albert WTW) sera réalisée sur des membranes planes d'acétate de cellulose.

Le développement d'un protocole pour la détermination des conditions critiques sera réalisé à partir de suspensions modèles de latex et de bentonite sur le pilote de laboratoire UF-L fonctionnant à flux constant. Cette étude sera conduite sur les membranes en acétate de cellulose qui seront prises comme référence.

Ce protocole sera par la suite étendu à l'eau du Canal du Midi, en utilisant les pilotes automatisés UF-C ; un comparatif de conditions opératoires et de matériaux membranaires (acétate de cellulose et polysulfone) sera effectué sur de longues durées.

CHAPITRE III. Caractérisation du colmatage : de l'approche analytique du fluide à la détermination expérimentale d'un volume filtré critique

Ce chapitre s'attache à présenter des méthodes alternatives pour la détermination de classes d'eau, c'est-à-dire d'association entre les caractéristiques d'une eau (à partir de méthodes analytiques ou par une étude du comportement en filtration) et les conditions opératoires d'un procédé afin de fonctionner de façon optimale.

Dans une première partie, nous nous attacherons à identifier les éléments susceptibles d'engendrer un colmatage particulièrement limitant en filtration. Pour cela, l'influence des différentes fractions d'une eau sera abordée en terme de taille et de caractère hydrophile. La caractérisation analytique sera couplée à des essais en filtration de façon à établir un lien entre paramètres analytiques et comportement dynamique.

Cette première approche sera dans une deuxième partie complétée par un aspect mettant, cette fois ci, le procédé au premier plan : une procédure sera développée pour déterminer les conditions conduisant à la formation d'un colmatage irréversible lors d'opérations de filtration menées en mode frontal. Une validation expérimentale sera conduite à partir de suspensions dites « modèles » et analysée de façon à décorrélérer les contributions réversibles et irréversibles du colmatage.

I - Identification des éléments responsables du colmatage

I.1 - Objectifs

Les études présentées au CHAPITRE I.III.2.1 - et utilisant une approche de la caractérisation d'une eau par des paramètres globaux montrent leurs limitations lorsqu'il s'agit de les relier aux comportements observés en filtration. Le travail présenté ici a pour but d'identifier de façon plus précise quels vont être les éléments susceptibles d'engendrer un colmatage limitant durant des opérations de filtration.

Ainsi, nous nous attacherons à caractériser finement une eau peu chargée en mettant en œuvre une procédure de fractionnement (I.2 -) permettant de séparer les composés hydrophiles des composés hydrophobes ; l'étude du comportement de chacune de ces fractions en filtration sera ensuite réalisée en terme de colmatage, d'irréversibilité et d'abattement.

Un lien entre ces différents aspects sera proposé de façon à mettre en évidence les informations intéressantes découlant d'un tel protocole, mais aussi les limitations subsistantes quant à son application de façon systématique.

I.2 - Effet du caractère hydrophile / hydrophobe sur le colmatage

Cette partie de l'étude s'est déroulée à l'université de Cranfield, en Angleterre ; dans un premier temps est présentée la procédure même d'obtention de fractions de caractère hydrophile et hydrophobe puis, le comportement de chacune de ces fractions est étudié en filtration en regard du colmatage mais aussi de l'irréversibilité et de l'abattement en matière organique.

I.2.1 - Fractionnement d'une eau

La procédure

La séparation et la détermination de distribution des composés hydrophiles / hydrophobes de la matière organique dissoute repose sur l'utilisation en série de résines Amberlite XAD-8 et XAD-4.

Cette méthode de fractionnement a, dans un premier temps, été proposée par Thurman et Malcom [Thurman et Malcom 1981⁸⁸] qui séparaient les composés hydrophobes (adsorbés sur résine XAD-8), c'est à dire les substances humiques, des composés hydrophiles (non adsorbés sur cette même résine). Plus récemment, des travaux ont montré l'intérêt d'associer en série les résines

macroporeuses XAD-8 et XAD-4 afin d'isoler respectivement les substances humiques et les acides hydrophiles [Malcom et MacCarthy 1992⁶⁴] et d'obtenir un taux de récupération élevé. Le fractionnement se réalise en batch sur les deux colonnes par une étape d'adsorption suivie d'une désorption.

Cette méthode (Figure III-1) adoptée lors de notre étude permet finalement de séparer la matière organique dissoute en trois grandes fractions distinctes :

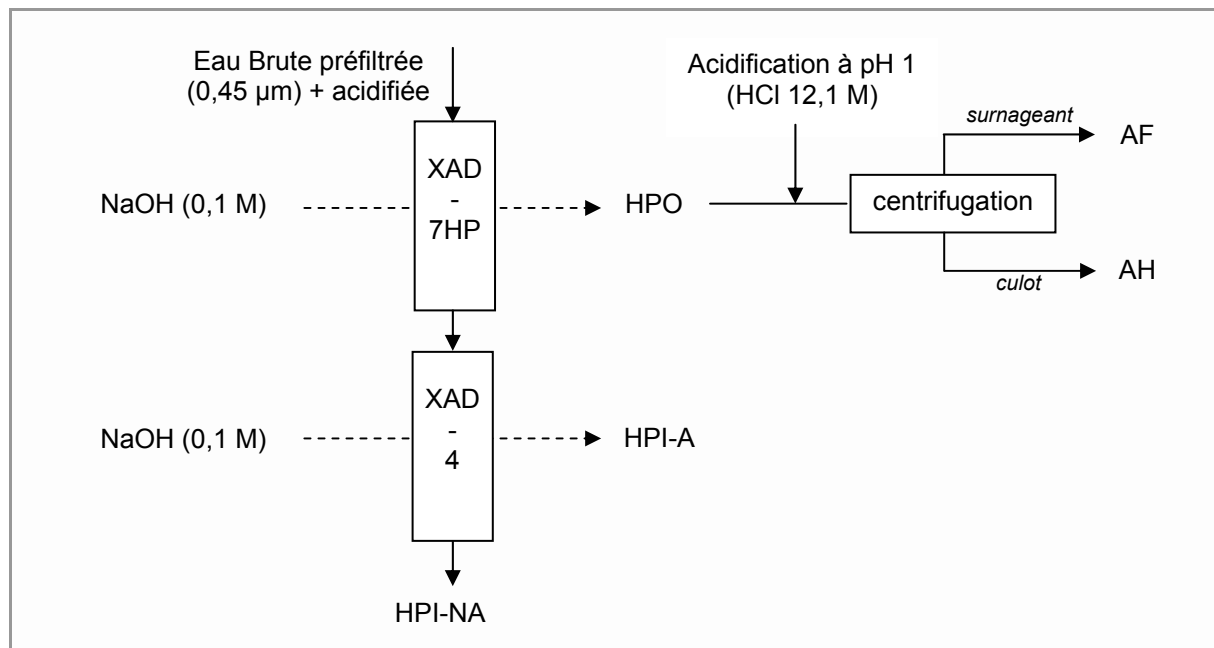


Figure III-1 : Représentation schématique du procédé de fractionnement

- les substances hydrophobes (HPO) adsorbées sur résine XAD-7HP - utilisée ici en remplacement de la résine XAD-8 du fait d'un arrêt de la production - (et désorbées par NaOH). Elles sont représentées pour l'essentiel par les substances humiques qui se décomposent elles-mêmes en deux parties : les acides fulviques (AF) solubles dans l'eau à tous les pH et les acides humiques (AH) qui précipitent lorsque le pH est inférieur à 2 et peuvent donc être séparés par centrifugation.

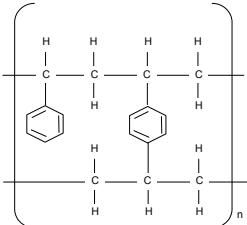
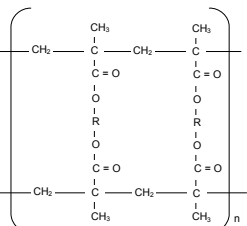
- Les substances hydrophiles acides (HPI-A) retenues sur la résine XAD-4 (et désorbées par NaOH).

- Les substances hydrophiles non adsorbées (HPI-NA) qui sont dans le filtrat XAD-4.

Les caractéristiques des résines utilisées (Rohm & Haas, PA, USA) sont synthétisées Tableau III-1 ; 7 litres de résine sont introduits dans chacune des colonnes qui sont en Perspex[®] et font 11 cm de diamètre pour 90 cm de hauteur.

La capacité de chacune des colonnes utilisées a été déterminée lors d'une étude précédente [Goslan 2003³⁴] portant spécifiquement sur la caractérisation et les variations saisonnières d'une eau. Toutes les fractions obtenues ainsi que l'eau brute étaient stockées en chambre froide (+4 °C) pendant toute la durée de l'étude. Les paramètres globaux (UV_{254nm}, COT, pH, conductivité et turbidité) n'ont pas présenté de variation significative sur cette période.

Tableau III-1 : Caractéristiques des résines
(<http://www.rohmhaas.com/ionexchange/IP/xad.htm>)

Résine XAD	Diamètre des pores (Å)	Surface spécifique (m ² g ⁻¹)	Polymère
4	100	750	<p>Styrène divinylbenzène</p> 
7HP	450	500	<p>Ester acrylique</p> 

Résultats du fractionnement

- Répartition des fractions

Les proportions relatives dans l'eau brute des fractions isolées, sont déterminées par analyse du carbone organique dissous (COD) dans l'eau brute préfiltrée (EB_{0,45µm}) et dans chacun des effluents :

$$\%fraction = 100 \cdot \frac{COD_{fraction} \cdot V_{fraction}}{COD_{EB_{0,45\mu m}} \cdot V_{EB_{0,45\mu m}}} \quad [III-1]$$

Les résultats ainsi obtenus sont représentés Figure III-2 ; les substances humiques (AH+AF), c'est-à-dire les composés hydrophobes représentent 72% de la matière organique naturelle, avec une prédominance d'acides fulviques qui constituent plus de la moitié de la matière organique naturelle (58%). Les fractions d'acides hydrophiles adsorbés et non adsorbés sont en quantités équivalentes (13% et 15% respectivement). La distribution observée entre composés hydrophiles et hydrophobes est sensiblement différente des valeurs généralement présentées dans la littérature qui fait état de

proportions équivalentes en composés hydrophiles et hydrophobes pour des eaux de surface [Aouabed *et al.* 2001³, Martin-Mousset *et al.* 1997⁶⁵].

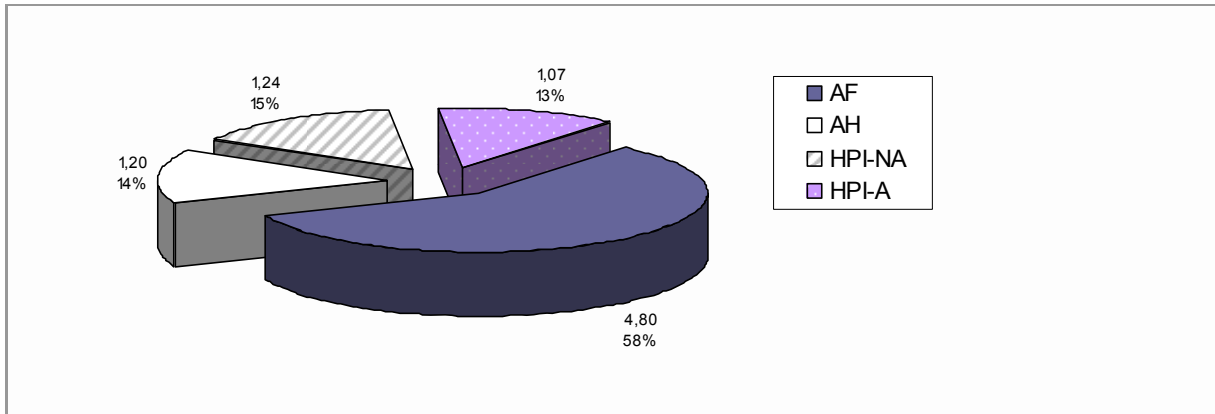


Figure III-2 : Répartition de la matière organique – Albert WTW

- Taille

La taille des composés présents dans une suspension à filtrer va jouer un rôle important sur les mécanismes mis en jeu et de façon plus générale sur le colmatage [Fan *et al.* 2001²⁹, Lin *et al.* 1999⁶¹]; c'est pourquoi il apparaît ici intéressant d'évaluer la distribution de taille des composés contenus dans l'eau brute, mais aussi dans chacune des fractions. Cette caractérisation a été réalisée par HPSEC comme présenté au CHAPITRE II (p.61).

La Figure III-3 présentant le chromatogramme de l'eau brute permet de mettre en évidence la présence de 6 populations en terme de taille moléculaire dont la majeure partie est au-delà de 5 KDa.

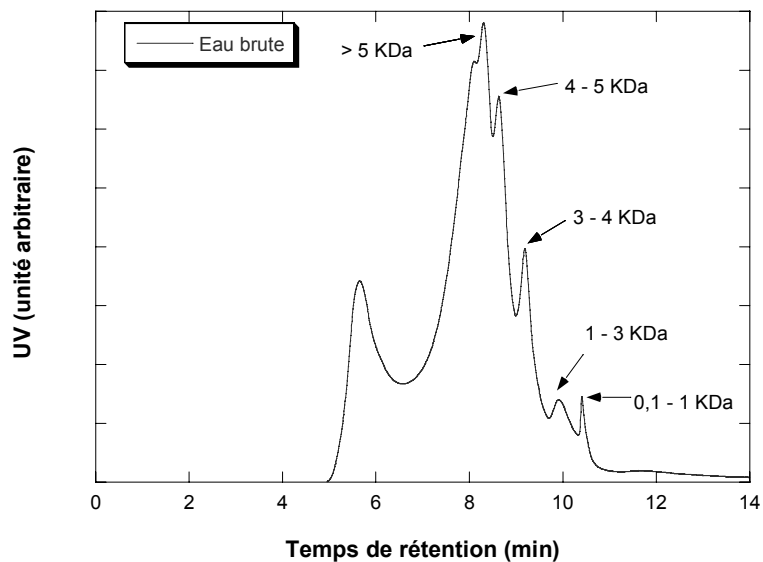


Figure III-3 : Chromatogramme HPSEC de l'eau brute

L'analyse de chacune des fractions a également été réalisée de façon à évaluer leur taille relative (Figure III-4).

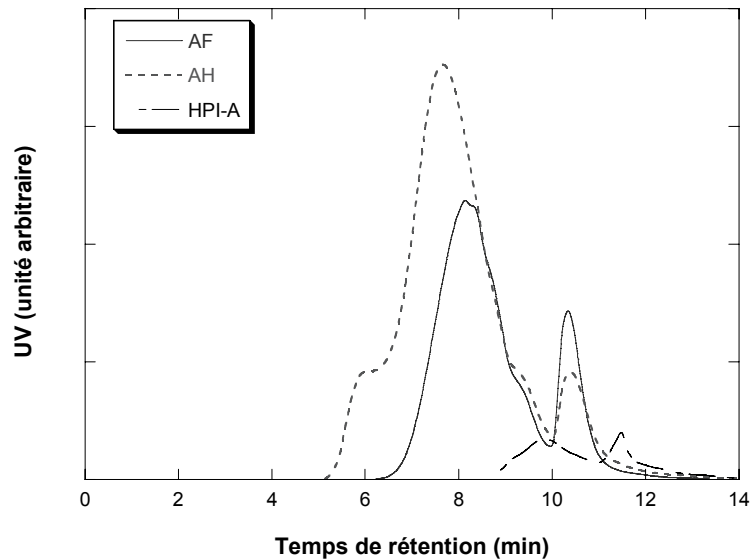


Figure III-4 : Chromatogramme HPSEC des différentes fractions

Les résultats obtenus permettent d'identifier la fraction hydrophile (HPI-A) comme étant celle contenant les plus petits composés ; les acides humiques, quant à eux, composent la majeure partie des substances présentant la plus grande taille moléculaire (supérieure à 5 KDa). Ainsi, la taille moléculaire des fractions décroît dans l'ordre $AH > AF > HPI-A > HPI-NA$ (la fraction HPI-NA n'étant pas retenue par passages successifs sur les deux colonnes est attendue comme étant la plus petite des fractions).

1.2.2 - Filtration

Caractéristiques des fractions filtrées

La procédure de fractionnement permet d'obtenir les fractions AH, AF et HPI-A très concentrées. Une dilution est effectuée préalablement aux expériences de filtration de façon à ramener la concentration en matière organique de chacune des fractions au même ordre de grandeur que l'eau brute. Leurs principales caractéristiques, en terme de paramètres globaux, juste avant filtration, sont synthétisées dans le Tableau III-2.

Tableau III-2 : Caractéristiques de l'eau brute et des fractions avant filtration

	EB	EB _{0,45 µm}	AH	AF	HPI-A	HPI-NA
			← taille			
pH	6,8	6,8	7,1*	6,8*	7,0*	6,8*
Conductivité (µS/cm)	80	80	1200	1230	3600	27,4
Turbidité	2,3	1,4	3,5	0,8	0,3	0,2
UV _{254nm} (m ⁻¹)	42,5	42,5	77,8	51,6	30,5	0,8
COT (mg/L)	9,8	8,3	13,6	12,5	7,8	1,1
UV _{254nm} /COT	4,3	5,1	5,7	4,1	3,9	0,7
Zêta (mV)	-16	-14	-20	-26	-13	-7

* pH ajusté avec NaOH 0,1 N (disponibles à pH 2,5)

Les valeurs élevées de COT et d'absorbance UV traduisent la présence en quantité importante de matière organique ; de plus, le rapport UV/COT (appelé SUVA : specific UV absorbance), généralement utilisé pour souligner le caractère aromatique d'une eau, présente ici des valeurs particulièrement élevées.

Colmatage

Les essais de filtration sont réalisés sur le pilote fonctionnant à pression transmembranaire constante et avec des membranes planes en polysulfone (voir CHAPITRE II p.55).

L'évolution du colmatage au cours d'une opération de filtration peut être dans un premier temps évaluée de façon globale par le suivi du flux avec le volume filtré. Toutes les filtrations ont été ici réalisées à une pression constante de 1 bar.

La Figure III-5 permet de comparer le colmatage induit par l'eau brute à celui engendré par les différentes fractions ; de façon à pouvoir comparer les résultats obtenus de façon rigoureuse, l'évolution de la perméabilité est reportée en fonction de la quantité de matière organique amenée par surface de membrane (COT*Volume filtré/surface filtrante), permettant ainsi de faire abstraction des différences de concentration.

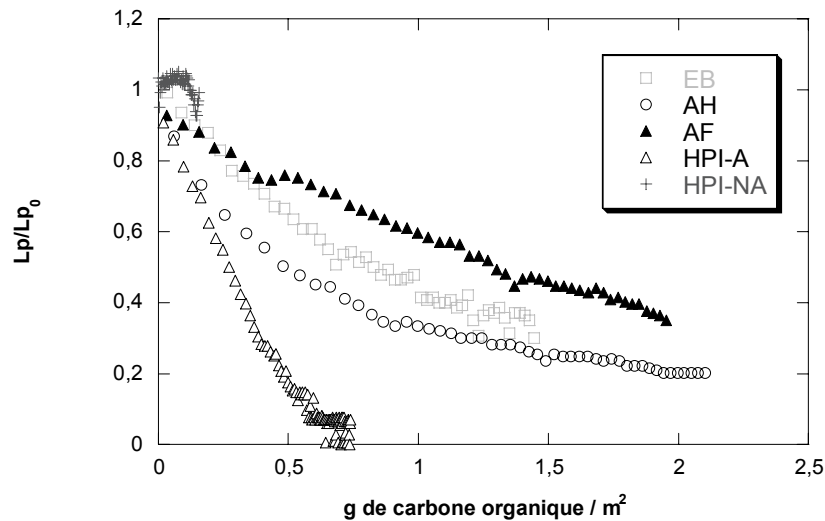


Figure III-5 : Perméabilité spécifique en fonction de la masse filtrée pour les différentes fractions. Les perméabilités initiales (L_{p_0}) en $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$ sont pour chacune des fractions : (□) 440 ; (○) 490 ; (▲) 490 ; (△) 585 ; (+) 540

Il apparaît très clairement que les composés hydrophiles adsorbés sur XAD-4 (△) entraînent la plus importante chute de flux, allant même jusqu'au blocage presque complet de la membrane (l'observation visuelle de la membrane faisait pourtant apparaître une absence totale de coloration).

Il est intéressant de noter que les acides humiques seuls (○) engendrent un colmatage plus important que l'eau brute elle-même (□) alors que les acides fulviques (▲) présentent la chute de flux la plus limitée.

L'importance du colmatage par des composés hydrophiles non adsorbés qui a été mise en évidence [Fan *et al.* 2001²⁹, Lee *et al.* 2004⁵⁹] est ici difficilement évaluable dans la mesure où la fraction HPI-A filtrée (+) est très peu concentrée en matière organique naturelle.

Les résultats obtenus tendent à souligner l'importance des interactions entre les différentes classes de composés dans la mesure où la prise en compte du colmatage provoqué par chacune des fractions ne permet en rien d'augurer du comportement de l'eau brute.

De l'eau a été reconstituée en recombinant les différentes fractions au prorata de la Figure III-2. L'eau ainsi obtenue présente cependant des caractéristiques sensiblement différentes de l'eau brute préfiltrée : la turbidité est de 1,1 NTU, le COT de $8,56 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, la conductivité atteint $1280 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ et l'absorption UV à 254 nm est de 36 m^{-1} .

La différence importante observée surtout au niveau de l'absorption UV (qui présente une perte de 15%) peut être attribuée à la perte d'une partie des composés lors de la procédure de fractionnement comme proposé par Fan [Fan *et al.* 2001²⁹] qui présentait des résultats similaires. La forte conductivité est, quant à elle, due aux ajouts d'acide nécessaires pour rajuster le pH des fractions.

Le colmatage induit par cette eau reconstituée est comparé à celui provoqué par l'eau brute ainsi que par l'eau brute préfiltrée à 0,45 μm (rappelons que le procédé de fractionnement est réalisé sur de l'eau brute préfiltrée). L'évolution de la perméabilité spécifique en fonction de la quantité de matière organique amenée par unité de surface de membrane est présentée pour ces trois fluides Figure III-6.

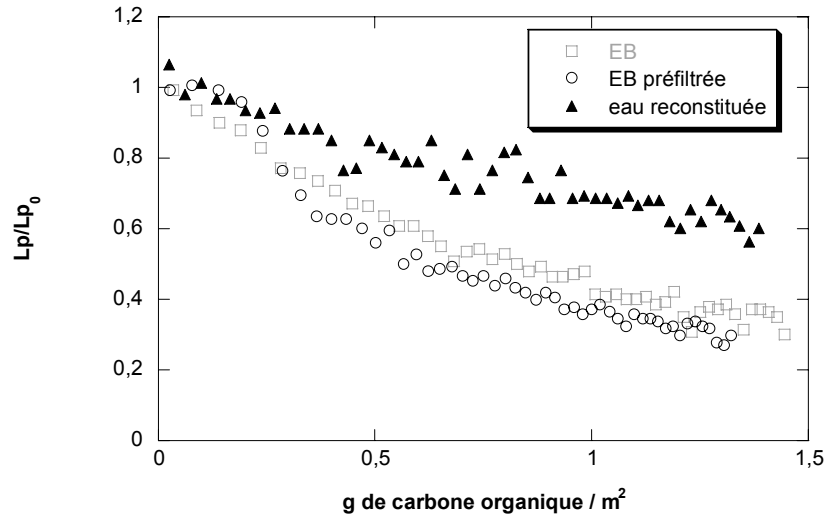


Figure III-6 : Comparaison du colmatage par l'eau brute, l'eau brute préfiltrée et une eau reconstituée. Les perméabilités initiales (L_{p_0}) en $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ sont pour chacune des fractions : (□) 440 ; (○) 475 ; (▲) 490.

Une première remarque intéressante dans le cadre de notre étude est que l'eau brute et l'eau préfiltrée présentent le même comportement mettant en évidence la prépondérance des composés dissous dans les dérives de capacité des membranes.

Ensuite, il apparaît que l'eau reconstituée s'avère moins colmatante lors de la filtration. Cela confirme la tendance observée à l'aide des paramètres analytiques globaux, à savoir une différence significative entre l'eau de départ et l'eau reconstituée. Cette différence de comportement en filtration est, au moins en partie, due aux pertes de matières lors du fractionnement auxquelles peut s'ajouter l'hypothèse d'une modification des équilibres en solution. On peut aussi envisager une modification de structure des molécules au cours de la procédure, notamment du fait des pH acides et basiques employés [Peuravuori et Pihlaja 1998⁷⁴].

Réversibilité

L'étude de la réversibilité du colmatage obtenue lors des expériences de filtration a été faite en regard de deux méthodes : d'une part, une réversibilité par simple rinçage de la membrane à l'eau ultrapure qui permet d'éliminer les composés labiles et donc d'estimer la contribution de la polarisation de concentration au colmatage. D'autre part, une réversibilité par trempage pendant 24 heures à 4°C qui permet d'observer une éventuelle cinétique de relaxation du dépôt et/ou une désorption avec le temps.

Le rapport entre la perméabilité à la fin de chacune des étapes et la perméabilité initiale est présenté Figure III-7.

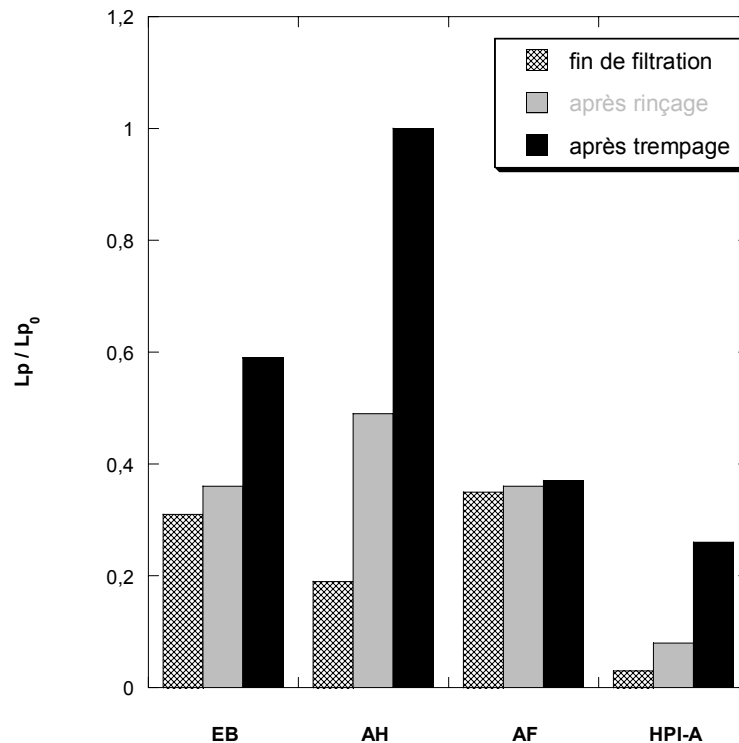


Figure III-7 : Réversibilité par rinçage et par trempage pour l'eau brute et les différentes fractions

Cette étude de l'irréversibilité permet d'ajouter un niveau à l'analyse du colmatage par les fractions hydrophiles / hydrophobes ; en effet, les acides fulviques, bien que présentant un colmatage moindre en filtration apparaissent comme très limitants si l'on considère le procédé dans sa globalité puisque rinçage comme trempage s'avèrent totalement inefficaces pour éliminer la matière accumulée à la surface de la membrane ou dans les pores. Par contre, un trempage de la membrane colmatée par les acides humiques permet de restaurer intégralement la perméabilité initiale laissant à penser que les interactions soluté / membrane sont faibles dans ce cas. L'effet du temps sera discuté plus amplement au CHAPITRE V.I.1 -.

Abattement

Les résultats de colmatage peuvent être corrélés avec l'abattement en matière organique. L'élimination de la matière organique a, ici, été estimée en mesurant l'absorption UV et le COD dans l'alimentation et dans le perméat. Les résultats obtenus après filtration de l'eau brute et des différentes fractions sont présentés sur la Figure III-8.

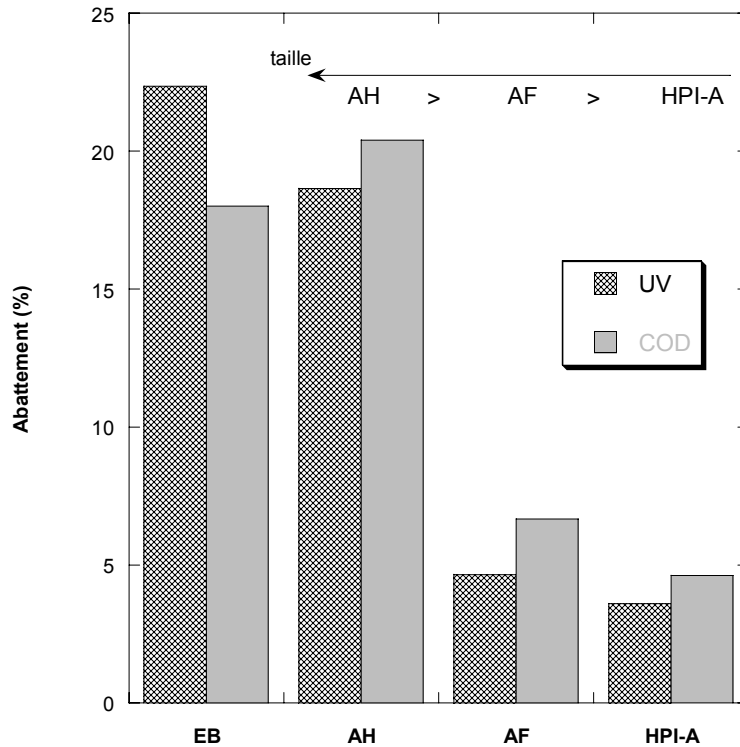


Figure III-8 : Abattement en matière organique pour les différentes fractions

Une première observation peut être réalisée en faisant le parallèle entre l'abattement en matière organique et la taille relative des composés ; en effet, la rétention apparaît comme étant d'autant plus importante que la taille des composés filtrés est grande, laissant à penser à des mécanismes de types stériques (en considérant que les phénomènes d'adsorption ont atteint un état stationnaire).

Une seconde analyse de ces résultats peut être menée en regard des expériences de filtration : les acides fulviques sont peu retenus ce qui est en accord avec les observations concernant le colmatage puisqu'il s'agit de la fraction qui entraînait la chute de flux la plus faible.

L'interrogation n'est pas levée en ce qui concerne les acides hydrophiles : l'abattement observé est très faible (< 5%) alors que cette fraction aboutit à un blocage total de la membrane ; une observation similaire a été faite [Lin *et al.* 2000⁶²] en filtration de la fraction hydrophile (filtrat XAD-8) sur une membrane en polysulfone qui conduisait à un colmatage important pour une faible rétention. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour interpréter ces résultats :

- cette fraction contient-elle de la matière minérale (donc non détectée par les mesures de carbone organique) susceptible de bloquer la membrane par précipitation ? Cette matière minérale pourrait provenir ou bien de l'eau de surface elle-même ou bien de résidus issus des colonnes qui ont pourtant été préalablement nettoyées en suivant un protocole rigoureux.

- Ou bien peut-on déduire de ces observations que moins de 5% de la matière organique contenue dans cette fraction sont responsables du colmatage comme cela a été proposé par le passé [Howe et Clark 2002⁴⁴] ?

Si l'on regarde l'abattement global (sur l'eau brute) en terme de taille moléculaire (Figure III-9) il apparaît très nettement que se sont les plus gros composés qui sont retenus, confirmant la possibilité de phénomènes stériques pour la rétention des composés.

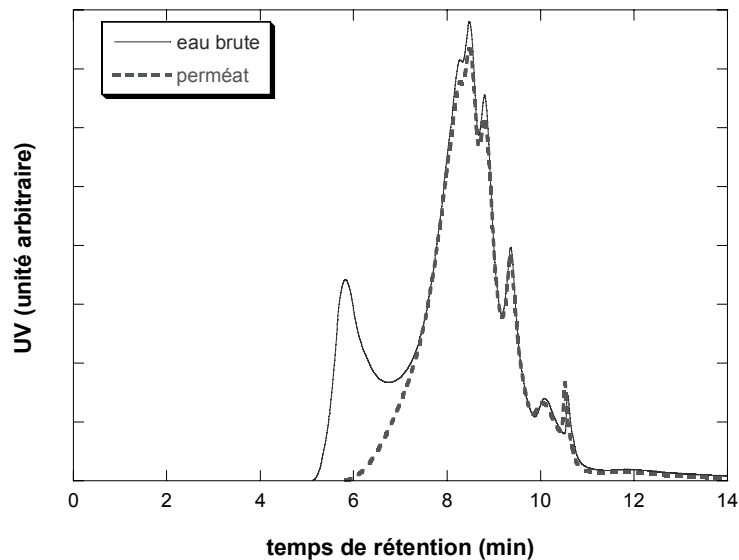


Figure III-9 : Estimation de l'abattement par analyse HPSEC

Les composés de cette taille correspondent à une partie des acides humiques, ce qui va dans le sens des abattements importants observés sur cette fraction en terme d'absorption UV et de COT (19% et 20 % respectivement).

1.2.3 - Discussions

Les analyses de poids moléculaires (Figure III-3 et Figure III-4) couplées aux manipulations de filtration (Figure III-5) permettent d'identifier la fraction la plus colmatante comme étant celle contenant les composés les plus petits (HPI-A) faisant penser à un colmatage en profondeur ou en surface par des phénomènes d'adsorption plutôt que par des mécanismes impliquant des effets stériques. Cette hypothèse peut être appuyée par la présence au niveau de la polysulfone au même titre que la résine XAD-4 de cycles aromatiques : on peut donc attendre les mêmes interactions entre soluté / XAD-4 et soluté / polysulfone, ce qui tendrait à confirmer un mécanisme de colmatage par adsorption des composés retenus sur la résine en styrène. Cependant, un test d'adsorption par simple trempage de la membrane dans la solution n'a pas présenté d'évolution significative de la perméabilité de la membrane.

Il semble difficile de corrélérer directement un (ou des) paramètre(s) globaux présentés Tableau III-2 avec les résultats de filtration (Figure III-5) ; cependant quelques remarques s'imposent :

- le potentiel zêta semble indiquer une tendance : la fraction HPI-A, la moins chargée (-13 mV) entraîne le colmatage le plus important alors que les acides fulviques, présentant le potentiel le plus élevé en valeur absolue (-26 mV) entraînent la chute de flux la plus limitée. Ainsi, les acides fulviques, présentant un potentiel zêta élevé et donc potentiellement des forces interparticulaires répulsives plus importantes, sont déstabilisés moins facilement ce qui limite la possibilité de formation de dépôt lors de leur filtration. En revanche, le colmatage observé s'avère totalement irréversible ce qui laisse supposer des interactions soluté / membrane fortes.
- il apparaît très clairement que la turbidité ne permet en rien d'anticiper le colmatage : ici, la fraction présentant le colmatage le plus important est aussi celle dont la turbidité est la plus faible.
- il en est de même pour l'aromaticité des suspensions puisque l'absorption UV n'est pas directement corrélée au colmatage.

I.3 - Conclusions

Savoir quels sont les composés responsables du colmatage semble à première vue primordial pour mener des opérations de filtration dans de bonnes conditions.

L'influence des composés dissous sur le colmatage n'est désormais plus à démontrer : la comparaison en filtration d'une eau peu turbide avant et après filtration à 0,45 µm a permis de souligner un comportement identique des deux eaux, mettant ainsi en évidence l'importance des petits composés.

La caractérisation plus fine d'une eau et de ses fractions hydrophiles et hydrophobes a permis d'identifier la fraction HPI-A comme particulièrement colmatante pour cette membrane. Toutefois de nombreux verrous tant scientifiques que technologiques persistent :

- des tendances significatives sont difficiles à identifier en se basant sur un ou plusieurs paramètres ; la bibliographie présente des résultats différents et parfois contradictoires, soulignant la difficulté de ce type d'études inhérente aux multiples comportements observables en chimie de l'eau. De plus, lors d'une opération de filtration, les composés sont concentrés à la surface de la membrane, ce qui modifie les équilibres et rendra toujours délicate l'anticipation du colmatage par des analyses en milieu dilué.

- Le protocole de fractionnement présente une limitation principale quant à son application en routine : sa lourdeur. En effet, les résines doivent être parfaitement nettoyées pour éviter une contamination de la fraction isolée par des impuretés, les colonnes n'ayant pas une capacité illimitée, il faut adapter le volume d'échantillon à la quantité de résine et, pour finir, cette procédure s'avère de façon générale longue et coûteuse.
- Les interactions et les équilibres (complexation, modification de solubilité, ...) entre les différentes fractions dans une eau naturelle peuvent neutraliser le potentiel colmatant de certaines fractions comme cela semble être le cas pour la fraction HPI-A.

Il apparaît nécessaire de compléter cette étude en mettant le procédé au centre des préoccupations. Le développement d'un test mettant en œuvre la membrane (matériau, seuil de coupure), le fluide à traiter et les conditions opératoires (flux) permettrait d'appréhender le procédé dans sa globalité (eau, membrane, paramètres opératoires).

II - Caractérisation du colmatage par l'étude des conditions critiques

II.1 - Objectifs / mise en œuvre

Le travail présenté dans la section précédente met en évidence certaines limitations de la démarche impliquant des outils analytiques dans la prévision et l'anticipation du pouvoir colmatant d'une eau. Ainsi, il apparaît nécessaire d'aborder la problématique posée en prenant en compte les trois éléments intervenant en filtration que sont l'eau (avec sa variabilité), la membrane (avec ses caractéristiques en filtration) et la dimension dynamique inhérente aux procédés de filtration (avec la sur-concentration générée à la membrane).

L'irréversibilité étant le point clé (car coûteux) d'une opération de filtration, il apparaît nécessaire d'être capable, par une méthode simple, de déterminer les conditions pour lesquelles un colmatage de nature irréversible est susceptible de se former.

La complexité des phénomènes attendus (et présentée dans le CHAPITRE I) lors de la filtration d'une ressource naturelle rend difficile une étude directe ; de ce fait, dans cette partie, nous nous focaliserons sur l'étude de suspensions dites « modèles » de complexité croissante : les phénomènes impliqués lors de la filtration de telles suspensions sont plus facilement identifiables. Ces résultats constitueront une bonne base de travail pour l'interprétation de résultats obtenus en filtration de suspensions plus complexes telles que des eaux de surface naturelles dont l'étude sera présentée dans le CHAPITRE V.

II.2 - Méthode

Les conditions critiques sont définies par l'apparition d'un dépôt de colloïdes sur la membrane [Howell 1995⁴⁵]. Ainsi, la formation d'un dépôt irréversible lors de filtration de suspensions modèles est identifiée en procédant à une succession de périodes de filtration et de rinçage réalisées sur le pilote à flux constant UF-L (CHAPITRE II p.50).

Différents volumes filtrés avant de procéder à un rinçage sont étudiés, et ce, pour différents flux de perméat (Tableau III-3).

Tableau III-3 : Conditions opératoires

filtrations	Flux de perméat	(L.h ⁻¹ .m ⁻²)	50 - 140
	Volume filtré (durée)	(L.m ⁻²)	34 - 140
rinçages	Débit	(L.h ⁻¹)	5,6
	Vitesse	(m.s ⁻¹)	0,105
	Reynolds	(-)	98

Dans ces conditions :

- Les rinçages sont effectués avec une faible vitesse de circulation dans les fibres et donc un petit nombre de Reynolds ($Re < 100$). Ainsi, l'érosion d'un éventuel dépôt par cisaillement est évitée.
- Le volume utilisé lors des rinçages (10 fois le volume interne des fibres) permet d'assurer l'évacuation de la majeure partie des particules présentes sous forme dispersée.

II.3 - Détermination des conditions critiques - suspensions modèles

La méthodologie adoptée pour déterminer des conditions critiques en filtration frontale opérée à flux constant se décompose en deux étapes principales : dans un premier temps, il est nécessaire d'identifier l'apparition d'un colmatage irréversible (vis à vis de l'élimination de la force agissante – ici le flux). Ensuite, le lien entre conditions opératoires et « criticité » doit être établi de façon à permettre un choix aisé des paramètres de fonctionnement lors d'une opération de filtration.

II.3.1 - Mise en évidence des conditions critiques

Dans l'objectif de souligner l'apparition d'une dérive dans les capacités de la membrane, l'évolution de la perméabilité relative (Lp/Lp_0) est évaluée au cours d'opérations alternant filtration et rinçage, et ceci pour les deux suspensions modèles présentées CHAPITRE II.III -.

Suspension de latex

Les filtrations de suspension de latex ont été réalisées à deux flux différents : 80 et 110 $L.h^{-1}.m^{-2}$ correspondant aux gammes couramment utilisées dans la production d'eau potable.

Pour chacun des flux, différentes durées de la phase de filtration ont été testées (volumes filtrés variant de 34 à 103 $L.m^{-2}$) alors que le protocole de rinçage entre deux filtrations successives est identique (Tableau III-3). Les résultats obtenus sont présentés Figure III-10 a) et b) pour les flux de 80 et 110 $L.h^{-1}.m^{-2}$ respectivement.

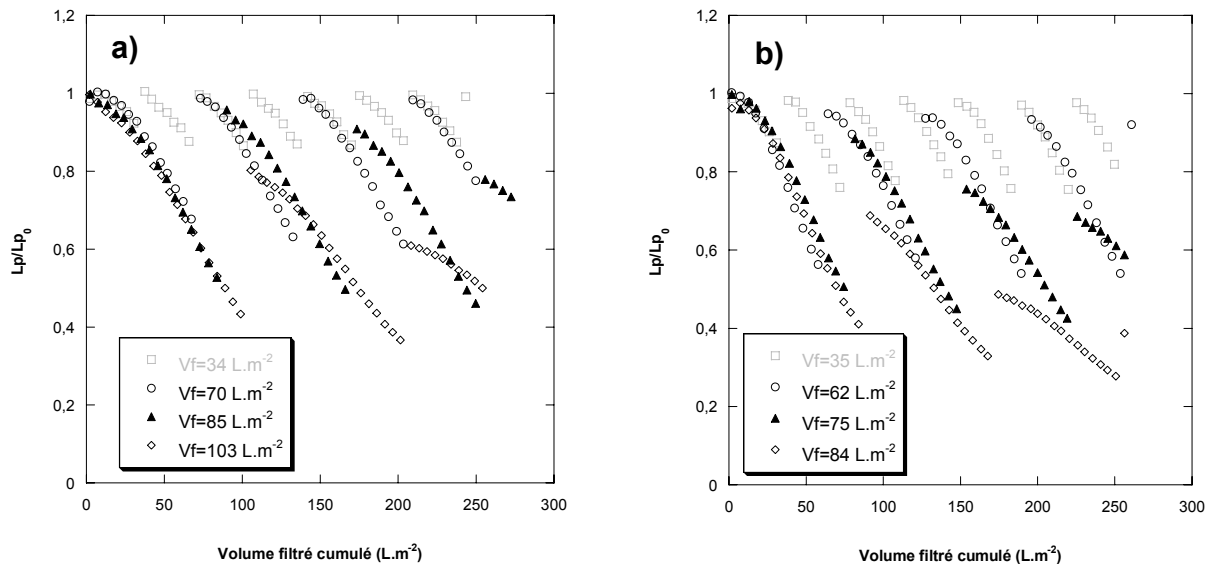


Figure III-10 : Cycles successifs filtration / rinçage
Suspension de latex 0,2 g.L⁻¹ - $Lp_0 = 255 L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$ @ 20°C
 a) $J = 80 L.h^{-1}.m^{-2}$ b) $J = 110 L.h^{-1}.m^{-2}$

Les mêmes tendances sont observées pour les deux flux de perméation : lors de filtrations réalisées sur de courtes durées (□), (○) Figure III-10-a) et (□) Figure III-10-b), la perméabilité relative est intégralement restaurée suite au rinçage indiquant qu'aucun colmatage irréversible n'a pu se former pendant la filtration. Une augmentation de volume filtré entraîne une chute de perméabilité en début de cycle d'autant plus grande que ce volume est important ; ainsi, la dérive après un rinçage atteint 10 % et 30 % après filtration de 75 et 84 L.m⁻² à un flux de 110 L.h⁻¹.m⁻². Ceci indique la formation d'un colmatage irréversible pendant la phase de filtration.

Bentonite

Le même protocole a été utilisé pour évaluer les conditions de réversibilité de la suspension de bentonite en utilisant des flux constants de 50 et 80 L.h⁻¹.m⁻². Les résultats sont présentés sur la Figure III-11 pour des volumes filtrés avant rinçage variant de 34 à 140 L.m⁻².

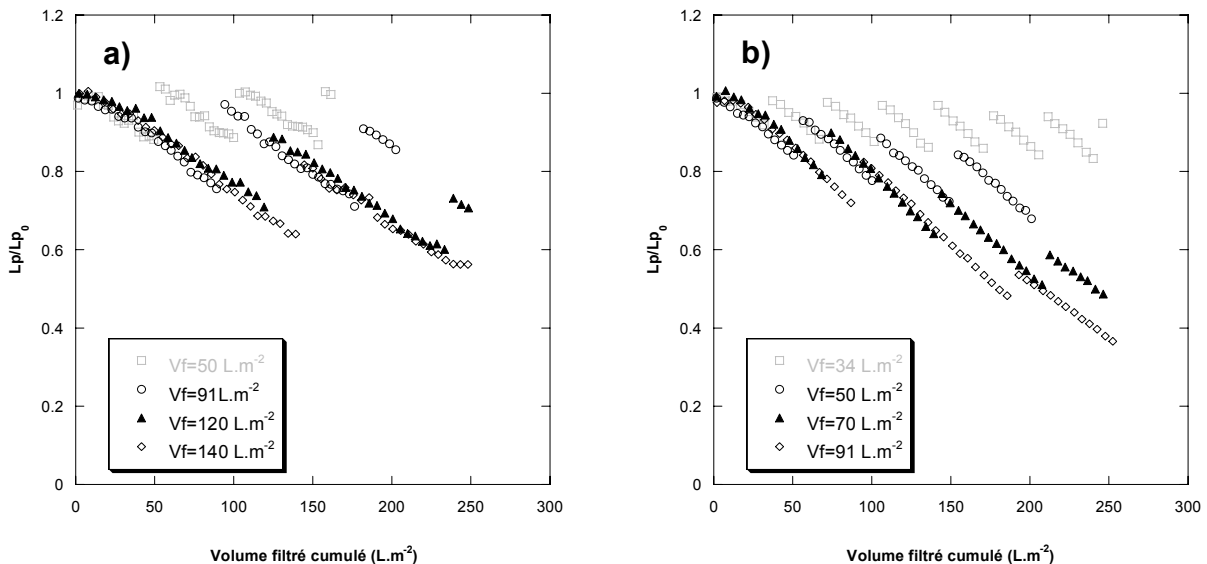


Figure III-11 : Cycles successifs filtration / rinçage
Suspension de bentonite 0,02 g.L⁻¹ - Lp₀ = 255 L⁻¹.m⁻².bar⁻¹ @ 20°C
a) J = 50 L.h⁻¹.m⁻² b) J = 80 L.h⁻¹.m⁻²

Les mêmes observations que pour la suspension de latex peuvent être réalisées : une augmentation de la durée de la phase de filtration entraîne une diminution significative de la perméabilité de début de cycle, ce phénomène étant d'autant plus accentué que le flux est grand : la dérive observée pour un même volume filtré (91 L.m⁻²) est de l'ordre de 5 % pour le plus faible flux et atteint 15 % pour un flux de 80 L.h⁻¹.m⁻².

Il est intéressant de noter, en comparant les Figures III-10 a) et III-11 b) opérées au même flux, que, outre une irréversibilité plus marquée pour la suspension de bentonite, le colmatage en cours de filtration est à l'inverse plus important avec la suspension de latex : une baisse de perméabilité de l'ordre de 30 % est observée pour la filtration de 91 L.m⁻² de bentonite comme pour celle de 70 L.m⁻² de latex.

II.3.2 - Détermination d'un paramètre procédé : le Volume Filtré Critique (VFC)

Dans l'objectif d'analyser de façon synthétique les résultats présentés précédemment, une résistance résiduelle, R_{res} , est définie comme étant la différence entre la résistance persistant après un rinçage et la résistance au début du cycle précédent. Les valeurs reportées Figure III-12 sont une moyenne calculée sur les deux premiers cycles et les barres d'erreurs représentent les valeurs extrêmes observées.

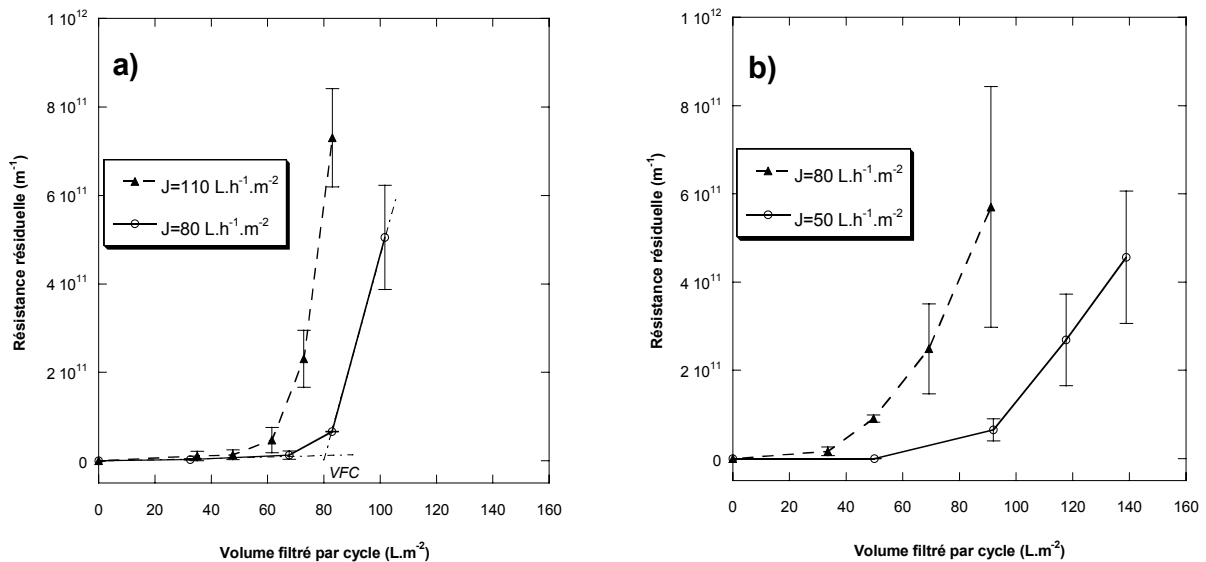


Figure III-12 : Incidence du flux de filtration sur la variation de la résistance résiduelle avec le volume filtré entre cycle de filtration. Les barres d'erreurs correspondent aux variations observées pour différents cycles au cours d'un même test.

a) latex b) bentonite

Les courbes obtenues pour le latex (a) et pour la bentonite (b) présentent les mêmes tendances que soit le flux de perméation. Ainsi, deux zones peuvent être identifiées :

- une première partie durant laquelle la résistance résiduelle est négligeable,
- une seconde partie au cours de laquelle le colmatage irréversible augmente de façon brutale.

Le volume auquel se fait cette transition apparaît être sensible tant au flux de filtration qu'à la suspension étudiée. De façon à mieux identifier cette modification de comportement, le volume filtré critique (VFC) est proposé pour définir la limite d'apparition de conditions de colmatage. Il est déterminé en première approximation par l'intersection des tangentes aux deux parties de la courbe, comme présenté Figure III-12 a).

Les résultats ainsi obtenus sont synthétisés sur la Figure III-13 et dans le Tableau III-4.

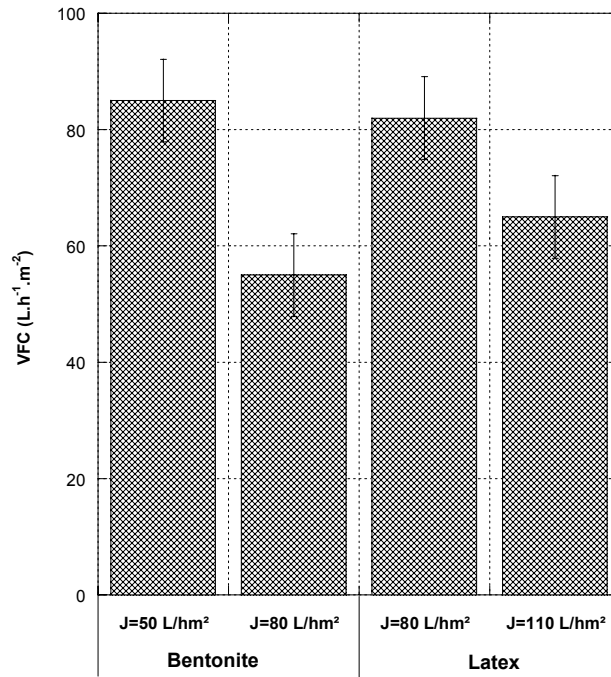


Figure III-13 : Récapitulation du Volume Filtré Critique en fonction des conditions opératoires et de la suspension filtrée

Il apparaît ici clairement que le volume filtré critique est dépendant tant des conditions opératoires (flux de filtration) que de la suspension étudiée. De précédents travaux sur les conditions critiques en filtration de suspensions colloïdales font état d'un lien entre conditions critiques, par exemple un flux critique en filtration tangentielle, et stabilité des suspensions [Harmant et Aimar 1996³⁸]. Nos résultats mettent en évidence que la formation d'un dépôt intervient, pour un flux donné, après un volume filtré plus faible lorsqu'il s'agit de la suspension de bentonite : à 80 L.h⁻¹.m⁻² un colmatage irréversible apparaît après 55 L.m⁻² pour la bentonite et 82 L.m⁻² pour la suspension de latex.

Le Tableau III-4 présente une synthèse des résultats obtenus pour les deux suspensions et aux différents flux étudiés en terme de volume (a) et de masse accumulée (b).

Tableau III-4 : Conditions critiques en terme de a) volume, b) masse pour les deux suspensions

Suspension	Flux (L.h ⁻¹ .m ⁻²)	a) Volume filtré		b) Masse accumulée	
		VFC (L.m ⁻²)	J × VFC (L ² .h ⁻¹ .m ⁻⁴)	VFC × C _a (g.m ⁻²)	J × VFC × C _a (L.g.h ⁻¹ .m ⁻⁴)
Bentonite	50	85	4250	1,8	90
	80	55	4400	1,1	88
Latex	80	82	6560	16,4	1312
	110	65	7150	13,0	1430

Cette seconde analyse en terme de masse permet de comparer de façon plus rigoureuse les résultats obtenus avec les différentes suspensions ; en effet, rappelons que de façon à obtenir des résistances hydrauliques du même ordre de grandeur, la suspension d'argile est dix fois plus diluée que celle de latex ; ainsi, une normalisation en utilisant la concentration de l'alimentation, C_a , conduit à un paramètre plus discriminant encore que le volume filtré critique : la masse accumulée critique ($VFC \cdot C_a$), qui est environ 10 fois plus importante pour le latex que pour la bentonite.

Il est à noter que l'analyse en terme de volume filtré reste cependant pertinente dans la mesure où il s'agit d'un paramètre directement accessible lors de la conduite d'opérations de filtration.

Les résultats expérimentaux obtenus semblent confirmer l'existence d'un paramètre proposé par Harmant et Aimar [Harmant et Aimar 1996³⁸] pour décrire les conditions critiques de colmatage lors de filtrations frontales à savoir : $(J \times VFC)_{crit}$ en terme de volume ou $(J \times VFC \times C_a)_{crit}$ en terme de masse. En effet, les résultats obtenus pour ces paramètres (Tableau III-4 a) et b) respectivement) font état de valeurs sensiblement constantes pour une suspension donnée, à savoir 4325 et $89 \pm 1,2\%$ pour la bentonite et 6850 et $1371 \pm 4,4\%$ pour le latex.

II.4 - Analyse par identification des contributions

Les résultats expérimentaux présentés précédemment sont maintenant analysés par une approche proposée pour identifier les différentes contributions : d'une part la pression osmotique, relative à la concentration de polarisation, d'autre part la résistance hydraulique inhérente aux mécanismes de formation de dépôt (cf. CHAPITRE I.III -).

II.4.1 - Méthode

La procédure développée pour identifier les différentes contributions décompose les expériences de filtration en considérant plusieurs étapes consécutives de colmatage :

Etape A. Au début de la filtration, avant la formation d'un éventuel dépôt, la résistance au transfert est imputable à la polarisation de concentration : le flux (J) est limité par la pression osmotique à la membrane (Π_m), comme proposé par l'équation de Darcy [III-2] lorsque l'on considère une rétention totale des composés par la membrane :

$$J = \frac{P_{tm} - \Pi_m}{\mu_s \cdot R_m} \quad \text{[III-2]}$$

où P_{tm} est la pression transmembranaire, μ_s la viscosité du solvant et R_m la résistance hydraulique de la membrane.

Etape B. Si la concentration à la membrane augmente jusqu'à parvenir à une valeur critique, les particules d'agrègent. On peut associer à cette transition une valeur critique de la pression osmotique à la membrane, Π_{crit} , pour laquelle un dépôt se forme à la surface de la membrane [Jonsson et Jonsson 1995⁵⁰], ajoutant ainsi une résistance additionnelle au transfert (R_d). Le dépôt se formant, la concentration des particules présentes en phase dispersée reste constante à une valeur maximale associée à la pression osmotique critique (Π_{crit}) ; le flux est alors donné par [III-3] :

$$J = \frac{Ptm - \Pi_{crit}}{\mu_s \cdot (R_m + R_d)} \quad \text{[III-3]}$$

Etape C. Juste après un rinçage, en considérant que les conditions opératoires utilisées sont suffisantes pour éliminer l'intégralité des particules dispersées, la pression osmotique est alors ramenée à sa valeur dans l'alimentation, considérée ici comme négligeable du fait de l'importante dilution. Cependant, une résistance résiduelle, R_{res} , peut subsister après cette étape.

Comme il sera détaillé dans le CHAPITRE IV, cette succession de phénomènes peut se traduire par une seule et même relation : l'équation [III-2] dans laquelle la pression osmotique prend différentes significations :

Etape A. Π_m est la pression osmotique de la couche polarisée

Etape B. Π_m est une combinaison entre pression osmotique et résistance de dépôt :

$$\Pi_m = \Pi_{crit} + J \cdot \mu_s \cdot R_d \quad \text{[III-4]}$$

Etape C. Π_m est relatif à la résistance additionnelle persistant après un rinçage :

$$\Pi_m = J \cdot \mu_s \cdot R_{res} \quad \text{[III-5]}$$

Ainsi, dans l'équation [III-2] Π_m représente une pression osmotique (réversible) lorsque Π_m est inférieur à Π_{crit} (étape A.) alors que lorsque Π_m est supérieur à Π_{crit} (étape B.) ce terme devient représentatif d'une pression de compression de la phase solide et $\Pi_m - \Pi_{crit}$ correspond alors à la perte de charge initiée par le dépôt. Pour traduire ces différents caractères, Π_m peut être considérée comme une pression de solide à la membrane [Bacchin *et al.* 2002a⁷].

Le tracé de la pression du solide, Π_m , déterminée par la différence entre la pression transmembranaire instantanée (Ptm) et la pression transmembranaire initiale (Ptm_0), en fonction du volume filtré (comme présenté de façon schématique Figure III-14) permet de lier la résistance résiduelle du cycle $n+1$,

$(R_{res})_{n+1}$, à la pression de solide résiduelle après un rinçage. Cette résistance peut alors s'écrire à partir d'une simple différence de pression transmembranaire :

$$(R_{res})_{n+1} = \frac{(Ptm_i)_{n+1} - (Ptm_i)_n}{\mu_s \cdot J} \quad \text{[III-6]}$$

où $(Ptm_i)_n$ et $(Ptm_i)_{n+1}$ représentent la pression transmembranaire au début des cycles n et $n+1$ respectivement.

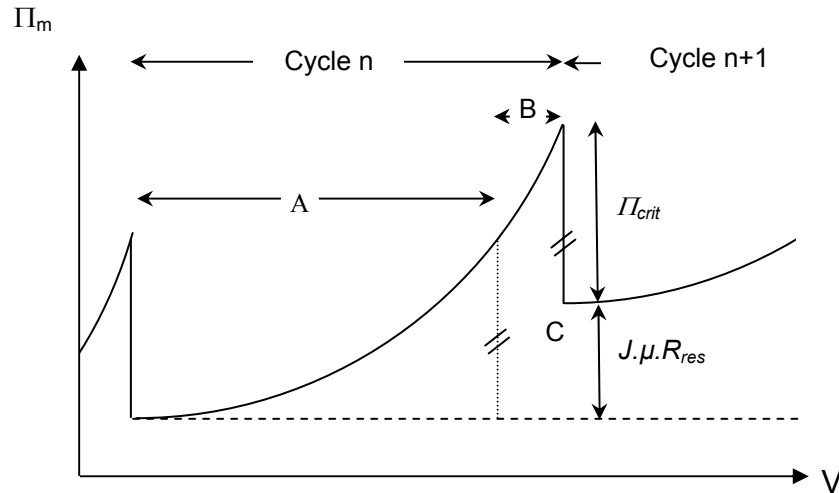


Figure III-14 : Représentation schématique de la variation de Π_m avec le volume V pour une filtration à flux constant. Interprétation par la pression osmotique critique Π_{crit} et la résistance résiduelle R_{res} .

Suivant cette représentation la valeur critique de pression osmotique peut être déterminée graphiquement. Elle représente alors la pression de solide éliminé pendant l'étape de rinçage. Cela se traduit par la différence de pression transmembranaire entre la fin d'un cycle, $(Ptm_f)_n$, et le début du suivant $(Ptm_i)_{n+1}$:

$$(\Pi_{crit})_n = (Ptm_f)_n - (Ptm_i)_{n+1} \quad \text{[III-7]}$$

ou bien, de façon plus rigoureuse :

$$(\Pi_{crit})_n = \left[\frac{(Ptm_f)_n}{(\mu_f \cdot J_f)_n} - \frac{(Ptm_i)_{n+1}}{(\mu_i \cdot J_i)_{n+1}} \right] \cdot (\mu_f \cdot J_f)_n \quad \text{[III-8]}$$

de façon à prendre en compte les variations de température et de flux au cours de l'expérience.

II.4.2 - Détermination de la pression osmotique critique Π_{crit}

Il est désormais possible de déterminer les valeurs de Π_{crit} pour chacun des cycles de filtration à partir des simples résultats bruts d'évolution de pression transmembranaire au cours des cycles filtration / rinçage. Un exemple de calcul est présenté Tableau III-5 pour quatre cycles successifs de filtration de la suspension de particules de latex.

Les valeurs ainsi déterminées pour les différents cycles d'une même opération sont quasiment constantes et permettent d'obtenir, par une optimisation sur tous les cycles, une unique valeur de Π_{crit} décrivant l'intégralité d'une expérience comportant une succession de plusieurs cycles.

Tableau III-5 : Détermination de la pression osmotique critique, Π_{crit} à partir d'une expérience : suspension de latex – $J = 110 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ - $V_f = 84 \text{ L.m}^{-2}$ entre rinçage (Figure III-10 b)

Cycle n°	0		1		2		3		
	i	f	i	f	i	f	i	f	
P_{tm}	KPa	45,2	97,9	61,6	122,8	84,5	143,2	102,2	-
$\mu J (10^{-8})$	Pa.m ²	3,25	2,89	3,06	2,88	2,94	2,83	2,75	
$(\Pi_{crit})_n$	KPa			39,8		40,1		38,2	

Les valeurs moyennes de Π_{crit} déterminées pour chacune des suspensions et pour les différents flux et volumes filtrés sont reportées Tableau III-6 et Tableau III-7 pour les filtrations de suspensions de latex et de bentonite respectivement.

Pour une suspension donnée, les valeurs obtenues pour les différentes conditions opératoires (en terme de volume filtré et de flux) s'avèrent quasiment constantes excepté lorsque le volume filtré est très légèrement supérieur au VFC et pour lequel de faibles résistances résiduelles sont obtenues (* dans les tableaux).

Tableau III-6 : Pression osmotique critique, Π_{crit} déterminée à partir des expériences de filtration / rinçage – suspension de latex (Figure III-10)

	L.m ⁻²	$J = 80 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$				$J = 110 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$				
		34	70	85	103	35	49	62	75	84
Π_{crit}	KPa	*	*	27**	40	*	*	34**	40,3	40

* Pas d'irréversibilité observée ** Faible irréversibilité observée

Tableau III-7 : Pression osmotique critique, Π_{crit} déterminées à partir des expériences de filtration / rinçage – suspension de bentonite (Figure III-11)

		J = 50 L.h ⁻¹ .m ⁻²				J = 80 L.h ⁻¹ .m ⁻²			
Volume filtré	L.m ⁻²	50	91	120	140	34	50	70	91
Π_{crit}	KPa	*	5,9	5,9	6,0	*	4,5**	5,6	6,0

* Pas d'irréversibilité observée ** Faible irréversibilité observée

En ne tenant pas compte des valeurs correspondant à de trop faibles résistances résiduelles (moins de 5% de la résistance de la membrane), plusieurs observations d'importance peuvent être faites :

- contrairement au Volume Filtré Critique, Π_{crit} s'avère être indépendante des conditions opératoires.
- La valeur de Π_{crit} trouvée pour la suspension de bentonite est significativement plus faible que celle déterminée pour la suspension de latex.

Ces deux observations sont des éléments intéressants permettant d'envisager ce paramètre pour caractériser la suspension. Ce point sera discuté dans la section II.4.5 -.

II.4.3 - Interprétation des cycles filtration / rinçage avec la pression osmotique critique

La procédure présentée précédemment associée à la détermination de Π_{crit} permet de dissocier les différents mécanismes de colmatage lors d'opérations alternant filtrations et rinçages.

Rappelons que les conditions opératoires choisies pour réaliser les rinçages (faible vitesse, important volume) nous permettent de poser deux hypothèses : d'une part, le rinçage permet d'évacuer l'intégralité de la couche de polarisation, d'autre part, le dépôt potentiellement formé pendant la filtration n'est pas érodé lors de cette procédure. Cela nous conduit à considérer que la résistance résiduelle après un rinçage correspond au dépôt formé pendant la filtration qui précède. Il est alors possible de décrire les différentes contributions de colmatage en terme de résistance de dépôt et de pression osmotique relative à la phase dispersée. Le Tableau III-8 présente les équations utilisées pour décrire le premier cycle puis celles permettant de généraliser au cycle n . Ces contributions sont décrites en dessous (polarisation de concentration à la membrane) et au-dessus (formation et croissance d'un dépôt) de Π_{crit} correspondant aux zones claires et foncées respectivement.

Le même code de couleur est utilisé Figure III-15 pour décrire l'augmentation de concentration de la phase dispersée, avec la pression osmotique associée et la croissance du dépôt en fonction du volume filtré. Cette figure présente la décomposition de la résistance totale obtenue à partir de

résultats expérimentaux de filtration de latex à $110 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ et de la valeur de Π_{crit} déterminée précédemment, *i.e.* 40 KPa.

Au début de la filtration (A), en absence de dépôt (membrane propre), les particules amenées à proximité de la membrane s'accumulent dans une phase dispersée provoquant ainsi une résistance au transfert par le biais de la pression osmotique, Π_m (-), qui augmente avec la concentration *i.e.* avec le volume filtré.

Lorsque la fraction volumique dans la phase dispersée atteint sa valeur maximale, un dépôt commence à se former (B) et sa croissance entraîne une augmentation de la résistance qui lui est associée (Δ). La contribution de la pression osmotique reste alors constante et égale à sa valeur maximale, Π_{crit} (\square).

La phase de rinçage (C) permet de déconcentrer le canal interne des fibres, ramenant la fraction volumique à sa valeur dans l'alimentation, c'est-à-dire une contribution de pression osmotique proche de zéro. Lorsque la filtration reprend (A'), l'augmentation de concentration de la phase dispersée se produit non plus à l'interface suspension / membrane, mais suspension / dépôt.

Tableau III-8 : Equations utilisées pour la décomposition des contributions de la résistance globale en terme de pression osmotique et de résistance de dépôt

	Cycle 0				Cycle n			
	initial	général		final	initial	général		final
	$\Pi_m < \Pi_{crit}$		$\Pi_m > \Pi_{crit}$		$\Pi_m < \Pi_{crit}$		$\Pi_m > \Pi_{crit}$	
Résistance de dépôt	$(R_{di})_0 = 0$	$(R_d)_0 = 0$	$(R_d)_0 = \frac{Ptm - \Pi_{crit}}{\mu \cdot J} - R_m$	$(R_{df})_0 = \frac{(Ptm_f)_0 - \Pi_{crit}}{\mu \cdot J} - R_m$	$(R_{di})_n = \frac{(Ptm_i)_n - R_m}{\mu \cdot J}$	$(R_d)_n = \frac{(Ptm)_n}{\mu \cdot J} - R_m$	$(R_d)_n = \frac{Ptm - \Pi_{crit}}{\mu \cdot J} - R_m$	$(R_{df})_n = \frac{(Ptm_f)_n - \Pi_{crit}}{\mu \cdot J} - R_m$
Pression osmotique	$(\Pi_i)_0 = 0$	$(\Pi)_0 = Ptm - \mu \cdot J \cdot R_m$	$(\Pi)_0 = \Pi_{crit}$	$(\Pi_f)_0 = \Pi_{crit}$	$(\Pi_i)_n = 0$	$(\Pi)_n = Ptm - \mu \cdot J \cdot (R_m + (R_{di})_n)$	$(\Pi)_n = \Pi_{crit}$	$(\Pi_f)_n = \Pi_{crit}$

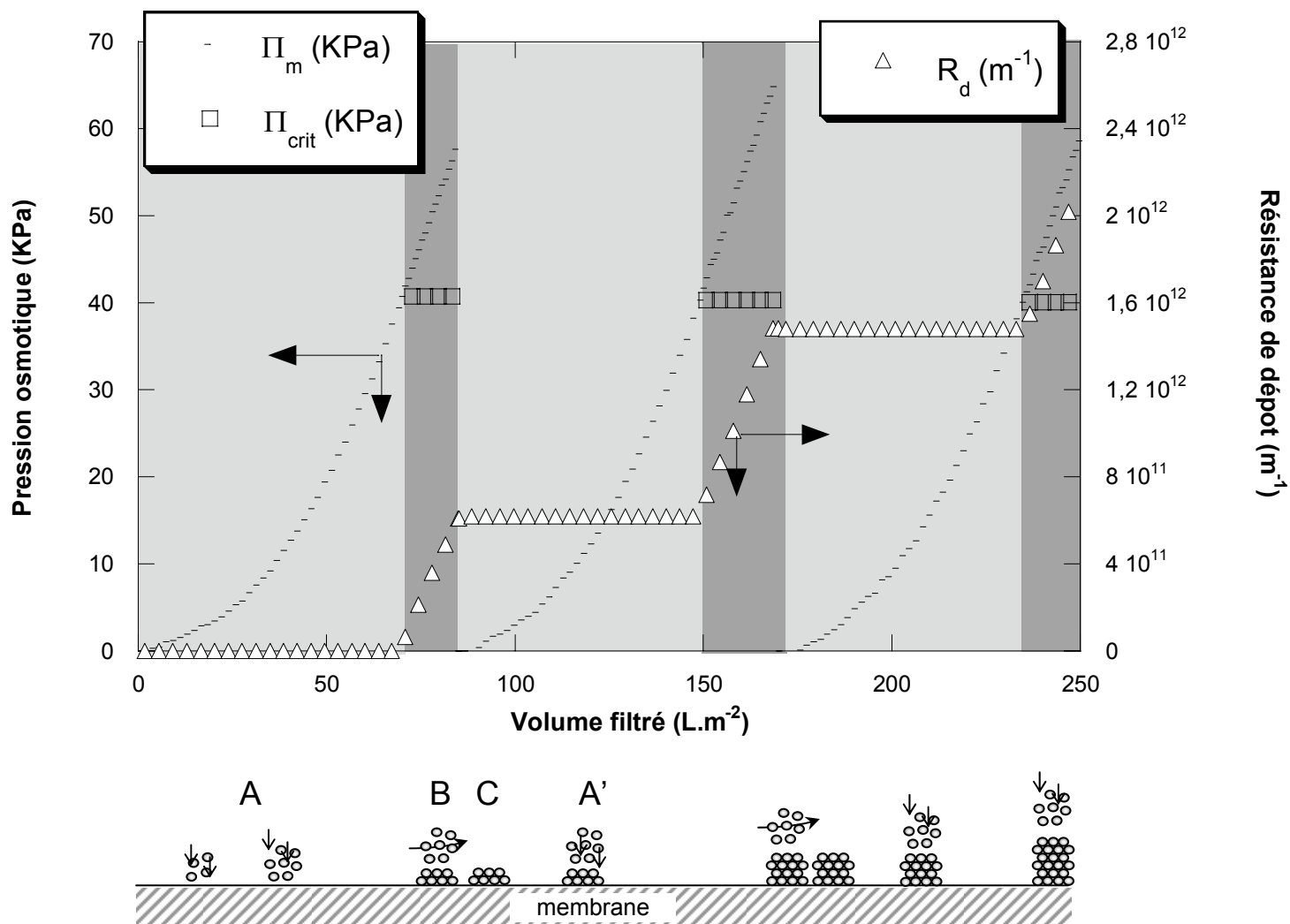


Figure III-15 : Dissociation des contributions en terme de pression osmotique et de résistance de dépôt – filtration de latex

$$J=110 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2} - V_f=84 \text{ L.m}^{-2}.$$

II.4.4 - Pression osmotique critique, volume filtré critique et cinétique de filtration.

Il a été observé expérimentalement dans les sections précédentes que si le VFC dépend des conditions opératoires – en l’occurrence du flux de filtration – il n’en est pas de même de la pression osmotique critique qui est apparue comme étant caractéristique de la suspension. Il est donc permis d’envisager, à partir du moment où ce paramètre est connu pour une suspension donnée, la détermination des volumes filtrés menant à un colmatage irréversible à partir de filtrations continues, *i.e.* sans actions hydrauliques de quelque ordre que ce soit : les données brutes de filtration, à savoir l’évolution de pression transmembranaire au cours du temps (ou du volume filtré), permettent à partir de la loi modifiée de Darcy (éq. [III-2]) d’évaluer la pression osmotique à la membrane Π_m tout au long de l’opération. Les résultats obtenus pour des flux allant de 50 à 140 L.h⁻¹.m⁻² pour des suspensions de latex et de bentonite sont présentés Figure III-16 a) et b) respectivement.

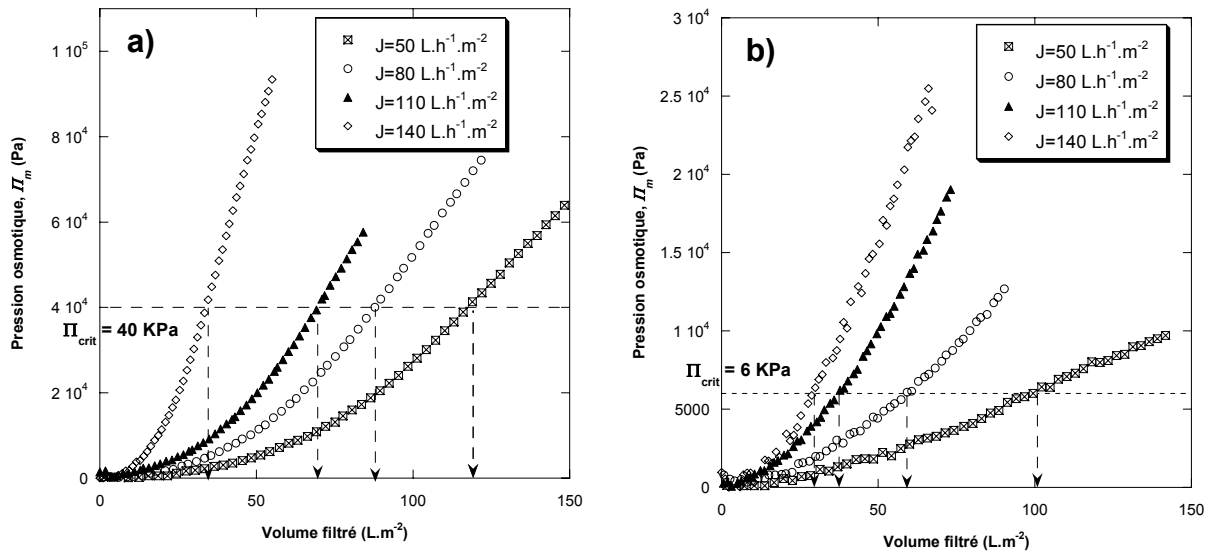


Figure III-16 : VFC et pression osmotique critique

a) suspension de Latex - b) suspension de bentonite

En considérant les valeurs de pressions osmotiques critiques obtenues à partir des expériences alternant filtrations et rinçages (cf. Tableau III-6 et Tableau III-7), à savoir 40 KPa pour la suspension de particules de latex et 6 KPa pour la suspension de particules de bentonite, on peut déterminer le volume filtré critique correspondant à chacun des flux comme cela est représenté en pointillé sur la Figure III-16.

L’ensemble des volumes filtrés critiques ainsi obtenus est synthétisé dans le Tableau III-9.

Tableau III-9 : VFC (en L.m⁻²) déterminés à partir de filtrations continues et de la pression osmotique critique ($\Pi_{crit} = 40$ KPa pour le Latex et $\Pi_{crit} = 6$ KPa pour la bentonite)

Flux (L.h ⁻¹ .m ⁻²)	Suspensions ($I = 10^{-3}$ M)	
	Latex	bentonite
50	117	98
80	88	59
110	69	37
140	34	32

En relation avec la notion de résistance spécifique, il apparaît alors intéressant de voir à quelle partie de la courbe d'évolution de résistance totale de colmatage correspond ce volume critique. En effet, il est courant de considérer qu'une évolution linéaire de la résistance au transfert est synonyme de formation et de croissance d'un dépôt. Sur la Figure III-17, il semble qu'au-delà du VFC (lignes verticales en pointillés) la résistance varie de façon linéaire avec le volume filtré. Cependant, cette portion linéaire apparaît ici avant le VFC et ce, indépendamment du flux comme de la suspension filtrée. Il n'est donc pas possible de déterminer le volume conduisant à un colmatage irréversible à partir du seul critère de linéarité des courbes d'évolution de la résistance en fonction du volume filtré. Ainsi, une filtration continue doit impérativement être associée à une pression osmotique critique pour déterminer le VFC.

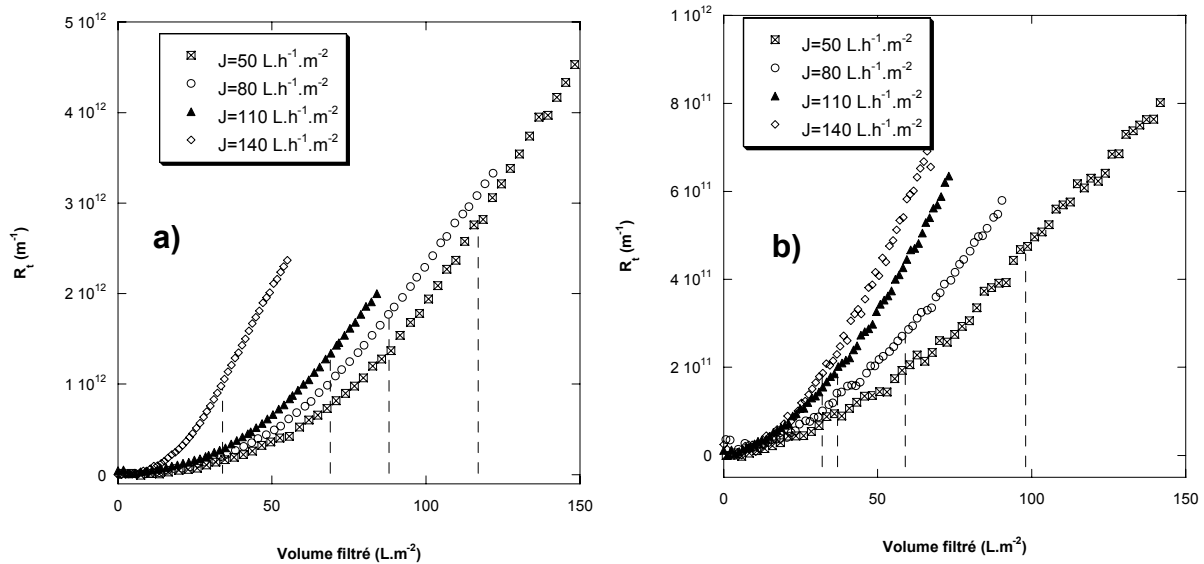


Figure III-17 : Positionnement de l'irréversibilité par rapport à la résistance totale de colmatage.

$$Lp_0 = 255 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1} @ 20^\circ\text{C} - R_m = 1,41 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$$

a) suspension de latex - b) suspension de bentonite

II.4.5 - Discussion

Il s'agit ici de présenter et discuter les conséquences envisageables du volume filtré critique et de sa pression osmotique associée à divers niveaux : comment interpréter les données de filtration ? Comment caractériser la stabilité d'une suspension en regard de son comportement en filtration ? Quels premiers éléments peut-on en tirer pour opérer des filtrations frontales dans des conditions optimales ?

Pression osmotique critique et retard au colmatage

La détermination de Π_{crit} peut être envisagée comme une nouvelle méthode de caractérisation du colmatage complémentaire du classique « fouling index ». En effet, alors que le fouling index est caractéristique d'une résistance hydraulique de dépôt – donc relatif à l'intensité du colmatage – le Volume Filtré Critique et la pression osmotique qui lui est associée sont eux représentatifs d'un retard au colmatage durant lequel la résistance au transfert est réversible ; il s'agit alors d'un indicateur de la capacité du système membrane / suspension à résister à la formation d'un colmatage irréversible.

Cette analyse pourrait être étendue aux expériences de filtration de boues réalisées dans des bio-réacteurs à membranes immergées [Cho et Fane 2002²⁰, Ognier *et al.* 2004⁷²] au cours desquelles un temps critique de filtration est observé.

Pression osmotique critique et stabilité

Les résultats présentés dans la section précédente (§ II.3 -) mettent en évidence que le volume filtré critique dépend de la suspension considérée. Il en découle des valeurs de pressions osmotiques critiques, utilisées pour décorrélérer les contributions réversibles et irréversibles, différentes : 6 KPa pour la suspension de bentonite et 40 KPa pour celle de latex.

Ces résultats peuvent être expliqués par les théories impliquant des interactions de surface dans les phénomènes de transport [Bacchin *et al.* 2002b⁸] ; en effet, les potentiels zêta, -41 et -71 mV pour les suspensions de bentonite et de latex respectivement, indiquent, en première approximation, que la suspension d'argile est moins stable que celle de latex. Les charges importantes présentes sur les particules de latex sont responsables d'interactions répulsives importantes ; la force nécessaire pour agréger de façon irréversible les particules de latex est alors importante et correspond à une pression osmotique d'autant plus élevée.

Conséquences sur la conduite des opérations

La détermination des conditions critiques en filtration frontale amène d'importantes informations sur la façon de conduire des opérations dans les meilleures conditions : il a été démontré que pour un système suspension / membrane une zone de fonctionnement dans laquelle il est possible d'éviter le colmatage irréversible existe. Cette zone est définie selon la paire de conditions opératoires flux de perméation et volume filtré par cycle comme présenté Figure III-18.

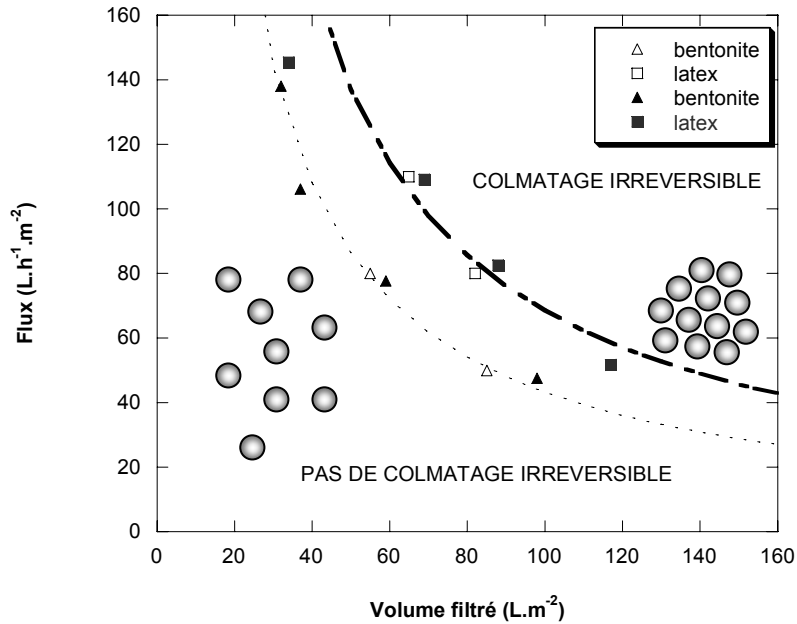


Figure III-18 : "Abaque" pour la détermination des zones d'irréversibilité – (Δ) et (□) : détermination à partir de cycles filtration / rinçage ; (▲) et (■) détermination à partir de filtres continus et de II_{crit}

Cette figure présente, en fonction des conditions opératoires, l'état de la suspension à proximité de la membrane : au-dessous des courbes, le colmatage est réversible et la mise en œuvre de rinçages avec des fréquences adaptées doit permettre de maintenir la perméabilité de la membrane. Au-delà, un colmatage irréversible apparaît et implique d'opérer des rétrolavages pour stabiliser les caractéristiques de la membrane.

Il est important de noter que l'augmentation de flux entraîne une diminution du volume filtré critique ; ainsi, si l'on est amené à fonctionner avec des flux élevés, pour limiter l'encombrement ou l'investissement par exemple, la fréquence des actions hydrauliques doit être adaptée en conséquence pour éviter la formation de dépôts irréversibles. Le juste compromis entre limitation du colmatage et pertes en eau, basé sur ces conditions critiques, sera discuté plus amplement au cours du CHAPITRE V.II -.

Il est évident que l'avancée dans la complexité des suspensions filtrées, en terme de distribution de taille entre autres, amène des difficultés : la limite entre conditions propices et colmatage irréversible peut être diffuse et une « zone » de transition plus adéquate qu'une ligne franche de séparation.

La distribution de composés et/ou de perméabilité de la membrane peut conduire à une distribution de volume filtré critique : le dépôt formé est alors constitué d'une catégorie spécifique de particules ou bien apparaît préférentiellement à certains endroits de la membrane.

II.5 - Conclusions

Le but de cette section a été d'identifier les conditions opératoires menant à l'apparition d'un colmatage irréversible lors d'opérations de filtration frontale.

Ainsi un protocole a été proposé pour la détermination de conditions critiques : il s'agit d'alterner des périodes de filtration de volumes filtrés croissants et de rinçage, et d'observer la résistance au transfert persistant après cette action hydraulique. Cette procédure permet de caractériser l'apparition d'un colmatage irréversible à l'aide du Volume Filtré Critique défini comme étant le volume au-delà duquel un dépôt adhésif se forme.

Ce protocole a été validé par l'étude expérimentale de suspensions colloïdales modèles. Les résultats obtenus font apparaître que le *VFC* est d'autant plus faible que le flux de perméation est grand ; de plus, ce paramètre semble lié aux propriétés de la suspension et plus spécifiquement à sa stabilité. Ainsi, la détermination en filtration d'une pression osmotique critique a conduit à une valeur dépendant uniquement de la suspension filtrée à savoir : 40 KPa pour les particules de latex et 6 KPa pour celles de bentonite.

Ces expériences préliminaires font de plus apparaître qu'un choix adapté de conditions opératoires (ici flux / volume filtré) permet d'éviter l'apparition d'un colmatage irréversible. Des rinçages – réalisés au moment opportun – pourraient alors être envisagés comme une alternative aux rétrolavages pour éviter l'accumulation irréversible de matière.

CHAPITRE IV. Simulation du colmatage : mise en évidence théorique du volume filtré critique

Les procédés d'ultrafiltration trouvent leur principale limitation dans l'accumulation de matière dans ou sur la membrane. Dans le cas des filtrations de colloïdes présentées au chapitre précédent qui excluent des phénomènes de colmatage interne, la limitation est souvent interprétée par la polarisation de concentration qui permet de décrire l'accumulation de petits composés et par la formation de dépôt entraînant une résistance additionnelle supplémentaire qui traduit le comportement des particules. Cependant, lors de la filtration de suspensions colloïdales, le dépôt résulte directement de la polarisation et les deux phénomènes doivent donc être pris en compte lors des modélisations. Cette considération a d'ailleurs été à la base de la description et de l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus en filtration de suspensions modèles (CHAPITRE III.II.3 -).

Un modèle a été développé [Espinasse 2003²⁷] pour décrire le comportement de la matière colloïdale concentrée – en se basant sur des travaux antérieurs [Jonsson et Jonsson 1996⁴⁹, Petsev *et al.* 1993⁷³] - puis utilisé dans un premier temps pour simuler une filtration tangentielle, donc en régime stationnaire [Bacchin *et al.* 2002b⁸, Espinasse 2003²⁷] et dans un second temps pour simuler une filtration frontale à pression constante [Bacchin *et al.* 2002a⁷] en considérant une succession d'états stationnaires.

La première étape va donc consister ici à établir les équations traduisant l'équilibre des bilans matière adaptées aux cas des filtrations frontales à flux constant en considérant un régime transitoire. Cette simulation sera comparée avec une simulation pseudo-stationnaire. Les résultats de simulation transitoire des phases de filtration et de rinçage seront présentés et l'effet des conditions opératoires analysé. Pour finir, ces résultats de simulation seront discutés par comparaison avec les résultats expérimentaux précédemment obtenus en filtration de suspension de latex.

I - Démarche et Objectifs

Le nœud subsistant à l'heure actuelle en ce qui concerne la maîtrise et l'anticipation du colmatage réside, comme nous l'avons souligné tout au long de cette thèse, dans la caractérisation adéquate du couple fluide / procédé mis en oeuvre. Or, il est indiscutable que les caractérisations analytiques que l'on peut faire sur une suspension d'alimentation ne permettent pas réellement d'anticiper la cinétique d'accumulation de matière dans la mesure où le comportement d'une suspension colloïdale va être fortement modifié avec la concentration du milieu.

La démarche proposée ici consiste à utiliser une caractérisation du fluide dans toute la gamme de concentration via une propriété d'équilibre accessible expérimentalement, la pression osmotique $\Pi(\phi)$, pour déterminer la cinétique d'accumulation de la matière et les conséquences qui y sont associées lors d'une opération menée en mode frontal et à flux constant (Figure IV-1).

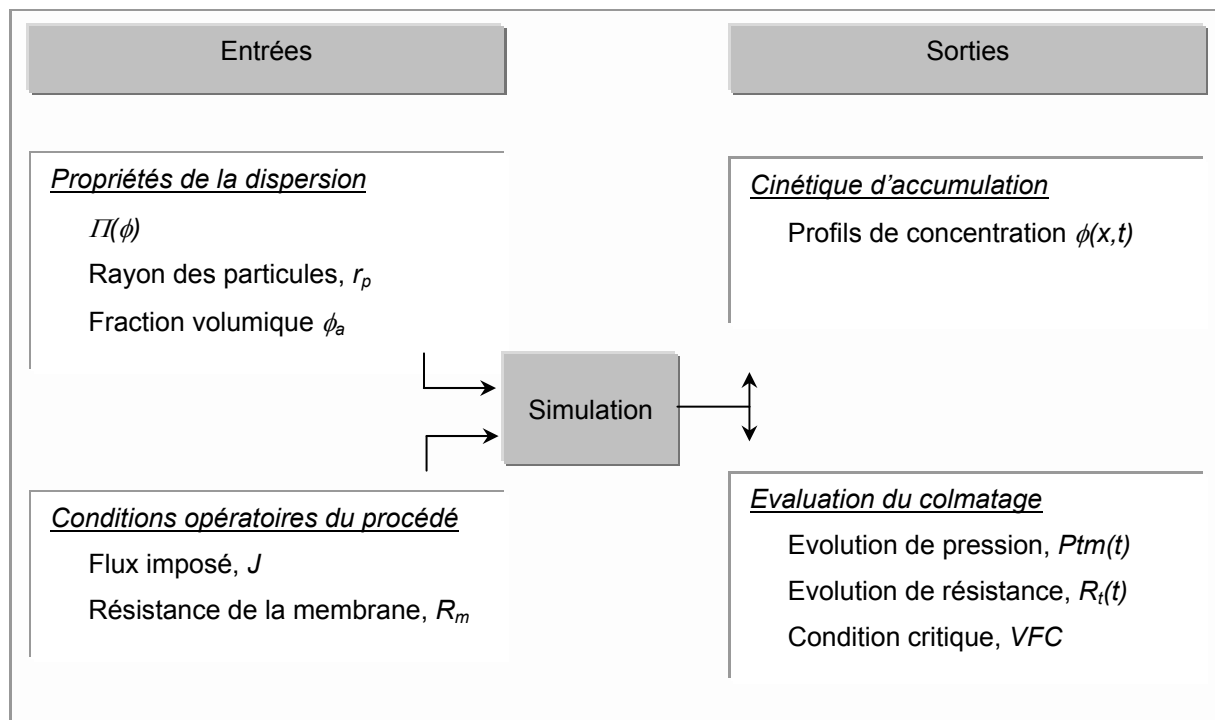


Figure IV-1 : Schéma de principe de la simulation du colmatage

Les données alors nécessaires à l'évaluation du transfert de matière lors de la filtration sont de deux ordres : d'une part, celles relatives à la suspension étudiée et d'autre part, celles se rapportant au procédé en lui-même. La simulation permet alors d'obtenir les profils de concentration desquels seront déduits les évolutions de pression transmembranaire et le volume (VFC) correspondant à la formation d'un dépôt.

Les éventuelles limites d'une telle approche seront soulignées et analysées par comparaison avec les résultats expérimentaux.

II - Description des modèles et des simulations

La simulation du transfert de matière nécessite une bonne description des propriétés de la suspension dans toute la gamme de concentration mise en jeu lors d'une opération de filtration à savoir, depuis la suspension d'alimentation – très diluée – jusqu'à la formation de dépôt correspondant à une concentration très élevée. C'est pourquoi la première partie de cette section s'attache à présenter le modèle utilisé pour décrire l'évolution des propriétés d'une suspension colloïdale (il s'agira en l'occurrence ici des particules de latex utilisées dans l'approche expérimentale (CHAPITRE II.III.1 -), en fonction de la concentration en particules ou plus précisément de leur fraction volumique. La seconde partie s'attachera alors à écrire les bilans en filtration frontale, c'est-à-dire dans un régime transitoire.

II.1 - Principe de la description

La complexité de la description des propriétés des suspensions colloïdales réside dans leur différence de comportement selon la concentration du milieu. Une description qualitative a été proposée [Bacchin *et al.* 2002a⁷] de façon à distinguer les différentes phases et transitions associées au cours d'opérations de concentration et/ou de déstabilisation.

Ainsi, pour une suspension diluée, le mouvement est principalement contrôlé par la diffusion Brownienne, *i.e.* l'agitation thermique. Lorsque la concentration augmente, les forces répulsives conduisent à la formation d'un réseau de particules qui contribue à l'augmentation de la diffusion - soit aussi de la pression osmotique - avec la fraction volumique. Lorsque la barrière de potentiel des interactions répulsives est franchie, à savoir pour une concentration ou une fraction volumique critique ϕ_{crit} , il résulte une phase solide dans laquelle les particules interagissent et entrent en contact. Cette transition correspond à un maximum de pression osmotique dans la phase dispersée Π_{crit} et à une diffusivité nulle.

Deux paramètres apparaissent alors pertinents pour décrire de façon continue ces deux phases : la pression osmotique $\Pi(\phi)$, qui permet de décrire les propriétés du milieu à l'équilibre – elle est d'ailleurs parfois présentée comme l'équation d'état de la suspension [Cabane et Hénon 2003¹⁷] - et la diffusion, $D(\phi)$, relative au transfert de la phase dispersée : c'est cette diffusion qui s'opposera à l'accumulation de matière naturellement induite par le flux de filtration. Dans le cas d'une opération d'ultrafiltration, on s'intéressera particulièrement à la transition entre la phase dispersée (stabilisée par les répulsions) et la phase condensée (dépôt), cette transition étant directement corrélée à une irréversibilité de l'accumulation de matière ayant des conséquences sur la façon de conduire le procédé.

La présentation des modèles utilisés pour décrire et quantifier l'évolution de ces deux paramètres avec la fraction volumique du solide dans le cas de la suspension de particules de latex utilisée dans une partie de l'approche expérimentale fait l'objet des paragraphes suivants.

II.2 - Modélisation des propriétés de la suspension

II.2.1 - Pression osmotique

La pression osmotique colloïdale peut être déterminée en additionnant les contributions entropique, électrostatique et attractive des interactions. Cependant, la comparaison de la pression osmotique calculée à partir de modèles plus ou moins compliqués (Wigner Seitz [Bowen et Jenner 1995¹⁶] ou Poisson Boltzmann Réseau [Bonnet-Gonnet 1993¹³]) avec des déterminations expérimentales - par sacs de dialyse - a mis en évidence un écart significatif soulignant la difficulté à déterminer le paramètre macroscopique qu'est la pression osmotique avec précision à partir de données telles que la taille, la charge des particules ou encore la force ionique du milieu [Bonnet-Gonnet *et al.* 1994¹⁴, Espinasse 2003²⁷]; c'est pourquoi le choix s'est porté sur un lissage des valeurs expérimentales obtenues lors de l'étude précitée de 2003 (□ sur la Figure IV-2). L'expression de la pression osmotique doit être dérivable analytiquement de façon à pouvoir déterminer le coefficient de diffusion (cf. § II.2.2 -) et présenter un maximum correspondant au couple Π_{crit} / ϕ_{crit} [Jonsson et Jonsson 1996⁴⁹] où rappelons-le ϕ_{crit} correspond à la concentration conduisant à la déstabilisation des particules et donc à la formation d'une phase condensée. Par la suite, on notera de façon générale Π la « pression de solide » pour désigner à la fois la pression osmotique de la suspension en phase dispersée et la pression de compression du solide le cas échéant (les conséquences sur la description d'une opération de filtration seront explicitées ultérieurement § II.3.1 -).

Pour le lissage des résultats expérimentaux, tout en conservant une description continue, on distinguera la phase dispersée de la phase condensée de façon à prendre en compte la compressibilité du dépôt.

$$- \phi < \phi_{crit}$$

La relation utilisée dans ce travail pour décrire l'évolution de pression osmotique avec la fraction volumique en deçà de sa valeur critique est de la forme suivante :

$$\Pi = e \left(\frac{1}{\frac{1}{a \cdot \phi + b} + \frac{1}{c \cdot \phi + d} + \frac{1}{e \cdot \phi + f}} \right) \quad [IV-1]$$

et sa fonction dérivée associée :

$$\frac{d\Pi}{d\phi} = \Pi(\phi) \cdot \frac{\left(\frac{a}{[a \cdot \phi + b]^2} + \frac{c}{[c \cdot \phi + d]^2} + \frac{e}{[e \cdot \phi + f]^2} \right)}{\left(\frac{1}{a \cdot \phi + b} + \frac{1}{c \cdot \phi + d} + \frac{1}{e \cdot \phi + f} \right)^2} \quad [IV-2]$$

$$- \phi > \phi_{crit}$$

au-delà de la fraction volumique critique, la pression osmotique est exprimée par l'équation [IV-3] basée sur une loi puissance [Eberl *et al.* 1995²⁶] qui conduit à une limite infinie pour un empilement compact à savoir $\phi_{cp} = 0,74$ tout en assurant la continuité avec la fonction [IV-1] et avec sa dérivée première (éq. [IV-2]).

$$\Pi = \Pi_{crit} \cdot \left(\left[\frac{\phi_{cp} - \phi_{crit}}{\phi_{cp} - \phi} \right]^m - m \cdot \frac{\phi - \phi_{crit}}{\phi_{cp} - \phi_{crit}} \right) \quad [IV-3]$$

et sa fonction dérivée associée :

$$\frac{d\Pi}{d\phi} = \Pi_{crit} \cdot \left(\frac{m}{\phi_{cp} - \phi} \cdot \left[\frac{\phi_{cp} - \phi_{crit}}{\phi_{cp} - \phi} \right]^m - \frac{m}{\phi_{cp} - \phi_{crit}} \right) \quad [IV-4]$$

où m traduit la compressibilité de la phase condensée : une valeur élevée de m traduira une faible compressibilité, à savoir que la pression de solide augmentera rapidement avec la fraction volumique.

Les paramètres a , b , c , d , e , f et m sont déterminés de façon à lisser au mieux les résultats expérimentaux et sont récapitulés dans le Tableau IV-1.

**Tableau IV-1 : Paramètres utilisés pour lisser les valeurs expérimentales [Espinasse 2003²⁷]
Particules de latex – 10⁻³ M KCl**

Paramètre du lissage	Valeur
a	11,8
b	2,9
c	-4,7 10 ²
d	-2,1 10 ³
e	-44,6 10 ³
f	26,3 10 ³
m	5,7

La Figure IV-2 présente la courbe d'évolution de pression osmotique avec la fraction volumique obtenue expérimentalement ainsi que le lissage qui en est fait avec les équations [IV-1] et [IV-3] et les paramètres du Tableau IV-1 ; l'agrégation des particules intervient pour une fraction volumique ϕ_{crit} de 0,5765, ce qui correspond à une pression osmotique Π_{crit} de 14160 Pa (nota : ces valeurs sont déterminées par solveur de façon à remplir les conditions de dérivée nulle). Cette valeur sera discutée ultérieurement en regard des résultats obtenus sur les expériences de filtration (CHAPITRE III.II -).

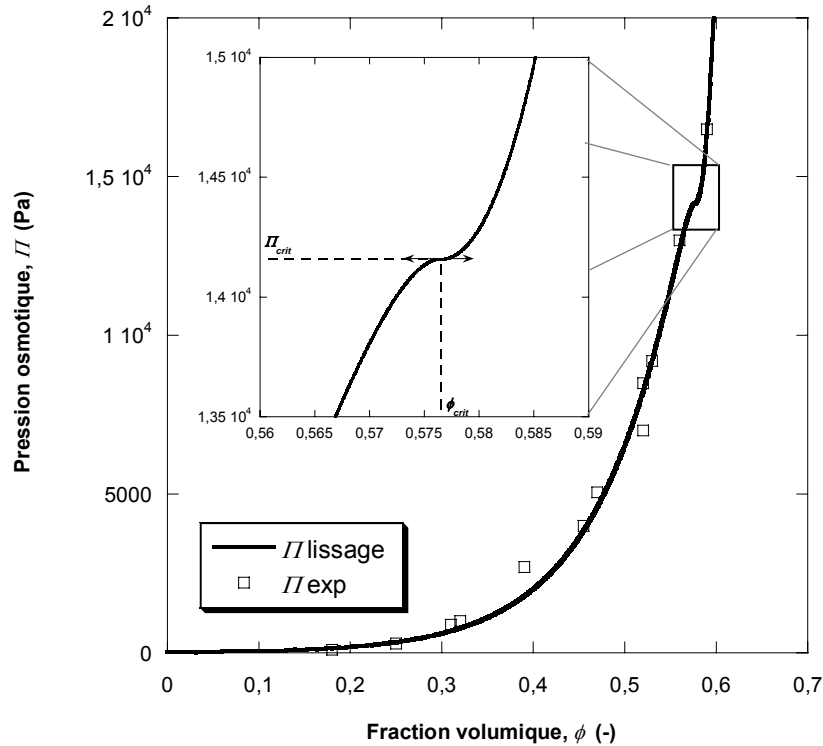


Figure IV-2 : Evolution de la pression osmotique en fonction de la fraction volumique – (□) pression osmotique expérimentale (latex $I=10^{-3}$ M) ; (—) lissage par éq. [IV-1] et [IV-3]

Cette évolution de la pression de solide avec la fraction volumique va avoir d'importantes conséquences sur l'accumulation de matière via la diffusion ; ce paramètre fait l'objet de la section suivante.

II.2.2 - Diffusion

Nous avons vu (CHAPITRE I.III.2 -) que les modèles du film et du gel, souvent utilisés pour décrire les variations de concentration à la membrane liées à la convection et par là même au flux, considèrent que la diffusion est indépendante de la concentration. L'approche que nous utilisons ici est basée sur l'approche d'Einstein de la diffusion permettant la prise en compte de l'évolution du coefficient de diffusion avec la fraction volumique et par là même avec la pression osmotique exercée par la suspension [Van den Broeck *et al.* 1981⁸⁹] : la diffusion collective est proportionnelle à la dérivée de la pression osmotique par la fraction volumique comme proposé dans l'équation [IV-5].

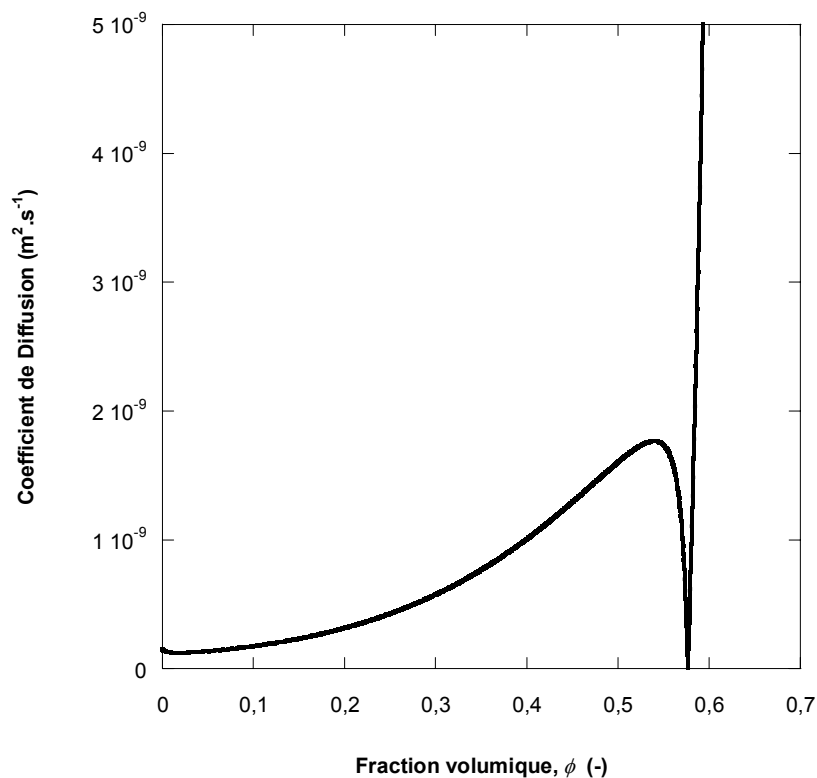
$$D(\phi) = \frac{1}{6 \cdot \pi \cdot \mu_s \cdot r_p \cdot H(\phi)} \cdot V_p \cdot \frac{d\Pi}{d\phi} \quad [IV-5]$$

où V_p et r_p sont respectivement le volume et le rayon des particules et $H(\phi)$ est la fonction de Happel définie par l'équation [IV-6] qui vise à prendre en compte la présence de particules entourant celle considérée :

$$H(\phi) = \frac{6 + 4 \cdot \phi^{5/3}}{6 - 9 \cdot \phi^{1/3} + 9 \cdot \phi^{5/3} - 6 \cdot \phi^2} = \frac{1}{K(\phi)} \quad [\text{IV-6}]$$

$K(\phi)$ est le coefficient hydrodynamique ou coefficient de sédimentation qui représente le rapport de la vitesse de sédimentation de la suspension à une fraction volumique donnée sur la vitesse de sédimentation dans un milieu dilué.

L'évolution du coefficient de diffusion obtenue à l'aide des équations [IV-5] et [IV-6] correspondant à la courbe $I=f(\phi)$ présentée précédemment est reportée sur la Figure IV-3 pour un diamètre moyen de particules de 120 nm.



**Figure IV-3 : Evolution du coefficient de diffusion en fonction de la fraction volumique –
Particules de latex $I=10^{-3}$ M**

Cette courbe peut se décomposer en plusieurs zones caractéristiques du comportement d'une suspension colloïdale : en milieu très dilué, le coefficient de diffusion est quasiment constant puis augmente rapidement avec la concentration en particules du fait des interactions répulsives et passe par un maximum, ici à $2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; puis quand l'attraction entre particules devient importante, la pression osmotique augmente moins vite avec la fraction volumique ce qui conduit à une diminution du coefficient de diffusion. La transition de phase conduit alors à une diffusion nulle synonyme d'irréversibilité : le dépôt ne peut pas naturellement retourner en solution par simple diffusion. Au-delà de la fraction volumique critique, ce coefficient de diffusion peut être assimilé au terme de « diffusivité

de dépôt » introduit [Sherwood et Meeten 1997⁸⁵] pour décrire la façon dont se comprime un dépôt. Ce coefficient de diffusion va tendre vers l'infini pour un empilement compact. Sur la Figure IV-3 l'augmentation très rapide du coefficient de diffusion pour des fractions volumiques élevées traduit un dépôt peu compressible.

Les particules de latex ne peuvent être considérées comme parfaitement mono-disperses (le diamètre moyen est de 120 nm mais 90 % des particules se répartissent entre 65 et 160 nm). Il est donc intéressant d'analyser la sensibilité du calcul de la diffusion à la taille des particules. Pour une même courbe d'évolution de la pression osmotique avec la fraction volumique (cf. Figure IV-2), la diffusion augmente avec le carré du rayon des particules comme représenté sur la Figure IV-4 pour différentes tailles représentatives de la suspension.

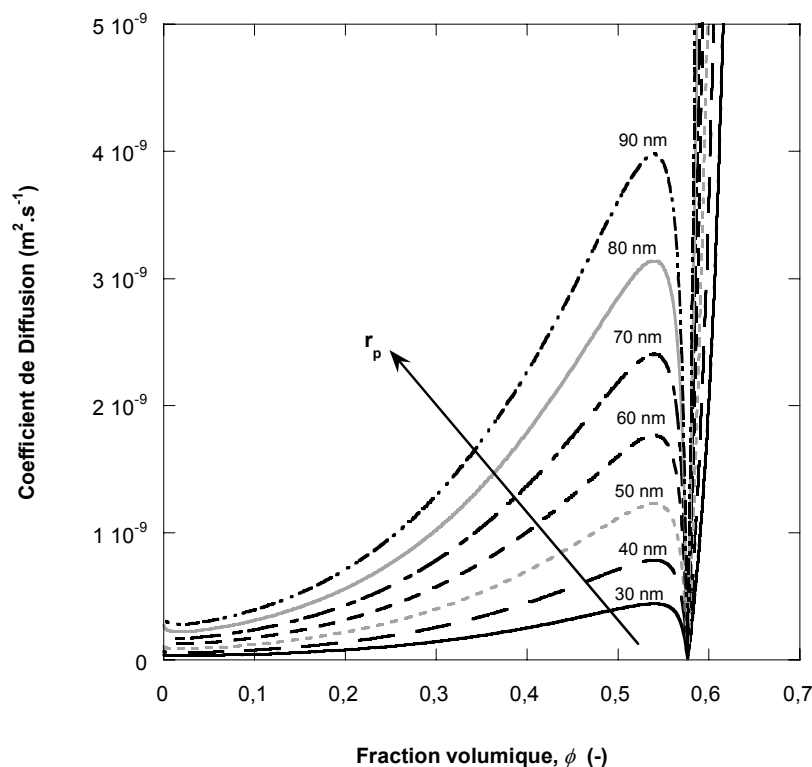


Figure IV-4 : Influence de la taille des particules sur le coefficient de diffusion

On peut noter que cette évolution est différente de celle donnée par la loi de Stokes-Einstein où une augmentation de la diffusion intervient lorsque la taille diminue. Cette différence provient du fait que nous déterminons la diffusion à partir de l'évolution expérimentale de la pression osmotique avec la fraction volumique. La taille apparaît alors (dans l'équation [IV-5]) au dénominateur pour quantifier la force de friction s'exerçant à la surface des particules (comme dans la loi de Stokes-Einstein) mais aussi au numérateur pour quantifier le nombre de particules via leur volume.

Au vu de ces résultats, il s'agira d'être particulièrement vigilant en ce qui concerne la sensibilité globale du modèle à la taille des particules ; l'impact sur la simulation dynamique de la filtration sera

détaillé dans la section III.3 - puis discuté lors de la confrontation avec les résultats expérimentaux (§ IV.1 -).

Les propriétés permettant de décrire le comportement de la suspension de particules de latex étant désormais évaluées sur toute la gamme de concentration, reste à savoir quelles en seront les conséquences sur une opération de filtration frontale menée à flux constant.

II.3 - Simulation de filtration frontale

II.3.1 - Description

Transfert de matière

La simulation devra permettre de traduire le transfert de matière tant dans une phase dispersée qu'en présence d'un solide. Or, dans une phase dispersée, le transfert se traduit par un équilibre de phénomènes de transport par perméation et par diffusion alors que dans une phase condensée (dépôt) les forces de traînées engendrées par la perméation s'équilibrent avec la résistance de compression du réseau de particules.

Dans une **phase dispersée**, lorsque l'on considère l'état d'équilibre, la somme du flux diffusif (gradient de concentration) et du flux convectif (flux de perméation) est nulle :

$$J \cdot \phi - D(\phi) \cdot \frac{d\phi}{dx} = 0 \quad [IV-7]$$

En exprimant le coefficient de diffusion par la relation de Stokes-Einstein, on peut obtenir l'équation régissant le profil de concentration dans la couche de polarisation (terme de gauche) à partir de la pression osmotique et de la mobilité des particules (terme de droite) :

$$\phi \cdot dx = \frac{1}{6 \cdot \pi \cdot \mu_s \cdot r_p} \cdot V_p \cdot \frac{K(\phi)}{J} \cdot d\Pi \quad [IV-8]$$

Dans un **dépôt**, le flux de perméation est exprimé en fonction du gradient de pression par la loi de Darcy :

$$J = - \frac{k(\phi)}{\mu_s} \cdot \frac{dp}{dx} \quad [IV-9]$$

En considérant l'équilibre entre les forces de traînée et la perte de charge dans le dépôt, comme proposé par Zick et Homsy [Zick et Homsy 1982⁹⁷], on peut relier la perméabilité $k(\phi)$ dans le dépôt au coefficient de sédimentation $K(\phi)$ (défini par l'éq. [IV-6]) :

$$k(\phi) = \frac{2 \cdot r_p^2}{9} \cdot \frac{K(\phi)}{\phi} \quad [IV-10]$$

En combinant les équations [IV-9] et [IV-10] et en considérant que, dans le dépôt, la somme de la pression, p , et de la pression de solide, Π , est constante (cette hypothèse est classiquement effectuée [Sherwood 1997⁸⁴] pour décrire les phénomènes de compression dans un dépôt), on peut là aussi exprimer le profil de concentration dans le dépôt :

$$\phi \cdot dx = \frac{2 \cdot r_p^2}{9 \cdot \mu_s} \cdot \frac{K(\phi)}{J} \cdot d\Pi \quad [IV-11]$$

En considérant des particules sphériques, les équations obtenues pour décrire le transfert dans la couche de polarisation (éq. [IV-8]) et dans le dépôt (éq. [IV-11]) sont tout à fait similaires ; une seule et même équation est adaptée pour la description des phénomènes de transfert de masse de la phase dispersée au dépôt où Π aura valeur de pression osmotique et de pression de compression respectivement.

Filtration

Lors d'une filtration, phase dispersée et phase condensée sont susceptibles d'être en présence en même temps selon l'axe normal à la membrane (Figure IV-5).

L'hypothèse considérant que la somme de la pression statique de liquide et de la pression de compression du solide est constante dans une phase condensée (à la base de la représentation sur la Figure IV-5) conduit à écrire:

$$p_i + \Pi_i = p_m + \Pi_m \quad [IV-12]$$

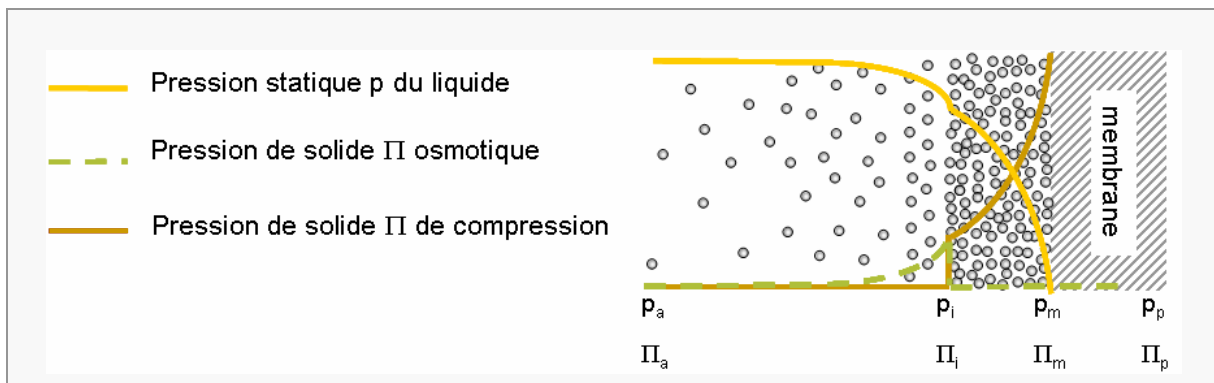


Figure IV-5 : Evolution des pressions dans la couche polarisée, le dépôt et la membrane.
a : alimentation ; i : interface dépôt / suspension ; m : membrane ; p : perméat

En considérant que la pression osmotique à l'interface, Π_i , correspond au maximum de pression osmotique atteignable en phase dispersée, Π_{crit} , lorsqu'une phase condensée se forme on peut exprimer la pression osmotique à la membrane en fonction de la perte de charge dans un dépôt et donc de la résistance de dépôt R_d :

$$\Pi_m = \Pi_{crit} + (p_i - p_m) = \Pi_{crit} + J \cdot \mu_s \cdot R_d \quad [IV-13]$$

La loi modifiée de Darcy présentée au CHAPITRE I et classiquement employée pour relier le flux de perméation à la pression osmotique à la membrane dans le cas où la rétention est totale, peut alors

être utilisée pour décrire la filtration à travers les phases dispersée et condensée en série sur la membrane :

$$J = \frac{P_{tm} - \Pi_m}{\mu_s \cdot R_m} \quad [IV-14]$$

où le terme de pression osmotique à la membrane, Π_m , correspond à la pression osmotique en phase dispersée lorsque la fraction volumique est inférieure à la valeur critique et à la pression de compression en présence de dépôt.

L'équation précédente permet alors de déterminer l'évolution de pression transmembranaire au cours du temps où, selon la valeur de la fraction volumique à la membrane ϕ_m , on rencontrera deux configurations possibles :

- la fraction volumique, ϕ_m , est inférieure à la fraction critique, ϕ_{crit} : toute la matière accumulée est sous forme polarisée et l'équation [IV-15] permet de traduire l'évolution de pression.

$$P_{tm}(t) = J \cdot \mu_s \cdot R_m + \Pi(\phi_m) \quad [IV-15]$$

- la fraction volumique, ϕ_m , est supérieure à la fraction critique, ϕ_{crit} : un dépôt croît à la surface de la membrane alors que la contribution en terme de pression osmotique reste constante et égale à sa valeur critique $\Pi(\phi_{crit})$. L'évolution de pression est alors liée au flux et à la croissance du dépôt par l'équation [IV-16] :

$$P_{tm}(t) = J \cdot \mu_s \cdot R_m + \Pi(\phi_m) = J \cdot \mu_s \cdot (R_m + R_d) + \Pi(\phi_{crit}) \quad [IV-16]$$

où la résistance de dépôt R_d est relative à la pression de solide dans la couche condensée (éq. [IV-13]).

L'établissement des bilans de matière est désormais nécessaire pour évaluer l'influence de ce modèle sur la dynamique de filtration, c'est-à-dire l'évolution de la fraction volumique et donc, de la pression osmotique au cours de l'opération.

II.3.2 - Simulation transitoire

Le bilan de matière couplant classiquement convection et diffusion est établi dans la direction radiale de la fibre creuse de façon à déterminer le profil de concentration dans l'épaisseur de la couche polarisée. Le bilan est écrit en coordonnées rectilignes dans la mesure où l'épaisseur de la couche polarisée est sensiblement plus faible que le diamètre de la fibre.

Ce bilan intègre, de plus, l'hypothèse d'une membrane retenant intégralement les particules présentes dans la suspension d'alimentation.

L'équation de continuité de la matière en l'absence de terme source s'écrit :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = -\frac{dN}{dx} \quad [IV-17]$$

Le flux de matière N correspond à la différence entre les particules arrivant par convection et celles repartant par diffusion (dont le coefficient est fonction de la fraction volumique selon eq. [IV-5]) :

$$N = -J \cdot \phi - D(\phi) \cdot \frac{d\phi}{dx} \quad [IV-18]$$

En couplant les équations [IV-17] et [IV-18] on obtient une équation différentielle permettant de déterminer l'évolution de fraction volumique au cours du temps et selon la distance à la membrane dans la couche polarisée :

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \underbrace{-J \cdot \frac{d\phi}{dx}}_{\text{convection}} + \underbrace{\frac{d\left(D(\phi) \cdot \frac{d\phi}{dx}\right)}{dx}}_{\text{diffusion}} \quad [IV-19]$$

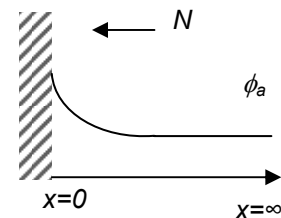
Cette équation ne peut être résolue qu'à l'aide d'outil numérique adapté, en l'occurrence ici la fonction Pdepe de Matlab (qui permet de résoudre des équations aux dérivés partielles). Les conditions limites adaptées au fonctionnement en mode frontal sont introduites, à savoir :

Le flux de matière est nul à la paroi (rétention totale de la matière) :

- à $x=0$, $N=0$

La concentration est celle de l'alimentation à une distance infinie de la membrane :

- à $x=\infty$, $\phi=\phi_a$



La condition initiale correspond à une concentration d'alimentation homogène sur tout l'espace :

- à $t=0$, $\phi=\phi_a \forall x$

II.3.3 - Simulation pseudo-stationnaire

Une autre approche pour décrire une filtration frontale est de considérer une succession d'états stationnaires ; cette approche a déjà été utilisée dans le cas d'une filtration frontale menée à pression constante [Bacchin *et al.* 2002a⁷]. Il s'agit alors d'écrire le bilan de matière présenté équation [IV-18] dans lequel le flux de matière est nul (état stationnaire), ce qui conduit, en considérant toujours une rétention totale, à écrire l'équilibre entre diffusion et convection :

$$-J \cdot \phi - D(\phi) \cdot \frac{d\phi}{dx} = 0 \quad [IV-20]$$

En exprimant le coefficient de diffusion (équation [IV-5]) dans l'équation précédente, on trouve :

$$-J \cdot \phi \cdot dx - \frac{V_p}{6 \cdot \pi \cdot \mu_s \cdot r_p \cdot H(\phi)} \cdot d\Pi = 0 \quad [IV-21]$$

Si cette expression est intégrée sur l'épaisseur de la couche polarisée, c'est-à-dire de $x=0$ à $x=\delta$ pour le premier terme et de la pression osmotique d'alimentation, Π_a , à la pression osmotique à la membrane, Π_m , pour le deuxième terme, il vient :

$$J \cdot \int_{\delta}^0 \phi \cdot dx - \int_{\Pi_a}^{\Pi_m} \frac{2 \cdot r_p^2}{9 \cdot \mu_s \cdot H(\phi)} \cdot d\Pi = 0 \quad [IV-22]$$

soit en considérant que le volume accumulé est le produit du volume filtré par la fraction volumique de l'alimentation, il est possible d'écrire :

$$J \cdot \phi_a \cdot Vf - \frac{2 \cdot r_p^2}{9 \cdot \mu_s} \cdot \int_{\Pi_a}^{\Pi_m} \frac{1}{H(\phi)} \cdot d\Pi = 0 \quad [IV-23]$$

où le volume filtré Vf introduit ici la notion de temps via le flux de filtration puisque à flux constant $Vf=J \cdot t$. Pour une fraction volumique donnée (supérieure à ϕ_a) il est possible de calculer l'intégrale du second terme et ainsi de déterminer le volume filtré correspondant. Le calcul de la pression osmotique (ég. [IV-1] et [IV-3]) correspondant à cette fraction volumique permet alors de calculer la pression transmembranaire (ég. [IV-14]) pour ces conditions.

Un changement de borne dans l'équation [IV-23] permet aussi d'accéder à l'évolution de volume de solide accumulé dans les deux phases considérées, à savoir dans la couche polarisée (Vs_{cp}) et dans le dépôt (Vs_d) au cours de la filtration :

$$Vs_{cp} = \frac{2 \cdot r_p^2}{9 \cdot \mu_s \cdot J} \cdot \int_{\Pi_a}^{\Pi} \frac{1}{H(\phi)} \cdot d\Pi \quad [IV-24]$$

$$Vs_d = \frac{2 \cdot r_p^2}{9 \cdot \mu_s \cdot J} \cdot \int_{\Pi_{crit}}^{\Pi} \frac{1}{H(\phi)} \cdot d\Pi \quad [IV-25]$$

Les équations permettant de décrire le transfert de matière – et ses conséquences - étant désormais établies, la section suivante s'attache à présenter les résultats obtenus via la simulation ainsi que l'effet des principaux paramètres opératoires.

III - Simulation du transfert de matière

III.1 - Comparaison transitoire / pseudo stationnaire

Les données utilisées lors des simulations sont synthétisées dans le Tableau IV-2. Il est à noter que la force ionique du milieu n'est pas nécessaire au calcul ; il est toutefois important de la préciser dans la mesure où la courbe $\Pi(\phi)$ utilisée a été déterminée pour ces conditions spécifiques et qu'une modification du milieu entraînerait une évolution différente de la pression osmotique avec la fraction volumique et donc la cinétique d'accumulation de matière s'en trouverait modifiée.

Tableau IV-2 : Données utilisées dans le modèle

Particules		Matière agrégée		Milieu	
Rayon part. (m)	$r_p=6 \cdot 10^{-8}$	Fract. vol. emp. comp.	$\phi_{cp}=0,74$	Force ionique (M)	$I=10^{-3}$
$\Pi(\phi)$	[IV-1] et [IV-3]	Compressibilité	$m=5,66$	Viscosité (cPo)	$\mu_s = \mu_a = 10^{-3}$
				Fract. Vol. (-)	$\phi_a=1,4431 \cdot 10^{-4}$

Les résultats obtenus à l'aide des simulations réalisées en transitoire (§ II.3.2 -) ou en considérant une succession d'états stationnaires (§ II.3.3 -) n'ont pas permis de faire état d'une différence quant aux profils de concentration obtenus et à l'évolution transitoire de la pression. Ainsi, les résultats de simulation présentés dans les sections à venir sont issus de la simulation pseudo-stationnaire – plus facile à mettre en œuvre - exception faite des simulations des phases de rinçages qui seront réalisées à l'aide de la simulation en transitoire (cf. § III.4 -) car nécessitant des initialisations spécifiques.

III.2 - Résultats de simulation

Les simulations réalisées en utilisant les données du Tableau IV-2 permettent de décrire l'évolution du profil de concentration au cours de la filtration ; un exemple est présenté sur la Figure IV-6 pour un flux de $110 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

Comme attendu, dans la mesure où il n'y a pas de cisaillement dans le cas d'une filtration frontale, contrairement aux filtrations tangentielles, on observe d'une part, une augmentation continue de la fraction volumique à la membrane et d'autre part, une augmentation de l'épaisseur de la couche dans laquelle se développe le gradient de concentration avec le temps.

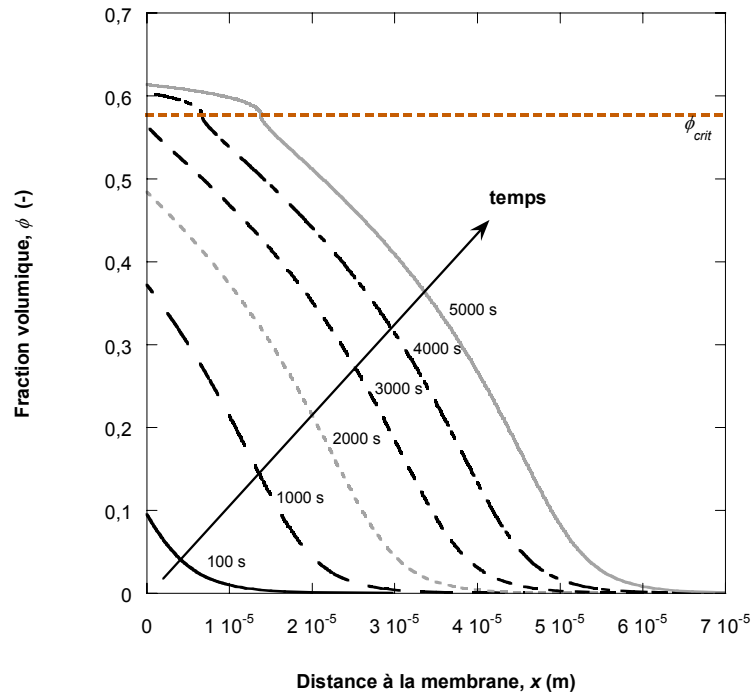


Figure IV-6 : Evolution du profil de concentration au cours du temps – $J=110 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$

Au bout d'un temps situé entre 3000 et 4000 s, la fraction volumique à la membrane dépasse la valeur critique (0,5765) conduisant à la formation d'une couche condensée. Au-delà du temps critique, on peut observer la croissance progressive du dépôt dans lequel la fraction volumique à la membrane augmente légèrement du fait de la compression.

Il est possible de déterminer pour un temps de filtration donné les profils de pressions dans l'épaisseur de la couche polarisée comme cela était proposé schématiquement sur la Figure IV-5.

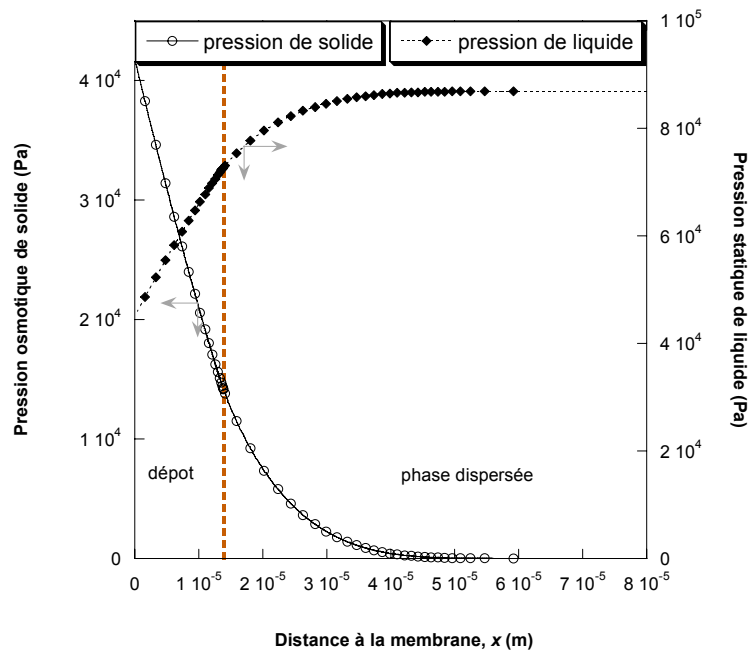


Figure IV-7 : Profils de pression après 5000 secondes de filtration – $J=110 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$

C'est ce qui est réalisé sur la Figure IV-7 pour un flux de $110 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ après 5000 s de filtration. Cette durée de l'opération avait été identifiée sur la Figure IV-6 comme conduisant, à ce flux de filtration, à un dépôt d'épaisseur conséquente, en l'occurrence de l'ordre de $14 \mu\text{m}$ (visualisé en pointillés sur la Figure IV-7) et correspondant donc à environ une centaine de couches de particules. Dans le cas de nos simulations, le dépôt de particules est peu compressible ($m \gg 1$ dans l'équation [IV-3]) ce qui conduit à une variation de pression quasiment linéaire dans le dépôt. La perte de charge occasionnée par ce dépôt est alors de l'ordre de 30 KPa pour une perte de charge globale, *i.e.* la membrane le dépôt et la phase dispersée, d'environ 90 KPa. La pression transmembranaire provient pour 52 % de la membrane, 16 % de la polarisation et 32 % du dépôt.

Cela nous conduit à tracer sur la Figure IV-8 l'évolution de la résistance additionnelle (à celle engendrée par la membrane) en fonction du temps (ou du volume filtré) ; cette résistance au transfert, R_t , est directement issue de la pression de solide à la membrane, Π_m , (éq. [IV-13]). On peut noter sur ce type de représentation que l'évolution de la résistance est du même type que celle obtenue expérimentalement pour les particules de latex comme pour celles de bentonite (CHAPITRE III). En effet, on observe une première augmentation progressive non linéaire de la résistance (ici relative à la formation de la couche polarisée) puis une augmentation plutôt linéaire de la résistance lorsqu'un dépôt se forme sur la membrane. Ces similitudes seront discutées dans la section IV.1 -.

La déstabilisation des particules intervenant, d'après les expériences de compression osmotique, pour une pression osmotique de l'ordre de 14160 Pa, il est alors aisé d'identifier le temps – ou le volume filtré – critique qui est pour un flux de $110 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ estimé à 3093 secondes (soit aussi 93 L.m^{-2}).

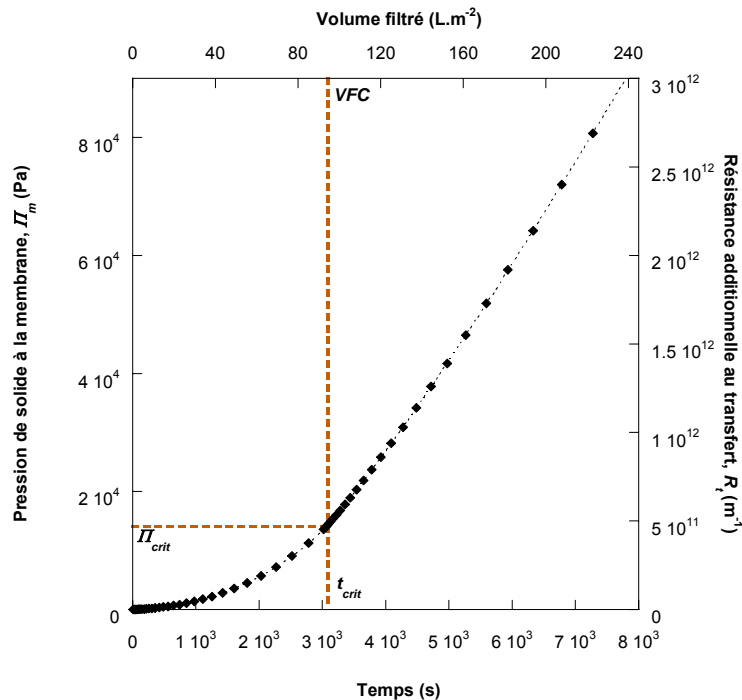


Figure IV-8 : Evolution de la pression de solide à la membrane et de la résistance de colmatage associée au cours du temps – $J=110 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$

Nous avons vu, lors de l'étude expérimentale, l'importance de ce paramètre sur la façon de conduire les opérations de filtration dans la mesure où ce temps – ou ce volume – caractérise les conditions propices à la formation d'un dépôt. Il est ici important de noter que la résistance au transfert, lorsque l'on se situe avant la formation d'un dépôt, est loin d'être négligeable puisqu'elle atteint $5 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-1}$.

La Figure IV-9 présente l'évolution des volumes de solide dans chacune des deux phases (dans la couche polarisée $V_{s_{cp}}$ – éq. [IV-24] - et dans la couche déposée V_{s_d} – éq. [IV-25]) et ce, dans les mêmes conditions que pour les figures précédentes.

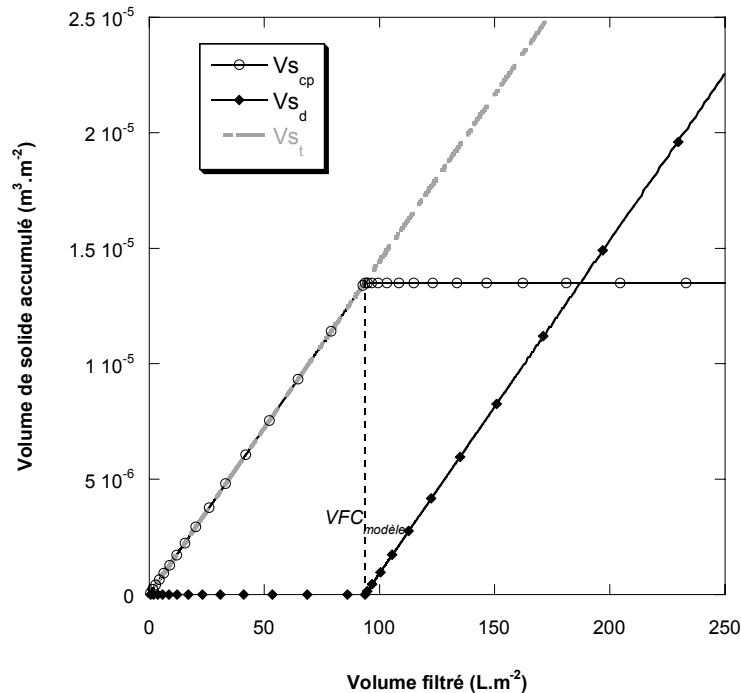


Figure IV-9 : Volume de solide accumulé dans la couche polarisée $V_{s_{cp}}$ et dans le dépôt V_{s_d} selon le volume filtré – $J=110 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$

Elle se décompose en deux parties : dans un premier temps, lorsque la concentration en particules est inférieure à sa valeur critique, le volume s'accumule dans la couche polarisée. Puis, dans un second temps, lorsque la fraction volumique atteint sa valeur critique – qui est ici rappelons-le de 0,5765 –, à savoir après un volume filtré critique de $93 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2}$, le dépôt se forme et croît alors que le volume de particules dans la phase dispersée reste constant.

Il est intéressant de signaler, à ce stade que la masse constituant le dépôt est inférieure à la masse totale accumulée, $V_{s_d} = J \cdot \phi_a \cdot t - VFC \cdot \phi_a$. L'approche de filtration sur gâteau couramment utilisée qui considère que lors d'une filtration frontale, toutes les particules participent à la formation du dépôt (— sur la Figure IV-9) peut donc conduire à surestimer la quantité déposée et par là même entraîner une sous-estimation de la résistance spécifique.

III.3 - Effet des paramètres opératoires

De nombreux paramètres sont susceptibles d'avoir un effet sur la façon dont se déroule l'accumulation de matière : les propriétés physico-chimiques de la suspension par l'intermédiaire de la pression osmotique et de la taille des particules ainsi que les conditions opératoires du procédé comme le flux de perméation et la fraction volumique de l'alimentation.

Cette section s'attache à décrire l'effet du flux de perméation qui, au travers de l'étude expérimentale, a été identifié comme influant directement sur le VFC (CHAPITRE III.II.3.2 -) mais aussi de la taille des particules qui joue un rôle très important sur le coefficient de diffusion et donc, potentiellement, sur la dynamique de la filtration.

Le flux de perméation imposé conditionne la façon dont la matière s'accumule. Ainsi, la Figure IV-10 présente les profils de concentrations obtenus pour des flux allant de 50 à 140 $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ et un même volume filtré de 100 L.m^{-2} .

Cette figure fait clairement apparaître que les conséquences d'une même quantité totale de matière accumulée sont fortement dépendantes du flux de filtration.

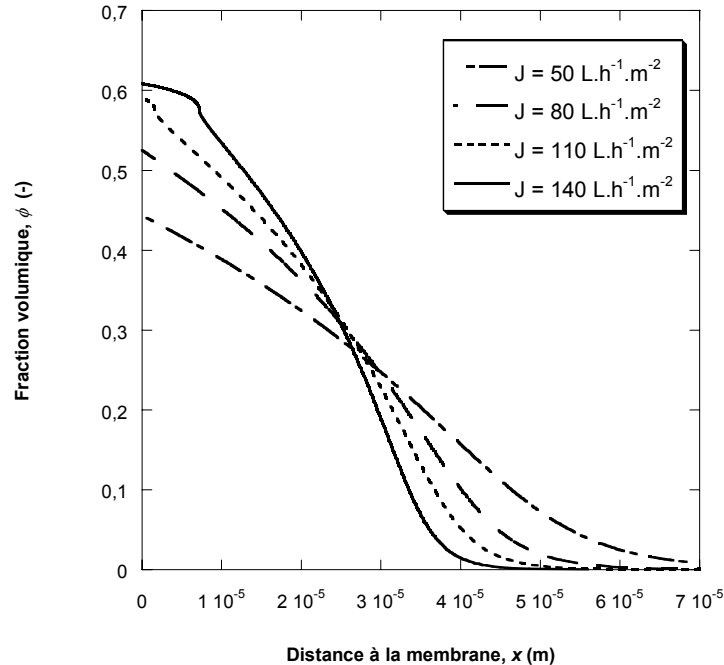


Figure IV-10 : Influence du flux de filtration sur le profil de concentration après filtration de $V_f = 100 \text{ L.m}^{-2}$

Pour un même volume filtré, c'est-à-dire une même quantité de particules de latex amenée à proximité de la membrane, la convection et donc, l'accumulation de matière près de la membrane est d'autant plus importante que le flux est important conduisant à des épaisseurs de couche polarisée d'autant plus faibles que le flux est important. Le flux de perméation comprime la couche polarisée. Ainsi, après 100 L.m^{-2} de suspension filtrée, les flux de $50 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ et $80 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ne conduisent pas à la formation de dépôt, pour $110 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ le dépôt commence juste à se former alors que pour $140 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ la croissance du dépôt est nette et celui-ci atteint $7,2 \mu\text{m}$ d'épaisseur.

En terme de filtration, cela va avoir des conséquences directes sur l'évolution de la pression de solide à la membrane et donc sur l'augmentation de la résistance de colmatage lors de l'opération.

La Figure IV-11 présente l'augmentation de la pression osmotique (a) et de la résistance totale de colmatage associée (b) en fonction du volume de suspension filtré et ce pour les différents flux imposés. Cette représentation, déjà utilisée dans le cadre de l'étude expérimentale permet de souligner l'importance des conditions opératoires sur les conséquences de l'accumulation de matière : un même volume filtré, donc une même quantité de solide amenée à proximité de la membrane, par exemple 100 L.m^{-2} conduira à une résistance au transfert de $2,3 \cdot 10^{11}$ contre $8,0 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-1}$ pour des flux de 50 et $140 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

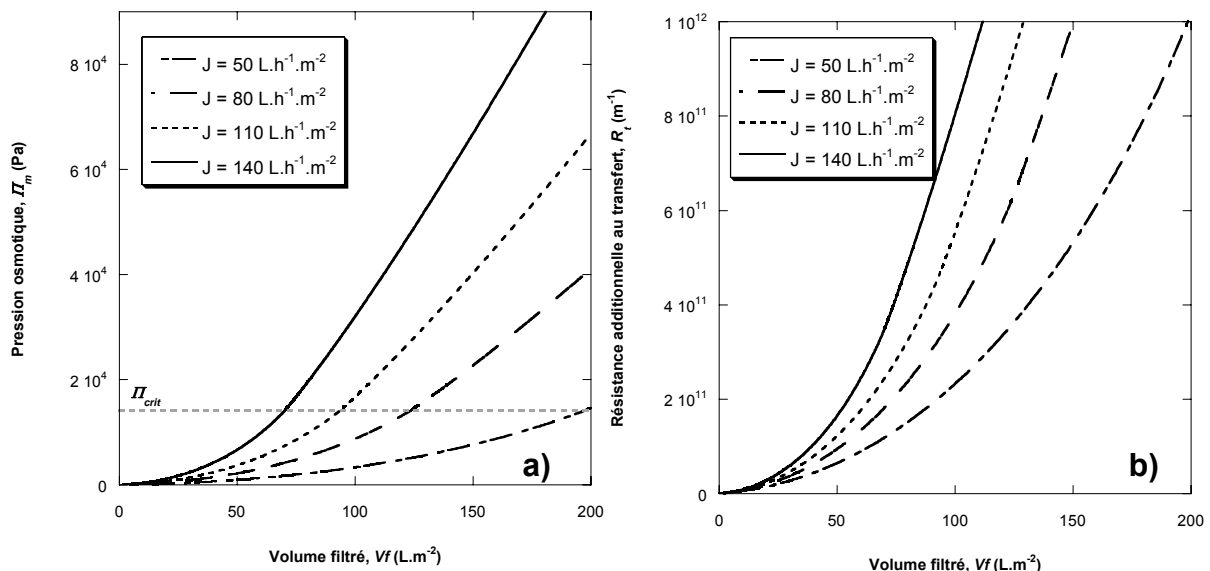


Figure IV-11 : Influence du flux de filtration sur a) la pression osmotique à la membrane b) la résistance de colmatage

Le volume filtré ou bien le volume de solide accumulé (produit du volume filtré et de la fraction volumique de l'alimentation) critique, à partir duquel apparaît un dépôt dépend directement du flux imposé – comme présenté sur la Figure IV-11 a). Ainsi, la Figure IV-12 permet de visualiser l'incidence du flux de filtration sur chacun de ces deux paramètres.

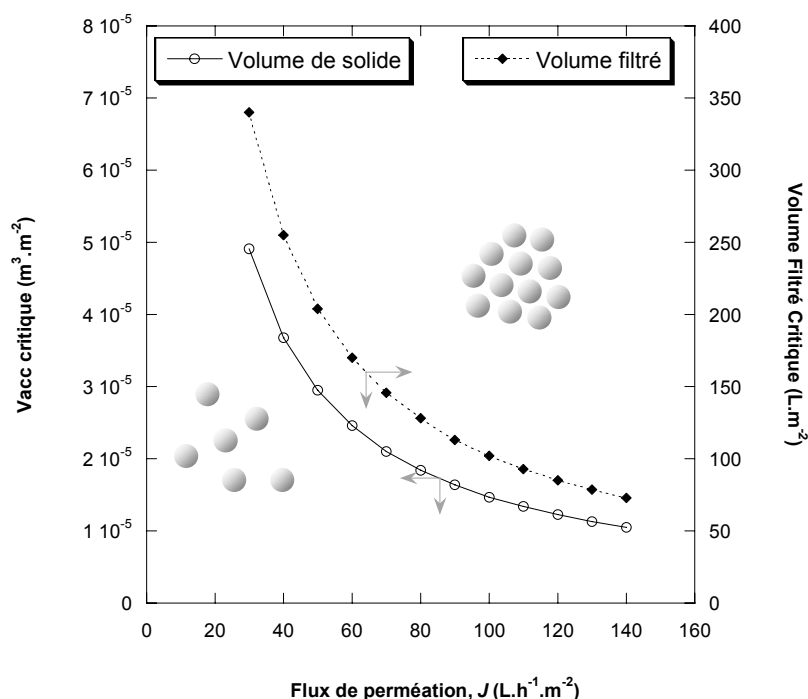


Figure IV-12 : Influence du flux sur le volume filtré et le volume de solide accumulés critiques

Les résultats obtenus par la simulation mettent en évidence que le colmatage de la membrane par dépôt est accentué pour des flux élevés, et plus précisément elle propose une évolution en $1/J$ du volume filtré critique. Le modèle permet d'expliquer au moins qualitativement les variations expérimentales du VFC avec le flux, observées dans le CHAPITRE III. Ce type de variation est en outre du même type que celles mises en évidence par Harmant et Aimar [Harmant et Aimar 1996³⁸] à l'aide d'un modèle basé sur des équilibres de forces prenant en compte les interactions colloïdales sur des accumulations multicouches de particules.

En dessous de ces courbes, le colmatage est attendu comme étant réversible alors qu'au-delà, les forces répulsives sont vaincues et le couple flux / volume filtré correspond alors à des conditions opératoires menant à la formation d'un dépôt par agrégation des particules.

D'autre part, nous avons souligné lors de la description des propriétés de la suspension la grande sensibilité de la diffusion à la taille des particules (§ II.2.2 -). Cet effet de taille prend une importance toute particulière dans le cas d'une suspension non mono-disperse dans la mesure où elle peut être caractérisée par différents diamètres moyens ; il apparaît donc indispensable de quantifier les conséquences sur la simulation sur toute la gamme de tailles.

Ainsi, la Figure IV-13 présente les résistances de colmatage obtenues par la simulation pour des rayons de particules correspondant à cette gamme.

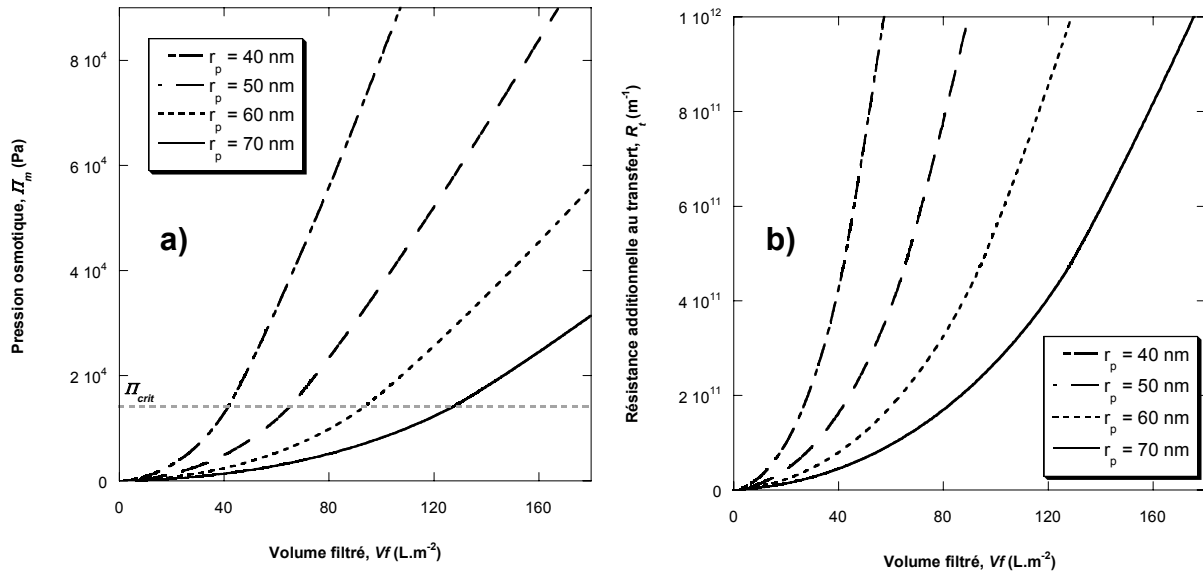


Figure IV-13 : Influence du rayon des particules sur a) la pression osmotique b) la résistance de colmatage – $J=110 \text{ L.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$

Cette figure souligne là encore la très grande sensibilité de la simulation à la taille des particules rentrée dans le modèle descriptif des propriétés de la suspension. Ceci va avoir d'importantes conséquences sur la détermination de l'irréversibilité en terme de conditions opératoires critiques. Ainsi, la Figure IV-14 synthétise les différents couples flux / VFC selon la taille des particules.

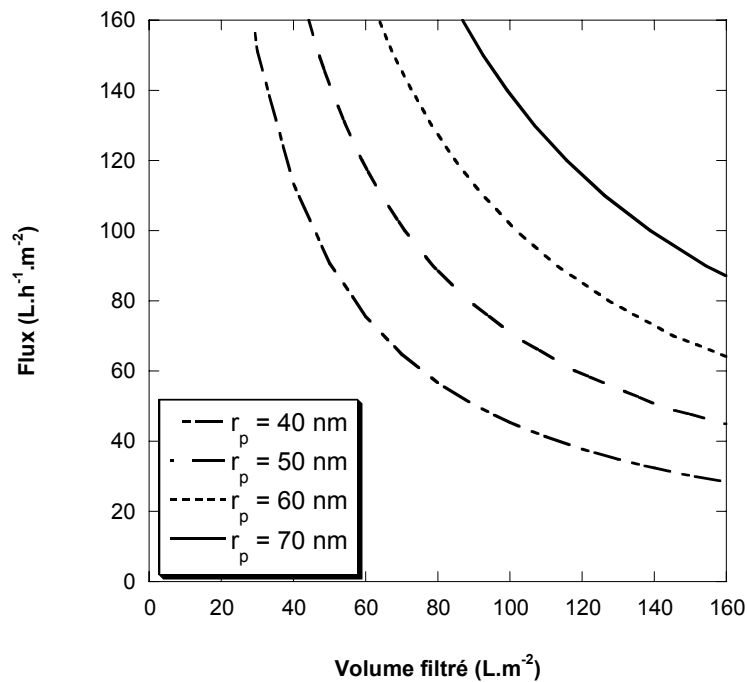


Figure IV-14 : Effet du rayon des particules sur le couple flux / volume filtré critique

Les résultats de simulation montrent une irréversibilité exacerbée pour les tailles de particules les plus petites : pour un flux de $80 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ la déstabilisation intervient après 57 L.m^{-2} pour un rayon de particules de 40 nm et après seulement 127 L.m^{-2} si l'on considère des particules de 60 nm de rayon. Il est important à ce niveau de noter l'influence significative de la taille à la fois pour la description de la dynamique de la filtration et des conditions critiques. Ce point sera discuté lors de la confrontation des simulations avec les expériences (§ IV.4 -).

III.4 -Simulation des phases de rinçages

Des opérations de rinçage après un cycle de filtration ont été mises en œuvre expérimentalement pour mettre en évidence un VFC (CHAPITRE III) mais peuvent également être envisagées d'un point de vue appliqué, pour améliorer l'opération de filtration comme nous l'aborderons au cours du CHAPITRE V. La dynamique de cette phase de rinçage a été simulée afin d'amener des éléments de compréhension qui, à plus long terme, permettraient d'optimiser le procédé en terme de durée ou de vitesse utilisées lors des phases de rinçages.

III.4.1 - Description de la simulation

Les phases de rinçage consistent à faire circuler la solution d'alimentation dans la fibre creuse après une période de filtration (CHAPITRE III.II.2 -). Le débit de circulation est de $5,6 \text{ L.h}^{-1}$ (soit une vitesse de circulation de $0,105 \text{ m.s}^{-1}$) et la durée du rinçage est de 105 secondes. Le rinçage permet alors de déconcentrer la matière accumulée par la phase de filtration précédente. L'évacuation de matière lors des phases de rinçage est décrite par la diffusion des zones concentrées dans la couche limite massique générée par l'écoulement tangentiel. En première approximation, on considèrera une couche limite d'épaisseur uniforme, δ , sur la longueur L du module.

Pour un écoulement laminaire, l'équation de Lévêque permet d'estimer le transfert de matière en fonction de l'hydrodynamique due à l'écoulement tangentiel selon :

$$Sh_{cl} = 1,86 \cdot \left(\text{Re} \cdot Sc \cdot \frac{dh}{L} \right)^{0,33} \quad \text{[IV-26]}$$

avec

$$Sh_{cl} = \frac{dh}{\delta} \quad \text{[IV-27]}$$

et

$$Sc = \frac{\mu_a}{\rho \cdot D} \quad \text{[IV-28]}$$

L'épaisseur de la couche limite, δ , ainsi déterminée n'est qu'indicative en raison des nombreuses hypothèses qu'implique l'utilisation de l'équation de Lévêque (diffusion et viscosité constante).

La phase de rinçage est simulée avec le même code que celui utilisé pour la description de la filtration (les équations de transfert restent identiques) en modifiant les paramètres du calcul :

- le flux de filtration J est égal à zéro,
- une des conditions limites se trouve modifiée : en effet, le rinçage étant réalisé expérimentalement avec la suspension d'alimentation, on considèrera qu'au niveau de la couche limite, la concentration est celle de l'alimentation : à $x=\delta$, $\phi=\phi_a$
- enfin, l'initialisation sera faite non plus en considérant une concentration homogène sur l'axe normal à la membrane mais en intégrant les profils de concentration obtenus lors des simulations de filtration.

III.4.2 - Profils de concentration

De la même façon que pour les filtrations, la simulation permet dans le cas de rinçages d'évaluer les profils de concentration au cours du temps. Il est à noter que hors indication contraire, la taille de particules intégrée dans la simulation est la valeur moyenne, à savoir un rayon de 60 nm.

Ainsi, la Figure IV-15 présente l'évolution du profil de concentration pour un rinçage réalisé à une vitesse de $0,105 \text{ m.s}^{-1}$ (correspondant à la vitesse mise en œuvre expérimentalement – cf. CHAPITRE III) après filtration de 47 L.m^{-2} à un flux de $110 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

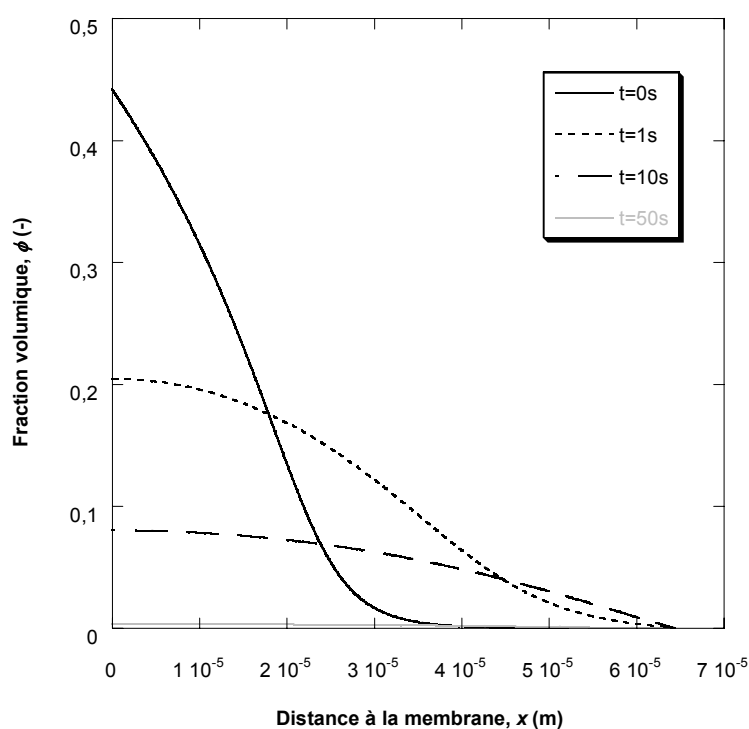


Figure IV-15 : Evolution du profil de concentration au cours d'un rinçage - $v = 0,105 \text{ m.s}^{-1}$
initialisation : $J=110 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ – $V_f= 47 \text{ L.m}^{-2}$ – $r_p=60 \text{ nm}$

Le temps $t=0$ s correspond à l'initialisation. Après seulement 1 seconde, la fraction volumique à la membrane a diminué de plus de moitié alors que le gradient de concentration se développe désormais sur toute l'épaisseur de la couche limite. Après 50 secondes de rinçage, la concentration est faible et pratiquement uniforme sur toute la fibre.

III.4.3 - Cinétique de déconcentration

Le meilleur moyen d'évaluer quantitativement l'efficacité d'un rinçage et donc d'identifier les conditions opératoires conduisant au meilleur résultat reste de déterminer la quantité de matière évacuée de la couche polarisée au cours du temps. La quantité de matière résiduelle (non évacuée) est évaluée en intégrant le profil de concentration selon x et ce pour divers temps de rinçage.

Effet de la vitesse de balayage

La vitesse de balayage est attendue comme ayant une incidence significative sur les résultats dans la mesure où c'est ce paramètre qui contrôle l'épaisseur de la couche limite via la relation [IV-26].

Des simulations ont été réalisées pour des vitesses allant de 0,05 à 0,6 m.s^{-1} (rappelons que la vitesse mise en œuvre expérimentalement était de 0,105 m.s^{-1}); ces conditions opératoires constituent un écoulement laminaire dont les valeurs d'épaisseur de couche limite sont reportées dans le Tableau IV-3. Les conditions d'initialisation correspondent à des filtrations réalisées à un flux de 110 $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ et après un volume filtré de 47 L.m^{-2} .

Tableau IV-3 : Influence de la vitesse de balayage sur l'épaisseur de la couche limite

Vitesse (m.s^{-1})	0,05	0,105	0,3	0,6
Re (-)	47	98	282	565
δ (m)	$8,28 \cdot 10^{-5}$	$6,45 \cdot 10^{-5}$	$4,58 \cdot 10^{-5}$	$3,65 \cdot 10^{-5}$

Les résultats obtenus sont reportés sur la Figure IV-16 a) et b) respectivement en terme de matière résiduelle et de pourcentage d'élimination de la matière.

Ces figures font apparaître dans les tout premiers instants (de l'ordre de la seconde) de la phase de rinçage une masse accumulée constante : l'épaisseur sur laquelle se développe le gradient de concentration croît sans toutefois atteindre l'épaisseur de la couche limite et donc n'entraîne pas l'élimination de la matière par l'écoulement. Lorsque celle-ci est atteinte, le balayage permet l'évacuation progressive de matière, celle-ci étant d'autant plus rapide que la vitesse de circulation est élevée. Pour une durée de 100 secondes, la majeure partie de la matière est éliminée quelle que soit la vitesse de circulation mise en œuvre.

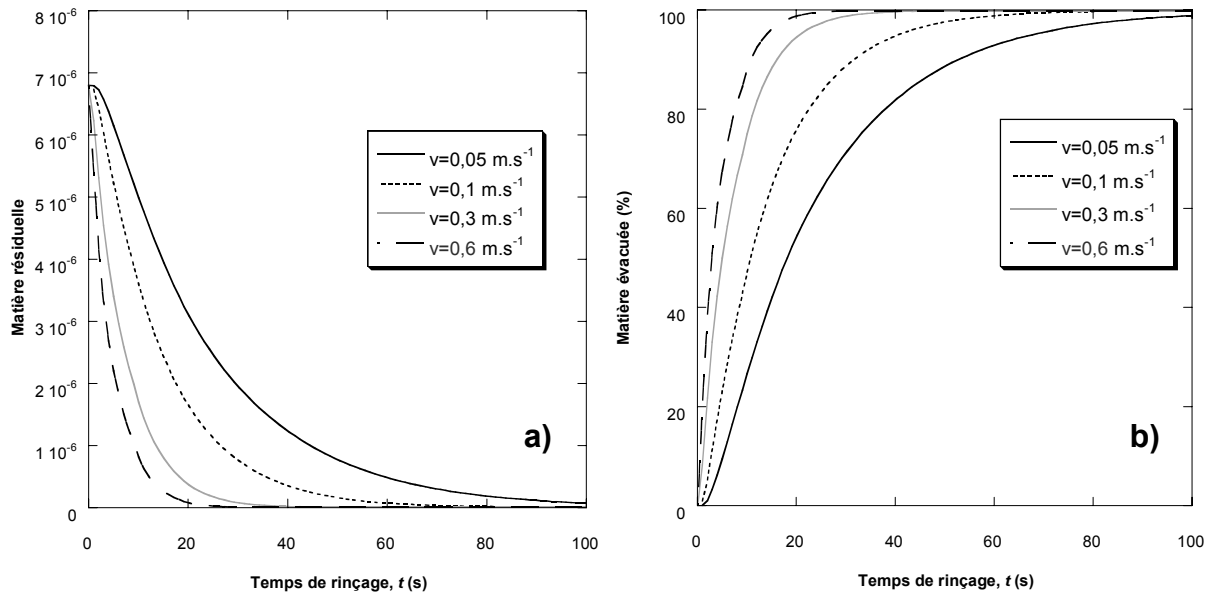


Figure IV-16 : Evaluation de la cinétique de rinçage - initialisation : $J=110 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ – $V_f=47 \text{ L.m}^{-2}$

L'évaluation quantitative de l'opération de rinçage dans son ensemble passe par une détermination du temps et du volume nécessaires à l'opération. Pour ce faire, nous nous sommes fixés arbitrairement l'objectif d'évacuer 99 % de la matière accumulée. La détermination du temps permettant de remplir ce critère est effectuée graphiquement à partir de la Figure IV-16 b) et ce pour l'ensemble des vitesses étudiées. Les résultats obtenus sont synthétisés au sein du Tableau IV-4.

La prise en compte du temps nécessaire pour les rinçages permet de déterminer le flux de production réel :

$$J_{\text{réel}} = \frac{J \cdot t_{\text{filtration}}}{t_{\text{filtration}} + t_{\text{rinçage}}} \quad [\text{IV-29}]$$

Tableau IV-4 : Conditions opératoires nécessaires pour évacuer 99% de la matière accumulée

Vitesse	(m.s^{-1})	0,05	0,105	0,3	0,6
temps	(s)	100	61	29	19
Volume de suspension	(L.m^{-2})	0,98	1,25	1,76	2,3
Flux réel	($\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$)	103,3	105,8	107,9	108,6

Le temps nécessaire diminue lorsque la vitesse de circulation employée augmente ; toutefois, le volume utilisé augmente ce qui à première vue pourrait être un argument pénalisant. Cependant, si l'on prend en compte le temps de rinçage – qui induit un arrêt de la production – pour déterminer le flux de production réel, d'une vitesse élevée résulte une productivité améliorée. Il faut tout de même relativiser ce résultat dans la mesure où cette augmentation reste, dans la gamme opératoire étudiée, inférieure à 5 %.

Effet du profil de concentration initial- Durée de la phase de filtration

Selon la durée de la phase de filtration précédant le rinçage, la quantité de matière accumulée n'est pas la même et le profil de concentration s'en trouve modifié (cf. Figure IV-6).

Les résultats obtenus pour des initialisations réalisées après 47, 70 et 94 L.m⁻² sont présentés Figure IV-17.

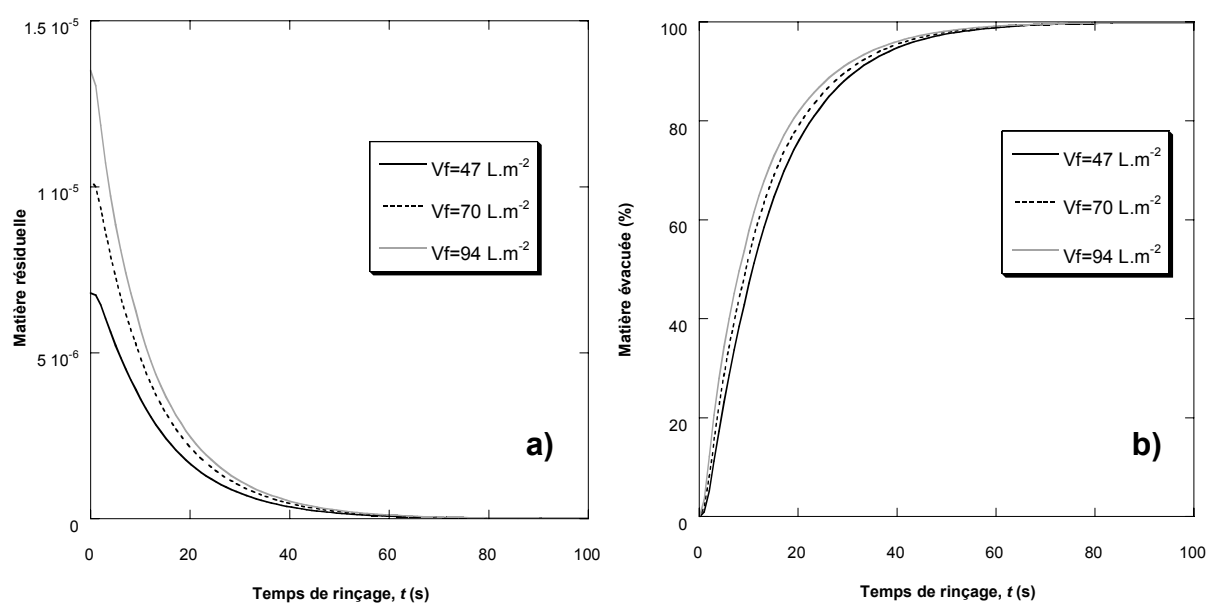


Figure IV-17 : Evaluation de la cinétique de rinçage – effet du profil d'initialisation après divers volumes filtrés– $J=110 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ – $v = 0,105 \text{ m.s}^{-1}$

On peut noter que l'effet de la masse accumulée initiale conduit à une cinétique de déconcentration différente ; cependant ces différences deviennent rapidement insignifiantes. En effet, le gradient de concentration est plus important dans le cas de quantité de matière accumulée importante (94 L.m⁻²), ce qui favorise la déconcentration et réduit ainsi rapidement les écarts initiaux.

- Flux de filtration pour une même quantité de matière amenée à la membrane

Il a été vu précédemment que le flux de filtration a un impact important sur le profil de concentration. Cependant, pour une même quantité de matière accumulée, dans des conditions où il n'y a pas formation de dépôt, la cinétique d'évacuation de la matière est identique.

IV - Discussions

Les modèles et simulations permettant de décrire la cinétique d'accumulation de matière lors d'une filtration frontale ont été présentés. La section suivante a pour but de discuter et de critiquer ces résultats en regard de l'étude expérimentale présentée au CHAPITRE III.

IV.1 - Cinétique de colmatage

Les expériences permettent d'évaluer au cours du temps – et donc du volume filtré – la résistance au transfert occasionnée par le colmatage au sens large du terme (*i.e.* en présence ou non de dépôt) et ce, à partir des données brutes, à savoir la pression transmembranaire. La Figure IV-18 présente cette évolution obtenue pour un flux de filtration de $110 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ expérimentalement (\circ) ainsi que pour des simulations réalisées en intégrant différentes tailles de particules dont l'importance en tant que paramètre des simulations a été détaillée dans la section précédente.

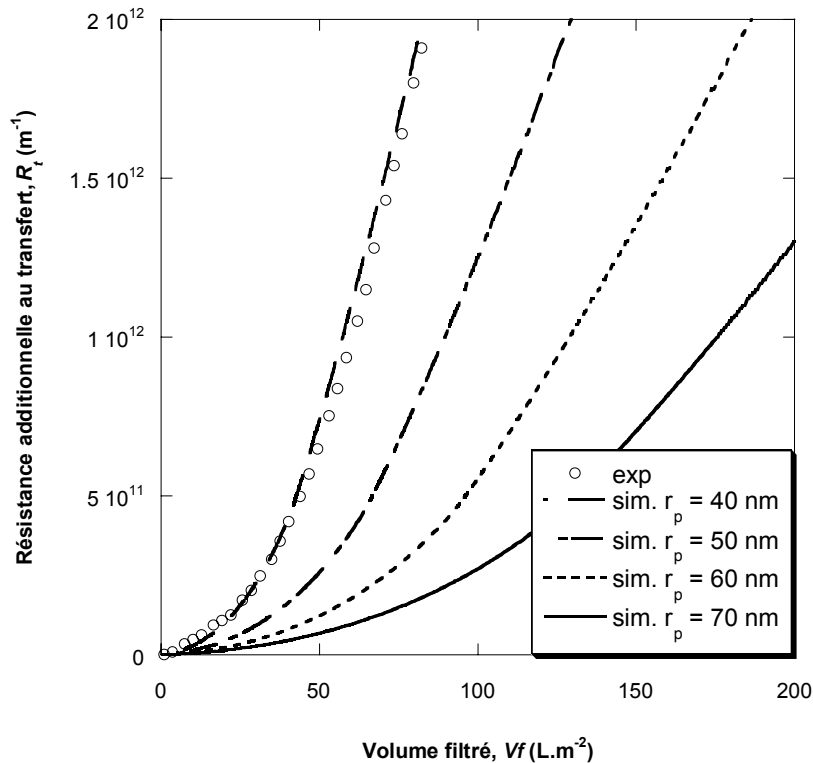


Figure IV-18 : Comparaison avec l'expérience $J=110 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$

En considérant la taille comme un paramètre ajustable des simulations, il apparaît alors qu'un rayon de particules de 40 nm permet de représenter correctement les résultats expérimentaux.

Il est important à ce niveau de revenir à la caractérisation granulométrique de la dispersion pour mettre en regard cette taille qui permet de traduire les résultats expérimentaux et la distribution

granulométrique de la suspension. L'analyse granulométrique de la dispersion peut en effet conduire à la détermination de différents types de diamètre moyen (Tableau IV-5).

Tableau IV-5 : Analyse granulométrique de la suspension de latex ($I=10^{-3}$ m) ; diamètre moyen 118,7 nm

Type d'analyse	Valeur moy.	Largeur
Intensité	124,3	87,8
Volume	97,4	71,9
Nombre	72,5	53,4

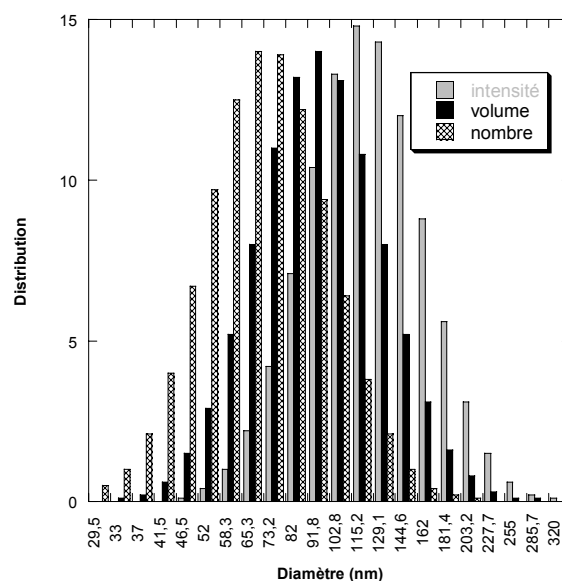


Figure IV-19 : Diverses répartitions granulométriques

Il apparaît clairement une nette différence du diamètre moyen suivant le type de moyenne considéré (en nombre, en volume, en intensité ...). La principale valeur donnée classiquement par l'appareil est de l'ordre de 120 nm et correspond au diamètre moyen de la sphère ayant le même volume. C'est le diamètre moyen donné par le granulomètre laser car il représente le type de diamètre intervenant dans les équations et la physique de la diffusion de la lumière. Il est ainsi le plus répétable pour ce type d'analyse. Il est cependant bien différent de la moyenne en nombre qui s'avère beaucoup moins répétable et plus difficile à déterminer précisément : des écarts importants peuvent être obtenus pour deux analyses granulométriques consécutives.

Dès lors, il est légitime de s'interroger sur le choix adéquat de la taille à intégrer dans le modèle. Habituellement, le choix du type de moyenne à considérer dépend du contexte dans lequel on utilise sa valeur. On peut noter que dans notre cas, la taille intervient principalement dans l'équation [IV-5] (p. 106) comme un volume de particules utilisé pour déduire le nombre de particules à partir de la fraction volumique de la dispersion ainsi que pour prendre en compte les forces de friction s'exerçant à la surface des particules.

Cependant, dans le cas où une détermination précise de la (des) taille(s) caractéristique(s) n'est pas possible (c'est-à-dire pour des suspensions relativement hétérogènes), il est plus prudent de considérer la taille comme un paramètre ajustable des simulations, tout en restant bien entendu dans la gamme déterminée par granulométrie.

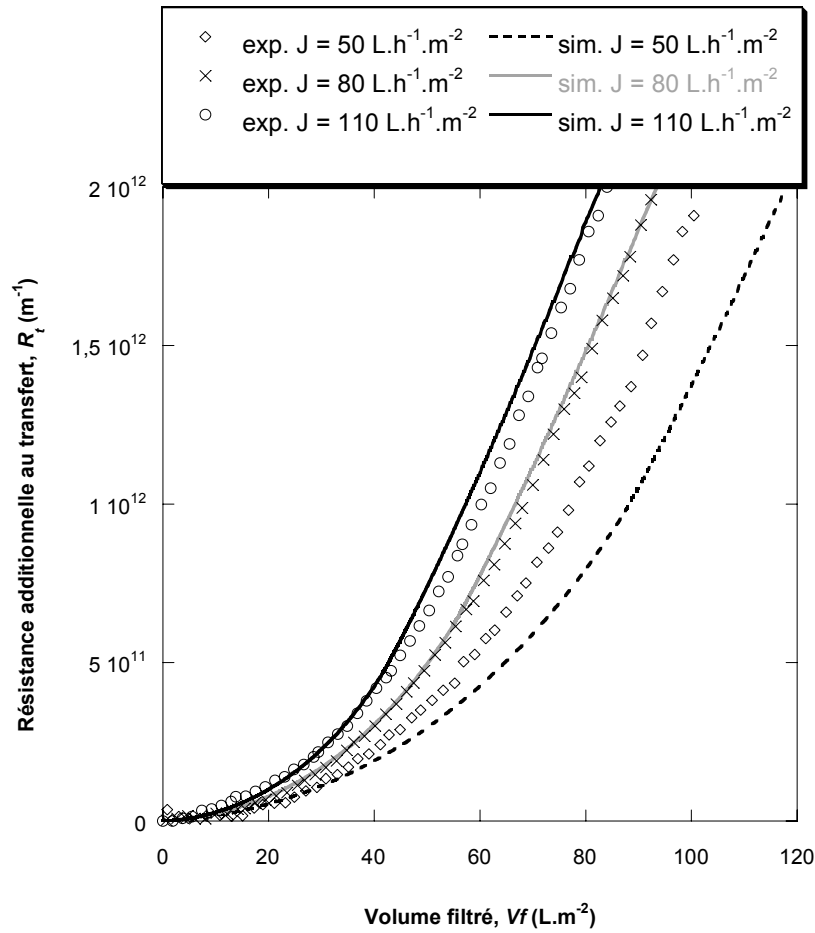


Figure IV-20 : Comparaison avec l'expérience – simulations avec $r_p = 40$ nm

La Figure IV-20 présente des simulations réalisées avec un rayon de particules de 40 nm pour différents flux et la comparaison avec l'expérience met en évidence une bonne description de l'évolution de la résistance additionnelle au transfert avec le volume filtré, tout au moins pour des flux de 110 et 80 $L.h^{-1}.m^{-2}$. L'écart obtenu pour un flux plus faible ($50 L.h^{-1}.m^{-2}$) semble significatif en regard de l'évolution de la résistance ; toutefois cet écart est à relativiser dans la mesure où la variation de pression pour ce flux est bien décrite avec un rayon de particules de 38,5 nm soit seulement 4 % d'écart.

IV.2 - Pression osmotique critique

La pression osmotique critique (qui conduit à la transition entre une phase dispersée et une phase condensée) obtenue à partir de la mesure de réversibilité de l'accumulation de matière en filtration frontale ($\Pi_{crit} = 40$ KPa) (CHAPITRE III) est plus élevée que celle obtenue par dialyse avec une compression chimique ($\Pi_{crit} = 15-25$ KPa) (cf. § II.2.1 - du présent chapitre). Cette constatation purement expérimentale (elle ne fait pas intervenir de calcul de transfert) ne peut permettre

d'envisager une description théorique des conditions critiques par la simulation. L'objectif de cette section est de discuter l'origine possible de ces différences.

La pression osmotique critique mesurée par dialyse traduit la transition entre une phase dispersée et une phase condensée de façon homogène à l'intérieur d'un sac de dialyse. Cette transition traduit donc l'apparition d'interactions cohésives entre particules (agrégation homogène).

Lorsque la pression osmotique critique est déterminée par filtration, elle caractérise l'apparition d'une phase condensée à la surface de la membrane qui n'est pas évacuée par un rinçage. Cette transition met donc en évidence la formation d'un dépôt irréversible sur la membrane ce qui implique une adhésion entre les particules et la membrane. La pression osmotique critique obtenue en filtration est donc spécifique à l'agrégation hétérogène des particules sur la membrane et peut d'ailleurs être de ce fait attendue comme dépendante de la surface du matériau.

A partir de ces constatations, il peut sembler maintenant peu réaliste d'utiliser la pression osmotique critique obtenue par dialyse pour estimer les conditions critiques en filtration. Cette utilisation peut cependant être indicative de la transition si la membrane ne présente pas d'interactions spécifiques.

Cependant, cette différence pourrait aussi fournir des indications supplémentaires quant à la propension au colmatage d'un couple fluide / membrane. En effet, en considérant cette hypothèse, le ratio $\Pi_{crit}^{filtration} / \Pi_{crit}^{dialyse}$ pourrait donc être un indicateur de l'affinité du matériau avec la suspension :

- ratio > 1 : la membrane « retarde » la formation du dépôt,
- ratio < 1 : la membrane favorise le dépôt.

Dans notre cas, le ratio est de l'ordre de deux et le dépôt n'apparaît que pour des conditions supérieures au Π_{crit} homogène déterminé par dialyse. Ceci pourrait être dû à des répulsions plus importantes entre particules et membrane qu'entre particules. En dessous de la pression osmotique critique obtenue en filtration ($\Pi_{crit}^{dialyse} < \Pi < \Pi_{crit}^{filtration}$), on peut imaginer que les conditions sont propices à l'agrégation de la matière sans qu'il y ait pour autant agrégation à la surface comme schématisé sur la Figure IV-21.

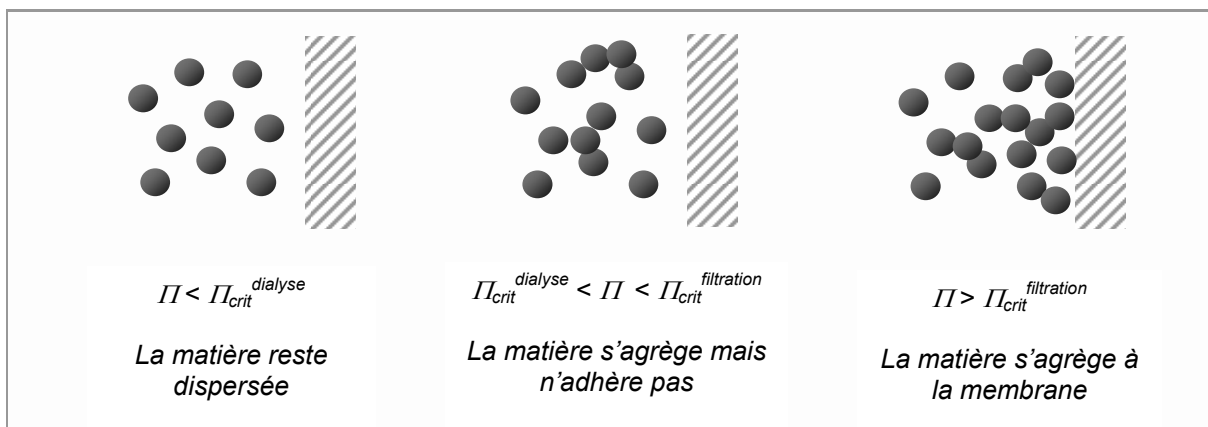


Figure IV-21 : Interprétations des pressions osmotiques critiques

Ce phénomène pourrait s'apparenter à la condensation d'un liquide sur une surface qui peut avoir lieu sous forme de goutte (« dropwise condensation ») sur des matériaux de faible énergie ou à l'inverse sous forme de film (« filmwise condensation »). La condensation sous forme de gouttes traduit en effet qu'il y a cohésion de l'eau (condensation de la matière) sans qu'il y ait une adhésion importante (peu d'interaction matière-surface). Au contraire, pour la condensation en film, les interactions matière-surface favorisent l'adhérence du film. Il faut noter que la condensation « dropwise » (mise en évidence en 1930) est recherchée car elle favorise le transfert en limitant la formation d'un film isolant.

Pour être confirmées, ces déterminations expérimentales devraient être menées pour des membranes de charges et d'énergies de surface différentes. Le ratio $\Pi_{crit}^{filtration} / \Pi_{crit}^{dialyse}$ pourrait s'avérer significatif du caractère colmatant de la matière vis-à-vis d'une membrane. Ce ratio relatif à l'importance de l'adhésion par rapport à la cohésion pourrait aussi se révéler être un paramètre clé pour décrire l'efficacité d'un décolmatage par rétrolavage.

IV.3 - Conditions critiques de colmatage

Les considérations précédentes, à savoir qu'un rayon de 40 nm permet de décrire l'évolution de résistance au transfert avec le volume filtré et que la pression osmotique critique déterminée par dialyse n'est qu'indicative de l'agrégation des particules et non pas de leur cohésion avec la membrane, nous conduisent à déterminer le volume filtré critique en intégrant dans la simulation un rayon de 40 nm et une pression osmotique critique de 40 KPa correspondant à celle déterminée par les expériences alternant filtration / rinçage (Figure IV-22).

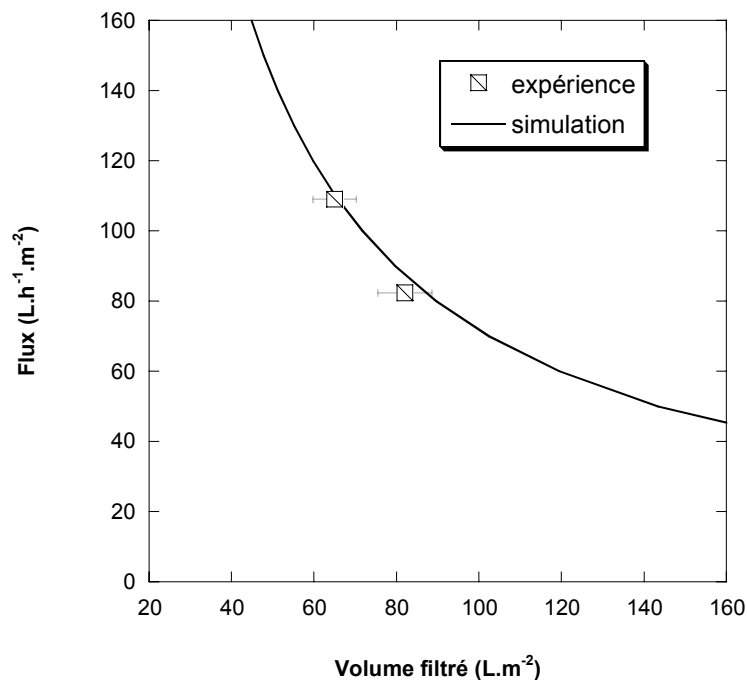


Figure IV-22 : VFC vs. Flux - Confrontation expérience simulation - $\Pi_{crit} = 40$ KPa - $r_p = 40$ nm

Il apparaît que ces conditions de simulation conduisent à décrire correctement tant l'évolution de la résistance additionnelle au transfert (cf. Figure IV-18) que le moment d'apparition du dépôt caractérisé ici par le volume filtré critique.

IV.4 - Utilisation de la simulation pour la description quantitative du colmatage

L'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre permet d'envisager une bonne description de la cinétique de colmatage lors de filtrations frontales à flux constant de suspensions colloïdales dont les particules sont totalement retenues par la membrane. Toutefois nous avons ici mis en évidence que ceci ne pouvait se faire sans quelques déterminations expérimentales préalables :

- établir la courbe d'évolution de la pression osmotique en fonction de la fraction volumique ; nous avons vu que la détermination de l'irréversibilité dans ce procédé n'est pas indispensable à la simulation. Il peut toutefois s'avérer intéressant pour évaluer par la suite les interactions particules / membrane.
- réaliser une manipulation de filtration suivie d'un rinçage afin, d'une part d'ajuster le rayon des particules permettant une bonne description (phase de filtration) et d'autre part, de déterminer la pression osmotique critique (réversibilité après rinçage).

V - Conclusions

Des simulations ont été réalisées pour décrire l'accumulation de matière en filtration frontale à flux constant. Ces simulations permettent, par une seule et même équation, de traduire de façon continue le transfert de matière depuis une phase dispersée jusqu'au dépôt de particules colloïdales ; un volume filtré critique, VFC, caractérisant la transition entre ces deux mécanismes d'accumulation peut ainsi être déterminé. Les résultats obtenus ont mis en évidence une évolution du volume filtré critique avec l'inverse du flux de filtration. En utilisant le même type de simulation, l'efficacité des phases de rinçage a également été évaluée : la simulation permet d'estimer le temps de rinçage nécessaire pour évacuer la majeure partie de l'accumulation en fonction de la vitesse de balayage utilisée. L'utilisation de la simulation en vue d'une optimisation du procédé nécessiterait toutefois de développer un modèle prenant en compte la dimension axiale des fibres.

Il est apparu que le modèle visant à décrire de façon continue les propriétés de la suspension de latex – la remarque étant valable pour toutes autres particules – est extrêmement sensible à la taille des particules ; la détermination précise de ce paramètre est donc indispensable à une bonne description de l'opération de filtration. Dans le cas où cette détermination précise n'est pas possible (c'est-à-dire pour des suspensions relativement hétérogènes), il est plus prudent de considérer la taille comme un paramètre ajustable des simulations.

Lorsque ces simulations sont comparées aux résultats expérimentaux, il apparaît qu'elles peuvent décrire qualitativement et quantitativement la dynamique de la filtration frontale en prenant pour rayon la valeur de 40 nm. Pour cette taille fixée, les simulations permettent de prendre en compte l'effet du flux même si des écarts significatifs apparaissent pour le flux le plus faible. Malgré les différences qui peuvent être observées en élargissant la gamme de conditions opératoires pour la simulation et la grande sensibilité des simulations à la taille, on peut considérer que le modèle décrivant le comportement des suspensions et les simulations du transfert permettent une représentation réaliste des résultats expérimentaux.

La comparaison des conditions critiques mises en évidence expérimentalement par la filtration (chapitre III) et par les sacs de dialyse (et donc utilisées dans les simulations de ce chapitre) a permis de souligner un nouvel aspect pouvant avoir de l'importance pour la description et la compréhension des phénomènes de colmatage par des colloïdes. En effet, la pression osmotique critique déterminée par la filtration (40 KPa) traduit la pression nécessaire à l'adhésion irréversible d'un dépôt sur la surface de la membrane (agrégation hétérogène) puisque le but initial de ces expériences est de caractériser l'irréversibilité de l'accumulation vis-à-vis d'un rinçage. La pression osmotique obtenue par compression chimique dans les sacs de dialyse (15 KPa) représente la pression conduisant à une agrégation homogène de la suspension. Les différences expérimentales peuvent donc être expliquées par la nature différente des transitions obtenues via les deux méthodes : une transition pour l'adhésion pour la pression osmotique obtenue par filtration et une transition pour la cohésion pour la pression

osmotique obtenue par compression. L'étude et la comparaison de ces conditions critiques pouvant représenter un ratio adhésion / cohésion pourrait donc conduire à une meilleure connaissance de l'impact du matériau membranaire sur le colmatage mais aussi sur l'efficacité des rétrolavages.

CHAPITRE V. Impact du volume filtré critique sur le procédé

Les deux chapitres précédents ont permis de mettre en évidence, par l'expérience comme par des considérations plus théoriques, l'existence de conditions critiques en dessous desquelles un colmatage irréversible peut être évité lors de la filtration frontale de suspensions colloïdales modèles. La problématique globale de notre étude portant sur la potabilisation, nous sommes naturellement amenés à étendre l'approche proposée à des eaux réelles.

L'existence de conditions critiques sur une eau réelle ne coule pas de source : lors de la filtration d'un milieu si complexe, outre les phénomènes de polarisation de concentration et de formation de dépôt considérés précédemment peuvent s'ajouter – successivement ou simultanément – blocage de pores, adsorption à la surface de la membrane et/ou dans les pores, sans oublier les distributions de tailles, de concentrations ou encore de charges qui peuvent rendre diffuses les conditions critiques. Il s'agit ici d'identifier l'apparition d'un colmatage irréversible sur une eau chargée en matière organique naturelle et de voir les conséquences envisageables de l'existence d'un volume filtré critique sur la façon de mener des opérations de filtration frontale sur des eaux réelles.

Ainsi, dans un premier temps, les protocoles développés précédemment seront étendus à des eaux réelles de façon à mettre en évidence l'existence de conditions critiques. Puis, dans un second temps, des opérations seront menées en mode « subcritique », à savoir pour un couple flux / volume filtré ne menant pas à un colmatage irréversible, tout du moins à l'échelle d'un cycle ; nous verrons, en effet, qu'il est difficile d'opérer une filtration en effectuant uniquement des rinçages comme étape de déconcentration. De fait, des opérations incluant également des rétrolavages seront réalisées sous diverses conditions opératoires en terme de flux et de fréquence d'actions, qu'il s'agisse de rinçages ou de rétrolavages. Les conditions opératoires permettant de limiter l'impact du colmatage seront ainsi identifiées. Les actions permettant de limiter l'accumulation ne sont cependant pas anodines ; en effet, pertes en eau et consommations énergétiques supplémentaires y sont généralement associées ; c'est pourquoi une évaluation du coût énergétique et des pertes en eau associés aux opérations sera proposée en fin de chapitre.

I - Détermination des conditions critiques sur des eaux réelles

Cette section s'attache à identifier l'apparition de colmatage irréversible sur une eau chargée en matière organique naturelle ; pour ce faire, deux types d'eau sont étudiés : une eau peu turbide, Albert WTW (§ I.1 -) pour laquelle les phénomènes d'adsorption sont attendus comme particulièrement limitants et une eau chargée en particules, l'eau du Canal du Midi (§ I.2 -) où la formation de dépôt devrait s'ajouter.

I.1 - Eau peu turbide

I.1.1 - Matériel

L'eau choisie pour poser les bases de cette étude est celle utilisée pour l'étude du colmatage par les fractions hydrophiles / hydrophobes (p. 68) ; elle est particulièrement intéressante pour notre étude dans la mesure où elle est très peu chargée en particules et devrait donc être très discriminante vis-à-vis de l'approche développée précédemment puisque la formation et la croissance de dépôt ne sont pas attendus comme les plus limitants. Pour rappel, cette eau se caractérise par un COD élevé (9 mg.L⁻¹), une importante absorption UV (42,5 m⁻¹ à 254 nm) et une faible turbidité (2,3 NTU).

Le pilote et les membranes utilisés sont également les mêmes (voir CHAPITRE II p. 55). Les filtrations s'effectuent donc à pression transmembranaire constante ; par analogie avec la procédure présentée précédemment, qui comparait deux flux de filtration, l'influence de la pression est étudiée en fonctionnant à 0,6 et 1,0 bar.

I.1.2 - Procédure

L'unité de filtration utilisée fonctionnant à pression constante, l'identification de la formation d'un colmatage irréversible, bien que basée sur les mêmes principes, a été quelque peu modifiée ; elle se décompose en trois étapes : filtration (étape 1), évaluation de la réversibilité après rinçage (étape 2) et après trempage (étape 3) comme présenté CHAPITRE II (p. 56). Rappelons que la résistance totale peut être décomposée en contributions selon les étapes définies précédemment :

$$R = R_m + R_{t1} = R_m + R_{rev2} + R_{d2} = R_m + R_{rev2} + R_{rev3} + R_{d3} \quad [V-1]$$

$\underbrace{\hspace{1.5cm}}$
étape 1

$\underbrace{\hspace{1.5cm}}$
étape 2

$\underbrace{\hspace{1.5cm}}$
étape 3

où R_m est la résistance de la membrane. Les autres résistances peuvent être définies comme : R_{t1} , la résistance additionnelle totale en fin de filtration ; R_{d2} la résistance additionnelle persistant après le rinçage ; R_{rev2} , la résistance éliminée par le rinçage ; R_{d3} , la résistance additionnelle persistant après

trempage ; et R_{rev3} , la part de résistance éliminée par le trempage. Ces résistances sont déterminées après filtration de différents volumes filtrés allant de 40 à 160 L.m⁻².

1.1.3 - Résultats

Les résultats obtenus sont présentés dans un premier temps en terme de perméabilité relative en fonction du volume filtré (Figure V-1). L'évolution de ce paramètre met en évidence un colmatage exacerbé lorsque la pression appliquée est élevée. Ainsi, pour l'exemple proposé (volume filtré de 120 L.m⁻²), le temps nécessaire à la filtration du volume imposé passe de 23 à 33 minutes pour des pressions de 1,0 (♦) et 0,6 bar (Δ) respectivement. La perméabilité relative résultante reste donc continuellement plus élevée pour la plus faible pression.

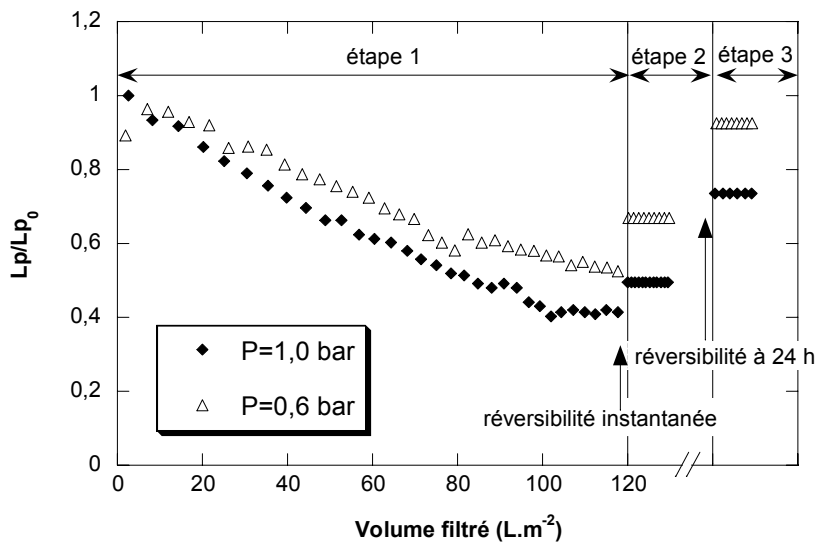


Figure V-1 : Evolution de la perméabilité relative avec le volume filtré. Les perméabilités initiales (Lp_0) en L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹ sont pour chacune des pressions : (♦) 555 ; (Δ) 560.

Cette figure fait clairement apparaître que les étapes de rinçage et trempage permettent de récupérer de façon significative tout ou partie des capacités de la membrane.

Les résultats en terme de résistances décomposées tel que décrit dans l'équation [V-1] sont synthétisés pour différents volumes filtrés Tableau V-1 et Tableau V-2 pour 1,0 et 0,6 bar respectivement.

Tableau V-1 : Décomposition des résistances de colmatage avec le volume filtré ($P = 1,0$ bar)
($R_m = 0,74 \cdot 10^{-12} \text{ m}^{-1} \pm 12 \%$)

Vf (L.m ⁻²)	étape 1	étape 2		étape 3	
	R _{t1} (10 ¹² m ⁻¹)	R _{rev2} (10 ¹² m ⁻¹)	R _{d2} (10 ¹² m ⁻¹)	R _{rev3} (10 ¹² m ⁻¹)	R _{d3} (10 ¹² m ⁻¹)
40	0,26	0,26	0	0	0
80	0,53	0,30	0,23	0,19	0,04
120	1,00	0,34	0,66	0,43	0,23
160	1,84	0,42	1,43	0,87	0,56

Tableau V-2 : Décomposition des résistances de colmatage avec le volume filtré ($P = 0,6$ bar)
($R_m = 0,78 \cdot 10^{-12} \text{ m}^{-1} \pm 15 \%$)

Vf (L.m ⁻²)	étape 1	étape 2		étape 3	
	R _{t1} (10 ¹² m ⁻¹)	R _{rev2} (10 ¹² m ⁻¹)	R _{d2} (10 ¹² m ⁻¹)	R _{rev3} (10 ¹² m ⁻¹)	R _{d3} (10 ¹² m ⁻¹)
40	0,16	0,16	0	0	0
80	0,45	0,30	0,15	0,11	0,04
120	0,64	0,32	0,32	0,27	0,05
160	1,14	0,54	0,60	0,49	0,11

Un trempage de la membrane permet systématiquement d'éliminer une part non négligeable de la résistance au colmatage ; cependant, le degré de réversibilité, tant après rinçage qu'après trempage, semble sensible à la pression. Par exemple, pour un volume filtré de 120 L.m⁻², la perméabilité est récupérée à raison de 92% pour une pression de 0,6 bar contre seulement 77% à 1,0 bar.

1.1.4 - Discussion

Les valeurs de résistances hydrauliques déterminées au cours des différentes étapes de la procédure sont reportées Figure V-2 où la partie claire correspond à la résistance réversible instantanément, la partie gris foncé à la résistance réversible après 24 heures et la partie sombre à la contribution totalement irréversible. Sont ici confirmées les tendances observées en filtration de suspensions modèles, à savoir que l'augmentation de la durée de la phase de filtration et donc du volume filtré engendre une augmentation notable des contributions partiellement et totalement irréversibles alors que la part de colmatage réversible (zone gris clair) n'évolue pas de façon significative.

Par exemple, dans le cas de filtrations opérées à 1 bar, le colmatage s'avère totalement irréversible pour un volume inférieur à 40 L.m⁻², légèrement irréversible entre 40 et 80 L.m⁻² et significativement irréversible lorsque le volume filtré dépasse 80 L.m⁻².

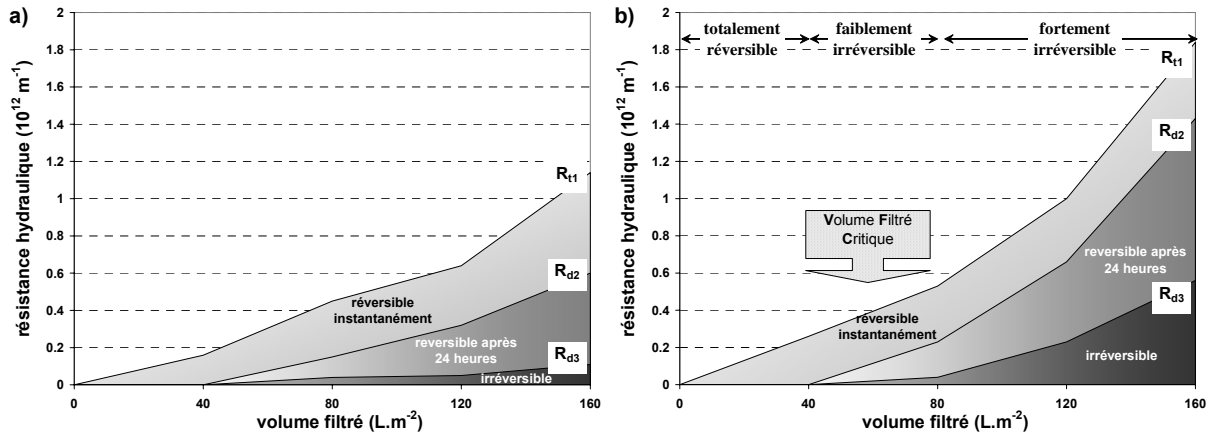


Figure V-2 : Contribution des résistances R_{d1} , R_{d2} et R_{d3} selon le volume filtré. *clair* : réversibilité instantanée ; *gris* : réversibilité après 24 heures de trempage ; *foncé* : totalement irréversible.

a) P=0,6 bar

b) P=1,0 bar

Une analogie peut être établie avec les résultats obtenus en filtration de suspension de particules de bentonite et de latex : un volume filtré critique existe tel que défini précédemment puisque sous certaines conditions opératoires la limitation au transfert est totalement réversible. Au-delà de ce volume, la concentration à la surface de la membrane est propice à une accumulation irréversible sous forme d'adsorption et/ou une formation de dépôt.

Bien que la tendance observée soit la même quelle que soit la pression utilisée avec un VFC situé entre 40 et 80 $L \cdot m^{-2}$, de sensibles différences apparaissent si l'on considère les résistances irréversibles : ainsi après filtration de 160 $L \cdot m^{-2}$, la résistance totalement irréversible est de $0,11 \times 10^{12}$ et $0,56 \times 10^{12} m^{-1}$ pour 0,6 et 1 bar respectivement.

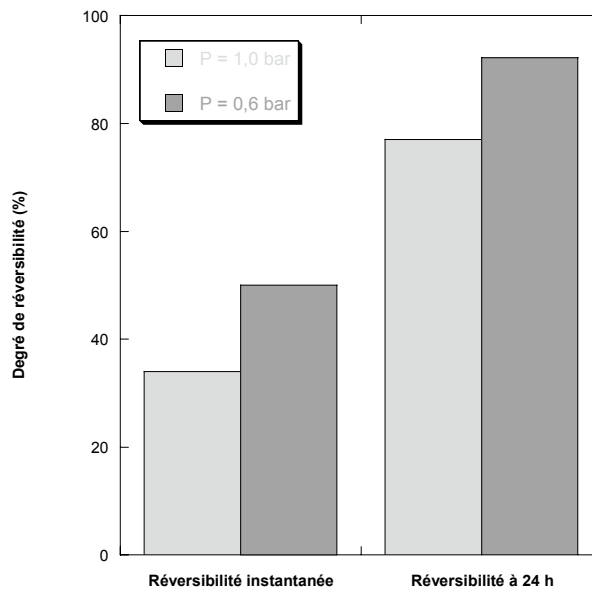


Figure V-3 : Effet du temps et de la pression appliquée sur la réversibilité – volume filtré = 120 $L \cdot m^{-2}$.

Les influences du temps et de la pression sur le degré de réversibilité semblent significatives : une période de relaxation prolongée permet d'améliorer l'élimination du colmatage. Pour illustrer ces propos (Figure V-3), dans le cas d'une filtration réalisée à une pression de 0,6 bar, la réversibilité après 24 heures atteint 92 % alors qu'elle n'était que de 50 % juste après l'étape de rinçage. De plus, l'effet de la relaxation est très sensible à la pression appliquée puisque pour la pression de 1 bar les degrés de réversibilités sont alors de 34 % et 77 % juste après le rinçage et après 24 heures respectivement. Il est ainsi envisagé la possibilité d'une lente désorption d'une partie des espèces adsorbées et/ou une relaxation de dépôt (ou de gel) qui confèreraient cette sensibilité à la pression.

Le chapitre concernant les suspensions modèles a confirmé que deux paramètres sont nécessaires pour décrire les conditions critiques en filtration frontale à flux constant (le flux et le volume filtré comme présenté Figure III-18) au même titre qu'en filtration tangentielle (flux et vitesse tangentielle / taux de cisaillement).

L'utilisation de ce même type d'approche pour analyser plus en détail les résultats présentés ici à pression constante permet de décrire le degré de réversibilité en combinant, là aussi, deux paramètres que sont la pression appliquée (axe x) et le volume filtré (axe y) comme présenté Figure V-4. Des courbes d'« iso-réversibilité » sont ainsi tracées afin de lier les points pour lesquels une réversibilité identique est obtenue mais à des pressions différentes.

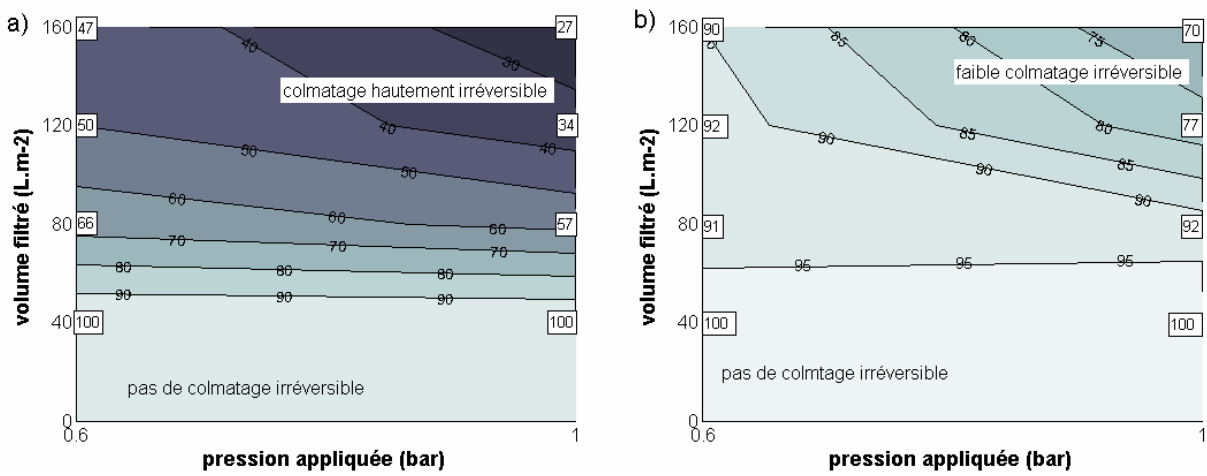


Figure V-4 : Degré de réversibilité (en %) en fonction de la pression appliquée (x) et du volume filtré (y) – les données dans les carrés blancs correspondent aux valeurs expérimentales récapitulées Tableau V-1 et Tableau V-2

a) réversibilité instantanée

b) réversibilité après 24 h

Ces iso-courbes résultent d'une interpolation des résultats présentés Tableau V-1 et Tableau V-2 (interpolation réalisée à l'aide de Matlab) et permettent de faire ressortir les zones de fonctionnement menant à un colmatage hautement réversible (zones claires) et irréversible (zones foncées). Cette

figure permet ainsi d'appuyer le fait que plus la pression et le volume filtré sont importants, plus le colmatage présente un caractère irréversible – et donc limitant pour une opération de filtration.

De la même façon que pour les opérations menées à flux constant, la pression osmotique critique représentant la pression de solide éliminée lors de l'étape de rinçage peut être évaluée à l'aide de l'équation [III-8] où la pression est alors constante tandis que le flux varie. Les résultats obtenus sont récapitulés Tableau III-7 pour les deux pressions étudiées.

Tableau V-3 : Pression osmotique critique, Π_{crit} déterminées à partir des expériences de filtration / rinçage – Albert WTW (Figure V-2)

		P _{tm} = 0,6 bars				P _{tm} = 1 bar			
Volume filtré	L.m ⁻²	40	80	120	160	40	80	120	160
Π_{crit}	KPa	*	15,8	14,9	15,5	*	21,7	20,4	15,6

* Pas d'irréversibilité observée

Les valeurs obtenues sont constantes et égales à 15,2 KPa ± 2% pour une pression transmembranaire de 0,6 bar et légèrement plus élevées et plus dispersées pour la pression de 1 bar et de l'ordre de 19,3 KPa ± 12,3%.

Il apparaît des différences significatives en filtration d'une eau réelle par rapport aux expériences réalisées sur des suspensions synthétiques : en effet, tout en restant dans un même ordre de grandeur, différentes valeurs de pression osmotique critique sont ici mises en évidence. Ceci est probablement lié aux hypothèses posées pour déterminer cette valeur caractéristique : des phénomènes d'adsorption sont ici susceptibles d'intervenir et, la rétention n'étant pas totale, il existe une pression osmotique dans les pores et côté perméat.

I.2 - Eau chargée en particules

I.2.1 - Matériel

L'eau du Canal du Midi à Toulouse représente une eau relativement difficile à traiter en terme de colmatage car elle associe une concentration en matière organique relativement élevée (absorption UV à 254 nm de $6,9 \text{ m}^{-1}$ et COD de 5 mg.L^{-1}) et une charge importante en particules (turbidité de l'ordre de 13 NTU). De plus, contrairement à l'eau étudiée précédemment, les paramètres globaux du Canal du Midi changent d'un jour à l'autre.

Cette caractéristique nous conduit à travailler sur deux unités de filtration en parallèle de façon à pouvoir réaliser des comparaisons (de conditions opératoires ou de membrane) sur une eau rigoureusement identique. Ainsi, cette partie de l'étude est réalisée sur les pilotes de filtration à flux constant UF-C (CHAPITRE II, p. 52).

I.2.2 - Procédure

La détermination de conditions critiques sur une eau telle que le Canal du Midi amène une difficulté supplémentaire, par rapport aux suspensions dites « modèles », inhérente aux variations continues de qualité. Le protocole présenté p. 82 a donc été modifié de façon à s'adapter à cette contrainte : une procédure est proposée pour permettre la détermination en une journée du volume filtré critique.

Chaque unité fonctionne à un flux constant (50 et $80 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$) et comme précédemment, la durée de la phase de filtration est définie par le volume filtré avant de procéder au rinçage, dans cette campagne de 20 à 115 L.m^{-2} . Ici, un seul cycle filtration / rinçage est réalisé par volume filtré et un rétrolavage est opéré avant de passer au volume suivant de façon à repartir d'une membrane propre comme présenté Figure V-5.

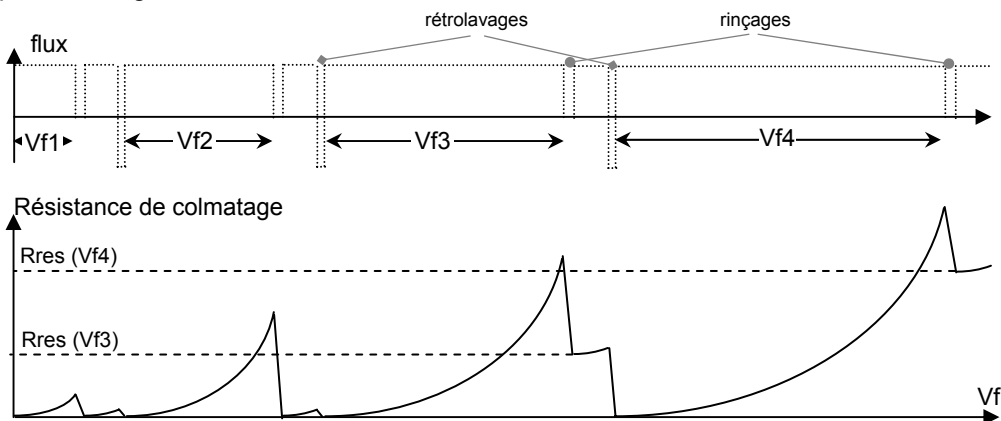


Figure V-5 : Représentation du protocole de détermination des conditions critiques

Sur cette représentation schématique le volume filtré critique, au-delà duquel se forme un colmatage de nature irréversible, peut être estimé entre Vf2 et Vf3.

1.2.3 - Résultats

L'évolution de la résistance résiduelle avec le volume filtré avant de réaliser un rinçage est représentée pour les deux flux étudiés Figure V-6.

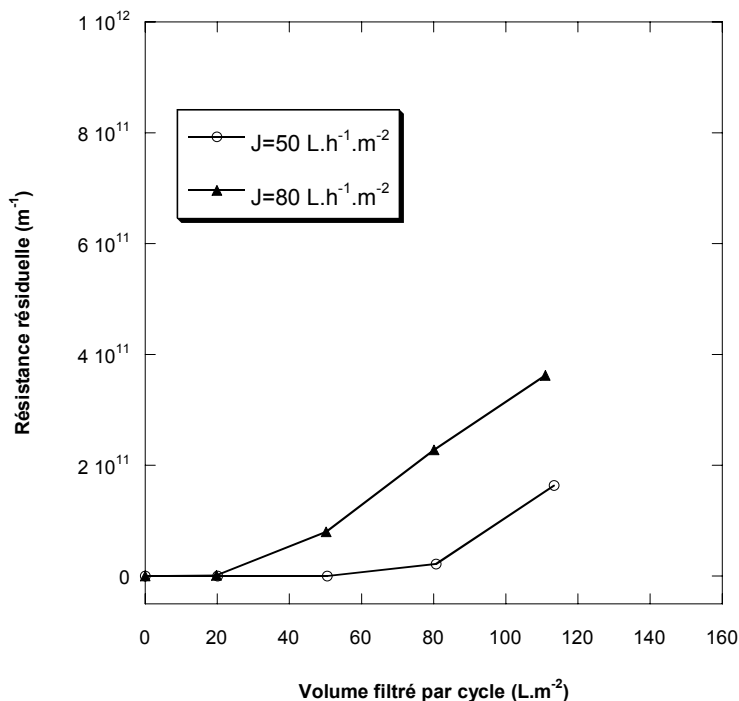


Figure V-6 : Détermination du volume filtré critique sur l'eau du canal du midi.

Les perméabilités initiales (Lp_0) en $L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$ sont pour chacun des flux : (○) 240 ; (▲) 230.
(13,5 NTU, $UV_{254nm}=6.9 m^{-1}$, COD=5 $mg.L^{-1}$, MES=18 $mg.L^{-1}$)

Les courbes obtenues présentent les mêmes tendances que celles observées lors de la filtration de suspensions modèles à savoir :

- une première partie durant laquelle la résistance irréversible est négligeable. Le VFC est situé autour de 40 et 70 $L.m^{-2}$ pour 80 et 50 $L.h^{-1}.m^{-2}$ respectivement,
- une deuxième où la résistance résiduelle augmente brutalement.

Ce résultat préliminaire montre, au même titre que pour une eau contenant des composés dissous, que la filtration d'une eau chargée en particules et en matière organique naturelle peut se faire dans des conditions opératoires pour lesquelles le colmatage est évité ou tout du moins grandement limité : l'apparition d'un dépôt et/ou de phénomènes d'adsorption à caractère irréversible se fait pour un volume d'autant plus faible que le flux de filtration est grand. Ces résultats laissent présager qu'une bonne adéquation entre flux et fréquence de rinçage de façon à se maintenir dans la zone où la résistance résiduelle est limitée (conditions que l'on qualifiera de subcritiques) doit permettre de limiter la dérive de perméabilité à long terme.

I.3 - Sensibilité du paramètre

Ainsi, le volume filtré critique semble être un paramètre intéressant pour évaluer les conditions souhaitables en filtration frontale ; reste à connaître la sensibilité de ce paramètre : un volume de rinçage plus important permettrait-il d'évacuer significativement plus de matière ? Le *VFC* est-il suffisamment fin pour rendre compte de différences de matériau (adsorption) ou de seuil de coupure ?

I.3.1 - Volume de rinçage

La Figure V-7 présente l'influence de la durée du rinçage et donc du volume utilisé (10 et 20 fois le volume interne des fibres soit 105 et 210 secondes) en fonction du volume filtré entre chaque action hydraulique et ce pour deux flux (50 et 80 L.h⁻¹.m⁻²).

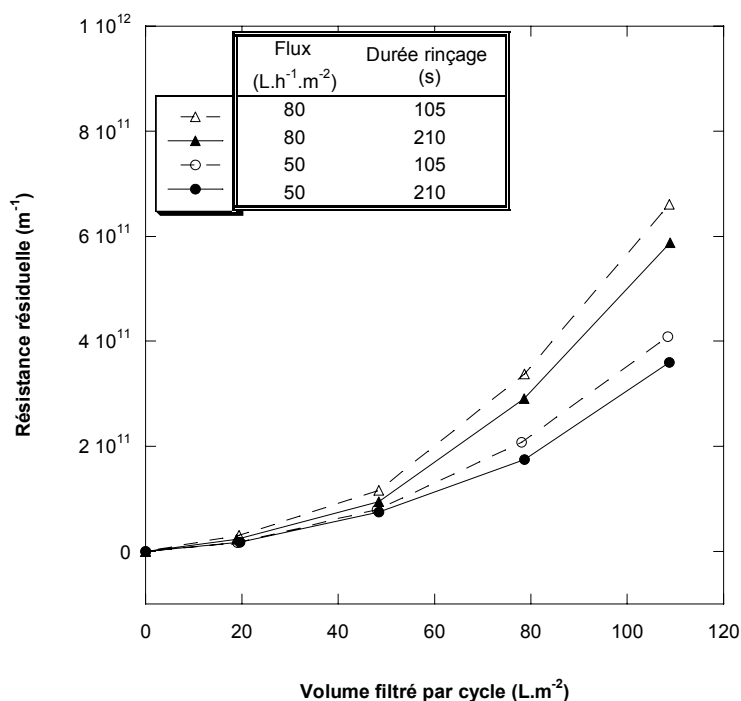


Figure V-7 : Influence de la durée du rinçage sur l'évolution de la résistance résiduelle.

Les perméabilités initiales (Lp_0) en L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹ sont pour chacune des expériences :

(Δ) 210 ; (\blacktriangle) 230 ; (\circ) 220 ; (\bullet) 250

(\circ) et (\bullet) jour 1 : turbidité=8,7 NTU – UV_{254nm}=5,5 m⁻¹ – COD=7,2 mg.L⁻¹ – MES=13,8 mg.L⁻¹

(Δ) et (\blacktriangle) jour 2 : turbidité=8,5 NTU – UV_{254nm}=5,8 m⁻¹ – COD=5,1 mg.L⁻¹ – MES=12,4 mg.L⁻¹

Un rinçage plus long (\blacktriangle pour 80 L.h⁻¹.m⁻² et \bullet pour 50 L.h⁻¹.m⁻²) permet de limiter la résistance résiduelle (de l'ordre de 13% pour le volume filtré le plus important) ; l'intérêt des phases de rinçage étant de rester en deçà des conditions opératoires conduisant à l'apparition d'un dépôt, l'augmentation de la durée du rinçage ne semble pas pertinente : en effet, la valeur du *VFC* ne semble en rien être affectée par ce paramètre et un rinçage plus long entraîne des pertes en eau supplémentaires.

1.3.2 - Matériau membranaire

De même, l'influence du matériau membranaire a été étudiée par comparaison entre la membrane commerciale en acétate de cellulose et la membrane en cours de développement qui est en polysulfone. La Figure V-8 présente donc l'évolution de la résistance résiduelle en fonction du volume filtré entre chaque action hydraulique observée sur chacune des membranes et ce, pour deux flux (50 et 80 L.h⁻¹.m⁻²).

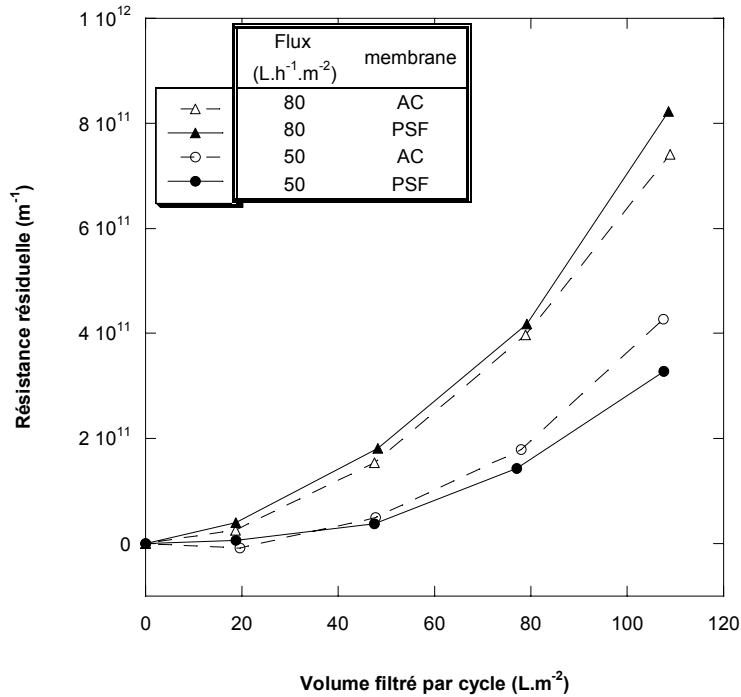


Figure V-8 : Influence du matériau membranaire sur l'évolution de la résistance résiduelle.

Les perméabilités initiales (Lp_0) en L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹ sont pour chacune des expériences :

(Δ) 230 ; (▲) 600 ; (○) 250 ; (●) 700

(▲) et (●) jour 1 : turbidité=6,9 NTU – UV_{254nm}=6,4 m⁻¹ – COD=4,3 mg.L⁻¹ – MES=11,2 mg.L⁻¹

(Δ) et (○) jour 2 : turbidité=5,9 NTU – UV_{254nm}=5,6 m⁻¹ – COD=3,9 mg.L⁻¹ – MES=12,3 mg.L⁻¹

Là encore, les différences observées sont très faibles et en contradiction : pour un flux de 50 L.h⁻¹.m⁻² la membrane en polysulfone présente l'irréversibilité la plus limitée alors que pour le flux le plus important, l'inverse est observé. Ces différences peu significatives ne permettent pas de dégager l'effet du matériau sur le colmatage. Des comparaisons des deux matériaux membranaires sur des filtrations de plus longue durée comprenant la succession d'un nombre conséquent de cycle (II -) permettra d'alimenter les discussions concernant l'incidence de la membrane utilisée.

II - Opérations « sub-critiques »

La procédure développée au CHAPITRE III a permis d'évaluer, en filtration d'eau du Canal du Midi sur la membrane en acétate de cellulose, le volume filtré critique d'environ 30 et 45 L.m⁻² pour des flux de 80 et 50 L.h⁻¹.m⁻² respectivement (cf. Figure V-8), ces valeurs dépendant bien sûr de la qualité de l'eau en entrée du module. Il s'agit ici d'envisager les rinçages – associés à la connaissance du VFC – comme une méthode alternative de limitation du colmatage ayant pour but idéalement de se substituer aux rétrolavages ou de façon plus réaliste d'en être complémentaire. Pour se faire, des opérations de filtration en mode frontal sont menées dans des conditions qualifiées de « subcritiques », c'est-à-dire pour un couple flux / fréquence de rinçage permettant d'éviter (ou de limiter) la formation d'un colmatage irréversible. Les expériences présentées ici sont réalisées sur les pilotes à flux constant UF-C (CHAPITRE II.I.1.2 -) en filtration de l'eau du Canal du Midi (CHAPITRE II.IV.2 -).

II.1 - Succession de cycles filtration / rinçage

L'application du protocole de détermination du VFC ayant permis de mettre en évidence l'efficacité des rinçages à l'échelle d'un cycle, il semble envisageable de travailler, par une bonne adéquation entre flux et volume filtré, en alternant filtration et rinçage sur une série de cycles.

II.1.1 - Evolution du colmatage

Ainsi, des expériences ont été menées avec des flux de 50 et 80 L.h⁻¹.m⁻² en mettant en œuvre des phases de rinçage après des volumes filtrés de 25 et 50 L.m⁻² et ce, pour les deux flux étudiés. Ces volumes sont choisis de façon à être en dessous et au-dessus des conditions critiques dans l'objectif de mettre en exergue la dérive à laquelle on peut s'attendre en opérant avec un volume entre rinçages important par comparaison avec des conditions où les rinçages sont totalement efficaces.

Les évolutions de la résistance additionnelle au transfert (R_t) avec le volume filtré pour les deux fréquences de rinçage sont reportées Figure V-9 a) et b) pour les flux de 50 et 80 L.h⁻¹.m⁻² respectivement.

Bien que la qualité de l'eau soit différente, la même tendance est observée pour les deux flux menant à des observations similaires, à savoir :

- pour le volume filtré le plus élevé, *i.e.* 50 L.m⁻², une résistance résiduelle apparaît dès le premier cycle, indiquant que la quantité de matière amenée à la membrane durant la phase de filtration conduit à une accumulation irréversible.
- Pour un volume filtré de 25 L.m⁻², il apparaît que le premier rinçage est efficace. Cependant cette efficacité ne perdure pas. En effet, après plusieurs cycles, la résistance après rinçage devient non nulle. Ainsi, même si un rinçage est efficace lorsqu'on le considère de façon isolée, une accumulation irréversible entraînant une dérive de la résistance au transfert intervient après une succession d'étapes de filtration.

Il est à noter que la dérive est d'autant plus rapide et d'amplitude d'autant plus importante que l'opération est menée à un flux élevé.

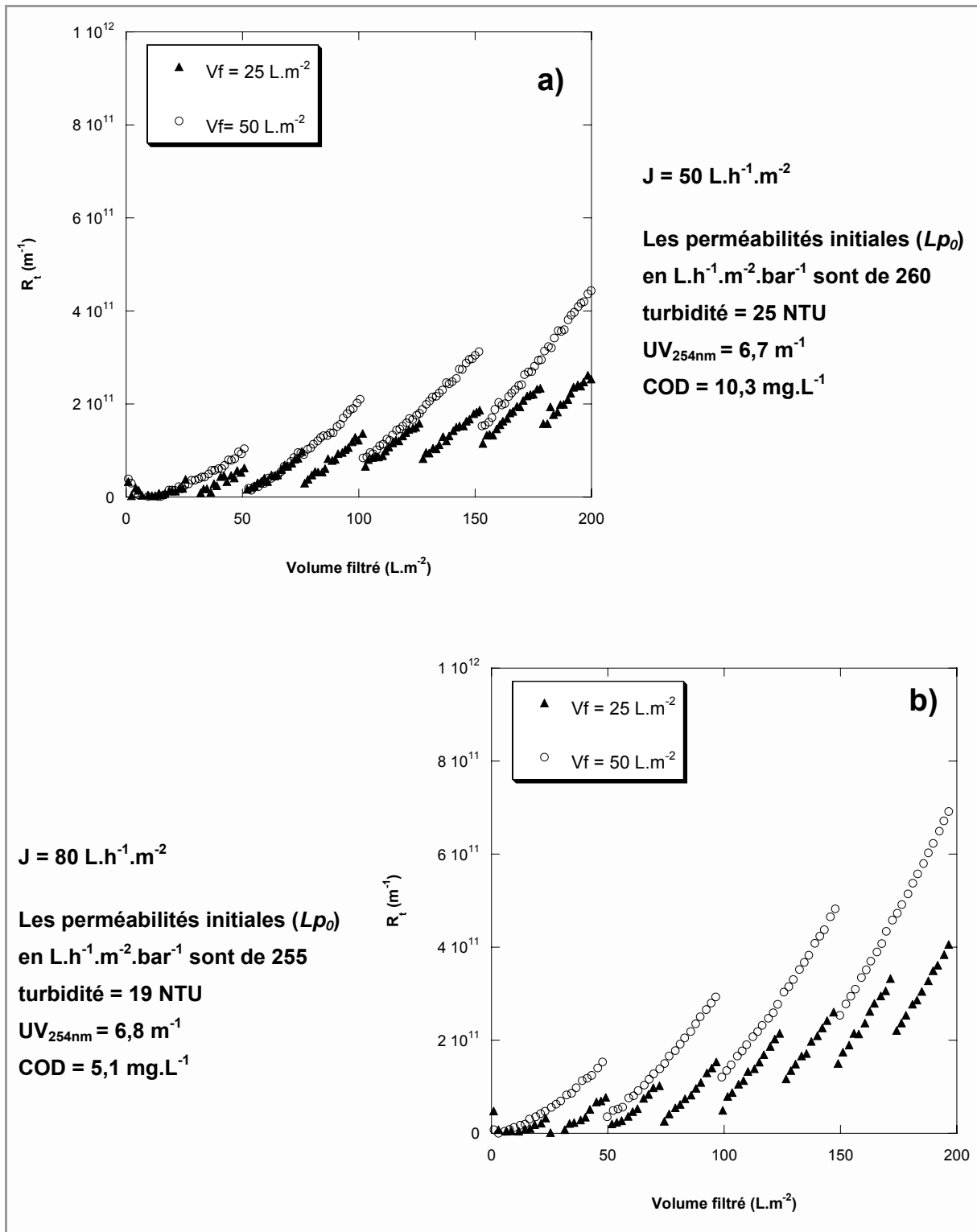


Figure V-9 : Influence du volume filtré entre rinçages au cours d'une succession de cycles filtration / rinçage sur la résistance additionnelle

II.1.2 - Discussion

L'obtention d'une résistance additionnelle nulle après un premier rinçage réalisé après filtration de 25 L.m^{-2} signifie, d'une part, que la quantité de matière accumulée à la membrane n'a pas mené à la formation d'un dépôt cohésif et d'autre part, que les particules éventuellement restantes en phase dispersée n'entraînent pas de résistance au transfert significative (via la pression osmotique). Dans le cas des suspensions modèles, on avait déduit de cette observation que toutes les particules accumulées dans une couche polarisée étaient évacuées lors du rinçage et donc « remplacées » par la suspension d'alimentation (très diluée, donc présentant une résistance en terme de pression osmotique négligeable). Dans le cas de l'eau du Canal du Midi, fluide particulièrement complexe, les observations présentées ici nous conduisent à penser que la déconcentration pendant le rinçage est incomplète. Ceci peut avoir plusieurs causes (Figure V-10) :

- la première concerne la **distribution de taille** des particules : la rétention n'est pas totale ; il y a donc des petits composés dans les pores qui ne sont pas évacués lors du rinçage ... à l'échelle d'un cycle, la contribution en terme de pression osmotique peut être faible mais à l'échelle de plusieurs cycles cela conduit une accumulation progressive de matière jusqu'à atteindre la concentration critique dont découle la formation d'un dépôt irréversible dans les pores. La conséquence directe est alors une diminution au cours du temps du nombre de pores disponibles pour le transfert de solvant ; outre une résistance résiduelle importante, pour un même flux de perméation, de ce blocage de pores résultent des flux locaux plus importants dans les pores libres d'où une diminution du VFC au cours des cycles (rappelons que les chapitres III et IV ont permis d'établir un lien entre flux et volume filtré critique).

- la seconde, peut-être celle à privilégier, consiste à envisager des **interactions soluté / membrane** monocouche (adhésion ou adsorption) peu limitantes à l'échelle d'un cycle en terme de résistance résiduelle mais qui peuvent faciliter, sur les filtrations suivantes, les interactions soluté / soluté (cohésion). Ces interactions peuvent conduire à plus ou moins long terme à la formation d'un dépôt multicouche irréversible et dont découle une résistance résiduelle significative même si on se place en dessous des conditions critiques (Figure V-9). Cette hypothèse tendrait à rejoindre les travaux récents réalisés sur l'impact d'une cinétique lente d'agrégation près des conditions critiques développés par Aimar [Aimar 2004¹] pour expliquer la possibilité d'un colmatage en dessous d'un flux critique pour les espèces peu stables ou de petite taille. Cette hypothèse souligne aussi l'importance attendue du matériau membranaire dans la mesure où comme nous l'avons vu dans le CHAPITRE I les phénomènes d'adsorption seront favorisés par des matériaux hydrophobes.

La complexité de l'eau du Canal du Midi, que ce soit en terme de distribution de taille, de charges ou même de nature des composés nous conduit à envisager une combinaison de ces mécanismes, qu'il s'agisse d'un enchaînement ou d'une occurrence simultanée.

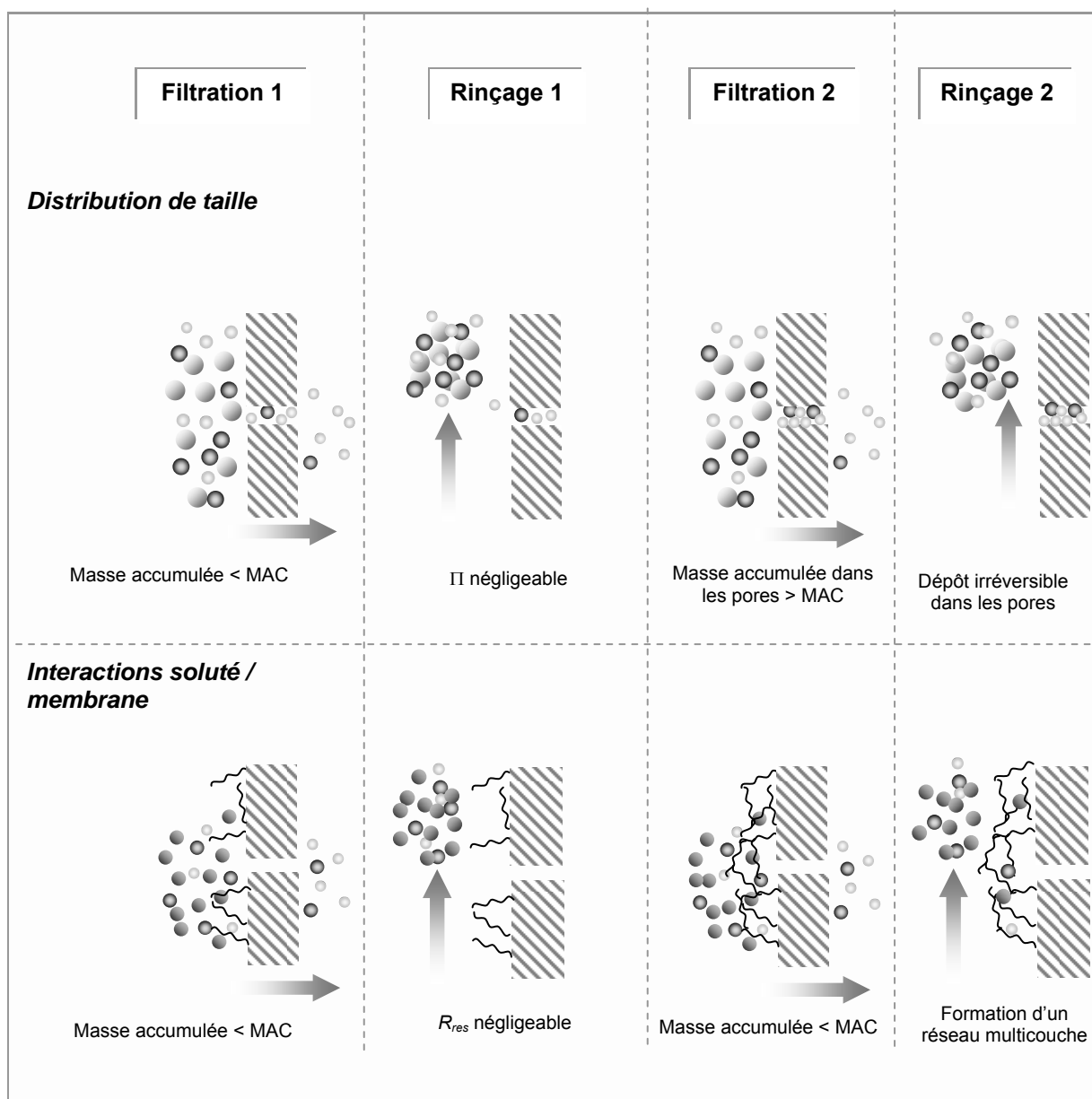


Figure V-10 : représentation schématique des mécanismes susceptibles de conduire à une apparition de résistance résiduelle en filtration d'eau du Canal du Midi

Ainsi, de la même façon que pour le concept de flux critique en tangential, où une dérive intervenait sur des BRM même en fonctionnant avec des flux de filtration inférieurs au flux critique [Ognier *et al.* 2004⁷²], le volume filtré critique présente des limitations quant à son application sur des eaux réelles pour lesquelles de nombreux mécanismes sont susceptibles d'intervenir et d'interagir. La stabilisation de la perméabilité de la membrane nécessite d'intervenir de façon plus radicale ; dans le cas de la production d'eau potable, des rétrolavages sont opérés.

II.2 - Cycles filtration / rinçage / rétrolavage

Une opération de production d'eau potable menée « classiquement » alterne périodes de filtration et rétrolavages dont la fréquence varie selon le flux de filtration et la qualité de l'eau à traiter.

Les rétrolavages permettent d'évacuer tout ou partie du dépôt éventuellement formé pendant la phase de filtration ainsi que des particules accumulées dans les pores, contribuant ainsi à limiter les accumulations irréversibles et par là même la dérive de perméabilité de la membrane. Cependant, lors de traitement de milieux complexes tel qu'une eau de surface, où des phénomènes d'adsorption sont susceptibles d'intervenir, cette action hydraulique ne permet pas d'éliminer l'intégralité de la résistance additionnelle au transfert et une dérive de perméabilité peut, à plus ou moins long terme, apparaître.

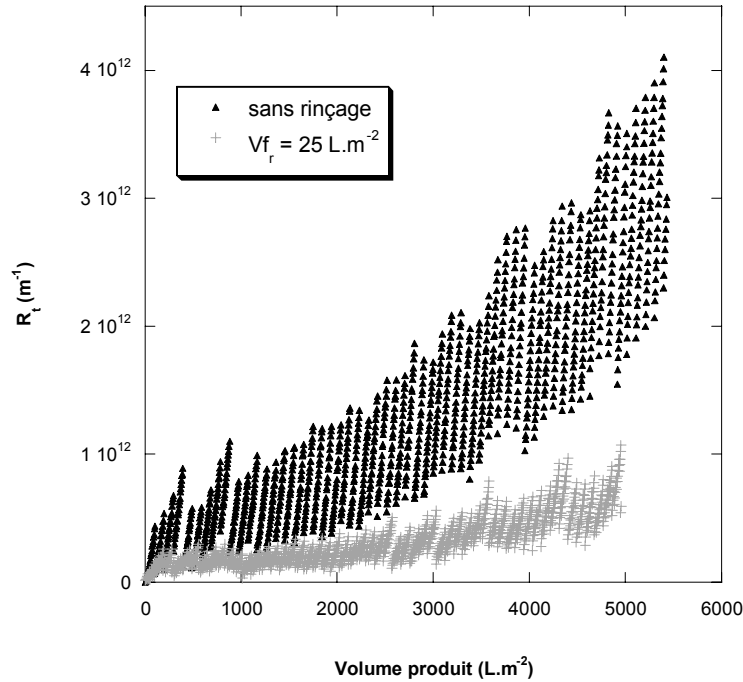
Il est alors intéressant de comparer une opération de filtration menée tel qu'il est d'usage de faire en production d'eau potable, c'est-à-dire alternant filtration et rétrolavages avec une opération que l'on qualifiera ici de « subcritique », c'est-à-dire pour laquelle des rinçages sont réalisés entre les rétrolavages et ce, avant que le volume filtré n'atteigne la valeur critique.

II.2.1 - Evolution du colmatage

Ainsi, la Figure V-11 présente l'évolution de la résistance additionnelle totale avec le volume produit pour deux filtrations durant lesquelles des rétrolavages sont opérés tous les 100 L.m⁻² soit aussi toutes les deux heures avec une fréquence de rinçage de 25 L.m⁻² pour l'une (+) et sans rinçage pour l'autre (▲). Ces filtrations ont été menées sur une durée de 5 jours et à un flux de filtration de 50 L.h⁻¹.m⁻², ce qui correspond à près de 6000 L.m⁻² d'eau filtrée.

Les résultats obtenus permettent de mettre en exergue l'apport des rinçages sur la limitation de l'impact du colmatage : la résistance additionnelle atteint jusqu'à 4.10¹² m⁻¹ pour l'opération classique contre 1.10¹² m⁻¹ pour la filtration incluant des étapes de rinçage après 5 jours de filtration.

La réalisation de rinçages de façon rapprochée permet d'éviter une surconcentration à la membrane qui favoriserait un ou plusieurs des phénomènes susceptibles d'entraîner un colmatage irréversible et notamment les phénomènes d'adsorption plus particulièrement limitants du fait qu'ils ne sont pas ou peu éliminés lors des rétrolavages.



**Figure V-11 : Apport de l'ajout de rinçages dans une opération de filtration sur l'évolution de la résistance - volume filtré entre rétrolavages $V_{f_{RL}} = 100 \text{ L.m}^{-2}$
 $J=50 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ - $Lp_0 = 265 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ @ 20°C - $R_m = 1,35 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$
 turbidité=50 NTU - $UV_{254\text{nm}}=6,9 \text{ m}^{-1}$ - $\text{COD}=10,9 \text{ mg.L}^{-1}$**

Afin d'évaluer s'il y a réellement un effet bénéfique des rinçages sur l'opération globale de production d'eau, il convient de considérer à la fois les avantages (limitation de colmatage) et les inconvénients de cette façon d'opérer. En effet, le résultat positif sur le colmatage, qualitativement attendu, se traduit par des contreparties : les rinçages, moyens de déconcentration supplémentaires, vont avoir un impact économique additionnel sur l'opération qu'il est nécessaire de quantifier ; cet aspect important de l'opération sera discuté dans la section suivante (cf. § II.3 -).

Outre la comparaison entre les deux opérations, une autre remarque importante est à faire puisqu'elle sera récurrente quelles que soient les conditions opératoires : les rétrolavages d'une part ne sont pas totalement efficaces puisqu'une dérive est observée à plus ou moins long terme et d'autre part, ils apparaissent d'efficacité variable, conduisant parfois à une résistance de début de cycle inférieure à celle du cycle précédent.

La comparaison entre rétrolavage et rinçage en se plaçant uniquement d'un point de vue limitation du colmatage peut se faire à deux niveaux : d'une part, en terme de quantité de matière (ou de résistance) évacuée lors de l'action, d'autre part en terme du comportement sur le cycle de filtration suivant. Si le premier point tourne très largement à l'avantage des rétrolavages le second prête à réflexion : en effet, la Figure V-12 représente la résistance de colmatage induite par cycle de filtration en fonction de la résistance de début de cycle pour les expériences présentées Figure V-11. Cette

figure met clairement en évidence que le colmatage induit par une eau réelle dépend directement de l'état de la membrane en début du cycle de filtration.

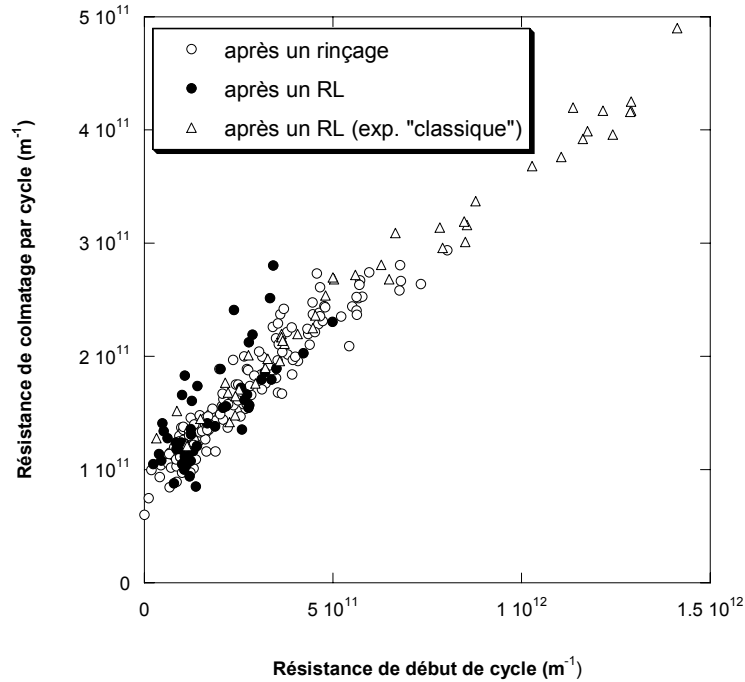


Figure V-12 : Incidence de la résistance de début de cycle sur la résistance de colmatage induite pendant un cycle – (○), (●) $V_f=25 \text{ L.m}^{-2}$ – $V_{f_{RL}}=100 \text{ L.m}^{-2}$ (△) sans rinçage - $V_{f_{RL}}=100 \text{ L.m}^{-2}$

En effet, pour l'opération incluant rinçages et rétrolavages comme pour celle où seuls des rétrolavages sont effectués (pour laquelle la résistance par cycle a été ramenée à 25 L.m^{-2} en considérant une évolution linéaire de la résistance avec le volume filtré) la résistance de colmatage évolue de façon linéaire avec la résistance de début de cycle. Ainsi, il apparaît qu'un manque d'efficacité de l'action hydraulique entraînera les mêmes conséquences sur le cycle suivant, qu'il s'agisse d'un rinçage ou d'un rétrolavage.

II.2.2 - Discussion

La réalisation d'opérations de filtration frontale alternant rinçages et rétrolavages a permis de mettre en évidence que les rétrolavages sont d'efficacité variable. Là encore, plusieurs hypothèses sont envisageables :

- variabilité de la qualité de l'eau
- colmatage par adsorption et/ou blocage interne
- « chemins préférentiels »

Le premier argument présenté pourrait expliquer la variation d'efficacité des rétrolavages ; cependant, un rétrolavage particulièrement efficace est généralement suivi à nouveau d'une dérive. Il semble peu probable que la qualité de l'eau évolue ainsi en dents de scie et de façon si rapide.

La seconde hypothèse proposée permet d'expliquer en grande partie le manque d'efficacité des rétrolavages : en effet, il a été montré précédemment (Figure V-10) que les phénomènes d'adsorption et de blocage interne des pores étaient plus que plausibles en filtration d'eau du Canal du Midi.

L'hypothèse concernant les chemins préférentiels peut avoir diverses origines et conséquences associées :

- La **formation de bouchons** : durant les rétrolavages, si un dépôt est enlevé « par plaques », des bouchons sont susceptibles de se former. La coloration marron foncé que l'on peut observer par transparence à l'intérieur des fibres tend à confirmer la pertinence de cette hypothèse ; les conséquences sur le cycle de filtration suivant dépendent principalement de la position du bouchon [Guigui 2000³⁶]. Cependant, la perte de charge observée lors des rinçages est identique en début d'expérience et après production de 5000 L.m⁻², ce qui nous conduit à écarter la possibilité de bouchons à un quelconque endroit de notre module. La coloration foncée observée pourrait alors être imputable à du blocage interne ou un dépôt non évacué.

- la **compétition cohésion / adhésion** : nous avons précédemment mis en évidence l'éventualité de la formation d'un dépôt cohésif irréversible par rapport à l'arrêt de la filtration (donc qui ne peut être évacué lors d'un rinçage) ; deux scénarios peuvent alors être envisagés lors du rétrolavage (Figure V-13) :

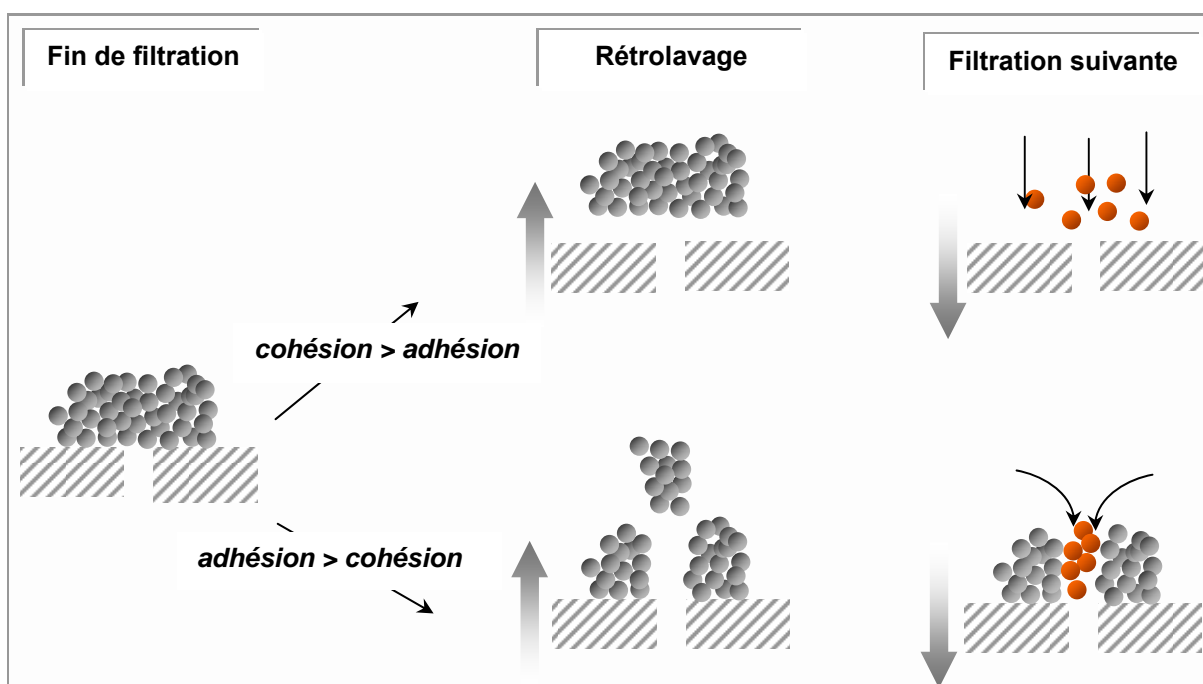


Figure V-13 : Représentation schématique de l'efficacité des rétrolavages

Si le dépôt formé est très cohésif, c'est-à-dire que les interactions soluté / soluté sont fortes, alors il peut être évacué de façon uniforme ; le rétrolavage est considéré comme totalement efficace puisqu'il permet d'évacuer la totalité des particules participant à la limitation au transfert et la filtration suivante commence alors sur une membrane propre.

Par contre, si les forces d'adhésion soluté / membrane prédominent sur les interactions soluté / soluté, seule une partie du dépôt va être évacuée : celle qui est située dans l'axe du pore. La conséquence sur le déroulement de la séquence de filtration suivante en est qu'un même nombre de particules peut conduire à une épaisseur de dépôt donc à une résistance plus importante sur une membrane mal rétrolavée. Ceci pourrait expliquer alors que la résistance pour un cycle de filtration est d'autant plus grande que la résistance résiduelle de début de cycle est élevée comme il a été expérimentalement observé (Figure V-12).

La dispersion de taille de pores de la membrane et la diversité des composés présents dans une eau de surface naturelle permettent d'envisager que les configurations schématisées Figure V-13 interviennent lors d'une même opération à différents endroits du module.

Il a été ici mis en évidence l'efficacité incomplète à plus ou moins long terme des actions hydrauliques ainsi que les conséquences impressionnantes sur l'évolution de résistance de colmatage qui y sont associées. Ce manque d'efficacité à l'échelle de plusieurs cycles est imputé à la combinaison de phénomènes intervenant lors de la filtration d'une eau de surface.

Il a toutefois été souligné que l'inclusion de phases de rinçages réalisées à des fréquences adaptées permet de limiter significativement (d'un facteur 4) la dérive du colmatage par rapport à une opération comportant uniquement des rétrolavages. Mais l'évaluation d'une opération de filtration ne peut se limiter à observer l'évolution de la résistance au colmatage. En effet, les actions hydrauliques vont avoir un effet (direct) sur la consommation d'eau et (indirect) sur la consommation énergétique qu'il est nécessaire d'évaluer pour conclure sur l'effet bénéfique des rinçages sur l'opération dans son ensemble.

II.3 - Analyse globale de l'apport des rinçages

Il reste difficile d'évaluer une opération de filtration à la seule vue des évolutions de pression ou même en traduisant les résultats bruts par une évolution de résistance additionnelle. Il apparaît alors nécessaire d'approfondir l'analyse en incluant une caractérisation des filtrations à un autre niveau.

Le concept de développement durable a été introduit en 1987 dans le Rapport Brundtland « Notre avenir à tous » commandé dans le cadre de la Commission Mondiale sur l'Environnement et le Développement.

Ce rapport définit ainsi cette notion : « *Le développement durable nécessite que les besoins présents soient satisfaits sans compromettre l'aptitude des générations futures à répondre à leurs propres besoins* ».

Ainsi, outre l'aspect social, deux principaux critères se dégagent de cette définition : l'un se rapportant à l'efficacité économique du procédé, et l'autre visant à préserver l'intégrité de l'environnement.

De par cette définition, les opérations durables sont souvent associées à une façon extensive de travailler avec un procédé.

La Figure V-14 présente les différents facteurs à prendre en compte lors de l'évaluation globale d'une opération de filtration ainsi que la façon dont ils sont liés.

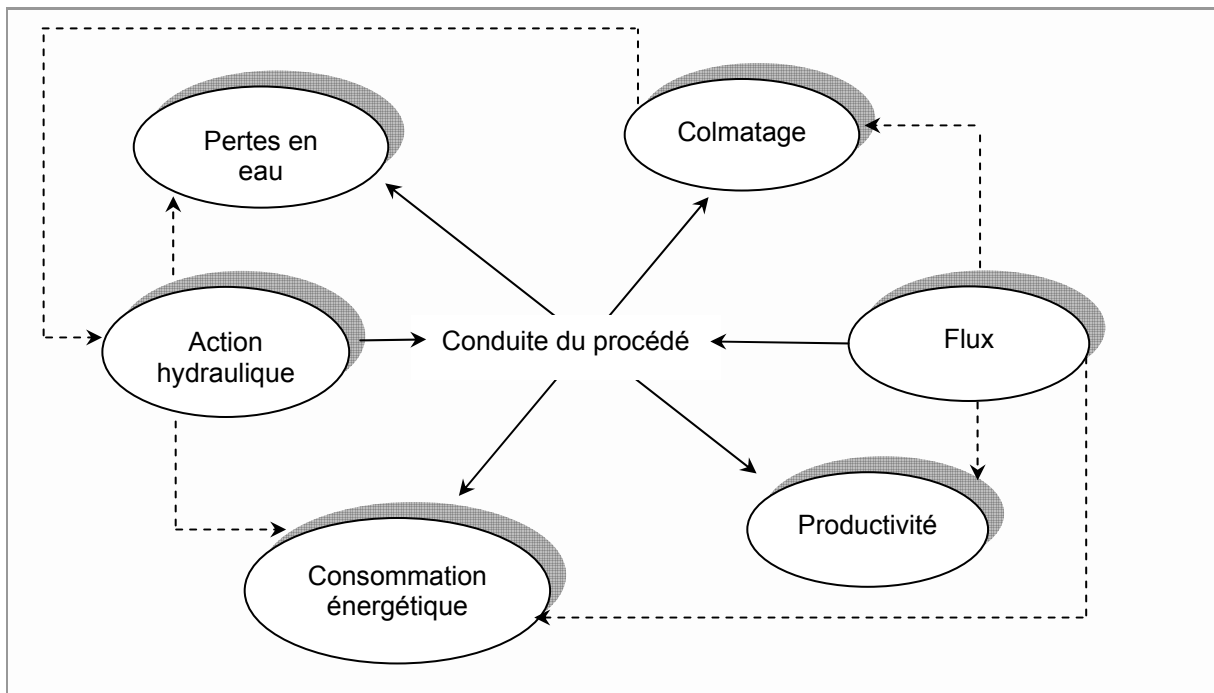


Figure V-14 : Facteurs intervenant dans la définition d'une opération de filtration durable

La conduite du procédé pour une opération de filtration menée en mode frontal peut se résumer au choix du flux de perméation et de la fréquence des actions hydrauliques. Un flux élevé permettra d'améliorer la productivité et par là même de diminuer le coût d'investissement lié à la surface de membrane ; en contre-partie, la consommation énergétique en filtration sera plus élevée et l'impact du colmatage en sera accentué et nécessitera donc la mise en œuvre d'actions hydrauliques consommatrices tant en eau qu'en énergie. Tous ces facteurs intriqués rendent nécessaire l'utilisation de critères permettant d'évaluer l'efficacité d'une conduite de procédés.

II.3.1 - Productivité et consommation énergétique : deux critères clés

L'utilisateur d'un procédé membranaire souhaite produire au maximum (pour rentabiliser son investissement) tout en limitant les coûts de fonctionnement (c'est-à-dire la consommation énergétique). Deux critères d'évaluation peuvent donc être la productivité de l'opération (en terme de volume produit par unité de temps) ou les pertes en eau (volume de rejet par volume pompé) et la consommation énergétique (en Wh par volume produit). Il est à noter ici que nous n'évaluerons que le procédé en fonctionnement, la durabilité du système ne pouvant être déterminée de façon rigoureuse que par l'intégration de critères à long terme tels que l'impact environnemental d'éventuels nettoyages chimiques ou encore la durée de vie des membranes – dont la fabrication nécessite matières premières, solvants et énergie -.

Lors de la filtration d'eaux réelles, la conduite d'opérations en continu est totalement utopique surtout en filtration frontale ; en effet, le colmatage inévitable implique la mise en œuvre de rinçages et/ou de rétrolavages qui vont avoir une incidence sur les deux points cités précédemment.

Pertes en eau et productivité

La productivité, définie ici comme étant le flux réellement disponible à la distribution (éq. [V-2]) va dépendre du flux de filtration mais aussi des caractéristiques des actions hydrauliques et ce, à deux titres : d'une part ces actions entraînent des pertes en eau, d'autre part elles impliquent un arrêt de la production.

$$productivité = \frac{Volume\ produit}{temps\ total} \times \frac{1}{surface\ filtrante} \quad [V-2]$$

Les pertes en eau interviennent dans les phases visant à limiter ou éliminer le colmatage à savoir lors des rinçages et des rétrolavages. Toutefois, il est important de considérer ces deux étapes différemment dans la mesure où leur incidence sur la consommation d'eau va avoir un poids différent : lors des expériences réalisées dans ces travaux, les rinçages utilisent un volume, V_r , 10 fois le volume interne des fibres soit environ 160 mL (correspondant à 2,3 L.m⁻²) alors que les rétrolavages sont effectués à raison d'un volume V_{RL} de 6,4 L par m² de membrane. De plus, les rétrolavages utilisent de l'eau préalablement ultrafiltrée alors que les rinçages sont réalisés directement avec l'eau brute.

Comme il a été signalé précédemment la durée de chacune de ces opérations est également à prendre en compte puisqu'il s'agit de périodes de non-production.

Ainsi, les pertes en eau imputables à chacune de ces actions peuvent être déterminées par les équations suivantes :

$$\% \text{ pertes RL} = \frac{\text{volume consommé}}{\text{volume pompé}} = \frac{\sum_0^i i \cdot V_{RL}}{J \cdot t_f + \sum_0^j j \cdot V_r} \quad [\text{V-3}]$$

$$\% \text{ pertes rinçage} = \frac{\text{volume consommé}}{\text{volume pompé}} = \frac{\sum_0^j j \cdot V_r}{J \cdot t_f + \sum_0^j j \cdot V_r} \quad [\text{V-4}]$$

où i et j sont le nombre de rétrolavages et de rinçages respectivement et t_f représente le temps cumulé de filtration.

Consommation énergétique

De façon générale, la puissance théorique consommée pour le transfert d'un fluide est le produit d'un débit par une perte de charge ; ainsi, lors de la production d'eau potable, la consommation énergétique va intervenir, avec un poids plus ou moins important, dans chacune des étapes :

- lors de la filtration frontale via la pression transmembranaire (P_{tm}) et le débit de perméation (il est à noter qu'en filtration tangentielle s'ajouterait la consommation énergétique liée à la recirculation). Ainsi, un flux élevé, qui, comme on l'a vu précédemment permet d'améliorer la productivité, va induire une consommation d'énergie plus importante du fait de la pression transmembranaire alors nécessaire.
- lors des rinçages via les pertes de charge (ΔP_r) liées à la circulation du fluide. Les pertes de charge dans une conduite (ici les fibres) droite, sont déterminées à partir de la loi d'Hagen-Poiseuille en régime laminaire :

$$\Delta P_r = \frac{128 \cdot \mu \cdot L \cdot Q}{\pi \cdot d_i^4} \quad [\text{V-5}]$$

où Q est le débit, d_i le diamètre interne des fibres et L la longueur totale du module.

- lors des rétrolavages par le biais de la pression transmembranaire ($P_{tm_{RL}}$) qui, rappelons-le, sont réalisés à une pression nettement supérieure à celle utilisée en filtration puisqu'en l'occurrence un flux de $300 \text{ L.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ est utilisé pendant cette étape. Pour quantifier la consommation énergétique lors de cette opération, une pression transmembranaire moyenne sur la durée de l'étape sera considérée.

Le Tableau V-4 récapitule de façon purement qualitative l'impact de chacune des étapes de l'opération sur les pertes en eau et la consommation énergétique.

Tableau V-4 : Contribution qualitative de chacune des étapes

	Pertes en eau	Consommation énergétique
Filtration	0	+
Rinçage	+	0
Rétrolavage	++	+++

Ainsi, les conditions opératoires devront être adaptées au poids que l'on souhaite attribuer à chacun des deux paramètres que sont la productivité et la consommation énergétique. La conséquence de ces derniers peut être traduite ainsi :

- une faible productivité va nécessiter une importante surface de membrane entraînant un surcoût à l'investissement en terme de module de filtration et des éléments associés (canalisations, pompes, vannes, ...) mais aussi éventuellement en terme de génie civil. Le prix des membranes allant en diminuant, cette contrainte devient de moins en moins limitante mais il ne faut pas oublier toutefois que la production de membranes a un coût environnemental.
- La consommation énergétique a un premier impact à court terme puisqu'elle va entraîner un coût d'exploitation qui peut être limitant en production d'eau potable et un second impact à plus long terme dans la mesure où la consommation énergétique (même si elle n'est pas toujours considérée par l'utilisateur de membrane lors de l'achat) est un paramètre clé de la durabilité d'un procédé.

Un compromis est donc à trouver ; cela ne pourra se faire qu'en considérant l'installation sur toute sa durée de vie dans la mesure où il s'agira de comparer coût d'investissement et coût de fonctionnement.

Ces paramètres peuvent être évalués tout au long de l'opération de façon à quantifier l'impact des conditions opératoires et du colmatage associé. C'est ce qui est proposé sur la Figure V-15 pour un flux de $50 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$, des rinçages réalisés tous les 25 L.m^{-2} et des rétrolavages effectués après 100 L.m^{-2} .

Cette figure présente l'évolution de la consommation énergétique (au-dessus de l'axe des abscisses) et le temps nécessaire pour produire un volume donné (au-dessous de l'axe des abscisses). Les courbes foncées représentent les résultats obtenus à partir des filtrations présentées sur la Figure V-11. Les courbes les plus claires représentent quant à elles la consommation énergétique et le temps minimums pour produire un volume donné en l'absence de colmatage et donc d'actions pour y remédier : c'est la limite théorique en dessous de laquelle (pour une membrane de perméabilité donnée) il n'est pas possible de descendre. Ainsi les écarts entre les courbes foncées et claires traduisent le surcoût engendré par le colmatage.

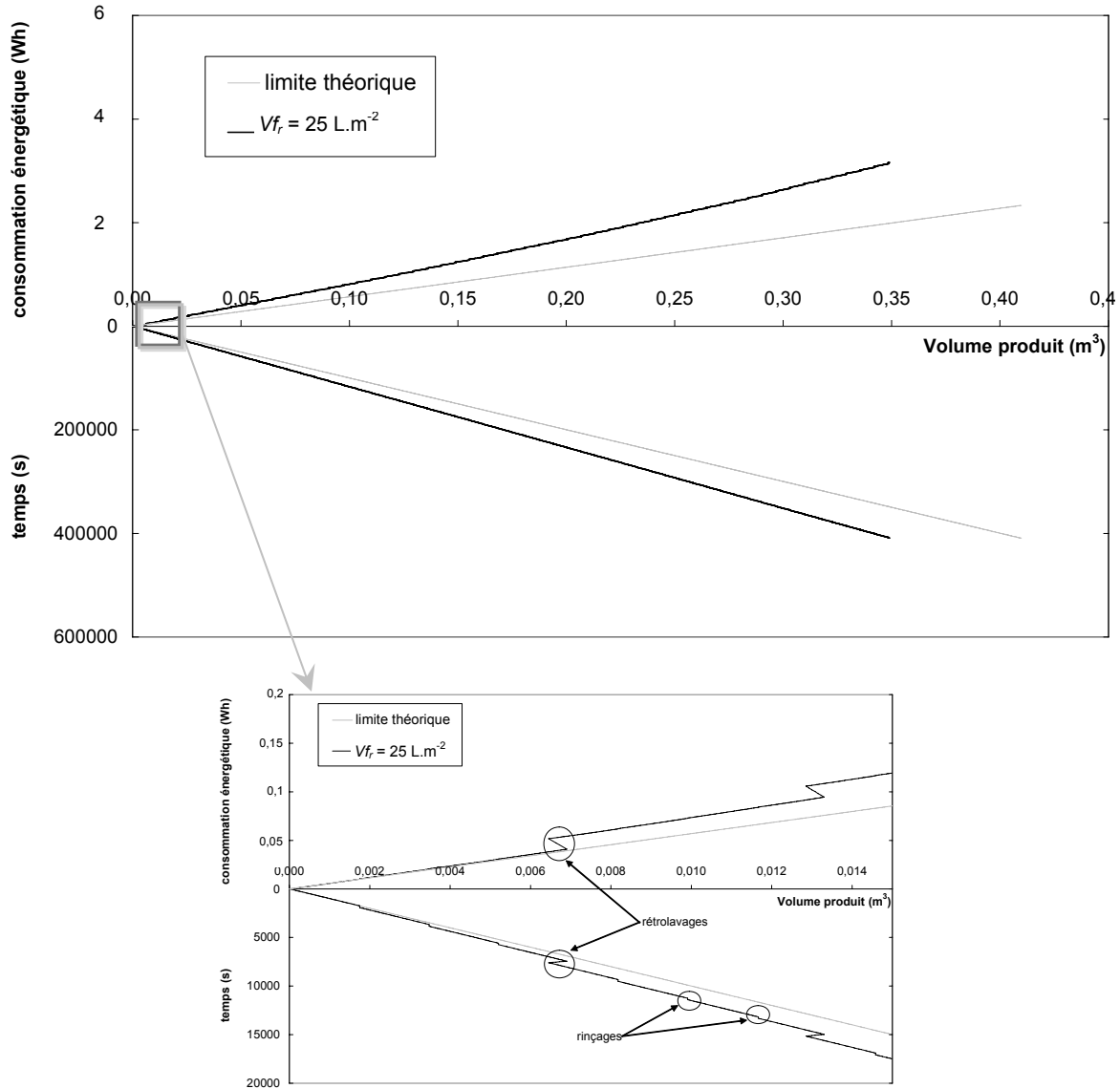


Figure V-15 : Evaluation quantitative de la consommation énergétique et de la productivité -
 $J=50 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2} - V_f=25 \text{ L.m}^{-2} - V_{fRL}=100 \text{ L.m}^{-2}$

Les pertes en eau – responsables de l'écart à l'idéalité du paramètre **productivité** (partie inférieure du graphique) – ne dépendent que des conditions opératoires à savoir, flux de filtration, fréquences et volumes utilisés lors des actions hydrauliques et ce, à la condition que ces paramètres opératoires ne soient pas modifiés pendant toute l'opération. La productivité est donc, ici, sensiblement inférieure à la limite théorique (pour un flux donné), en partie du fait de la réalisation de rinçages qui sont consommateurs en temps mais surtout du fait des rétrolavages qui, en plus de leur durée – qui correspond à une phase de non-production –, consomment de l'eau préalablement produite comme le souligne le zoom de la Figure V-15.

L'évaluation quantitative de la **consommation énergétique** (partie supérieure du graphique) nécessite une analyse des données expérimentales puisque, comme nous l'avons vu précédemment, va intervenir dans sa détermination le comportement de la membrane en terme de colmatage vis-à-vis de l'eau traitée et ce, tant durant la filtration que lors des rétrolavages (il est à noter que la perte de charge durant les phases de rinçage n'a pas présenté d'évolution détectable au cours de nos expériences). Sur l'exemple proposé, la consommation énergétique est bien plus élevée que dans un cas idéal pour ce flux. Le zoom souligne que le surplus de consommation énergétique est dû en grande partie à la réalisation périodique des rétrolavages (les rinçages ne consommant que peu d'énergie).

Si la Figure V-15 présente l'évolution des critères clés au cours de la production, il apparaît également intéressant d'estimer la contribution de chacune des étapes de l'opération à ces deux critères.

Ainsi, la Figure V-16 présente les proportions d'eau pompée, utilisée dans les rinçages ainsi que lors des rétrolavages et ce, pour l'expérience présentée précédemment.

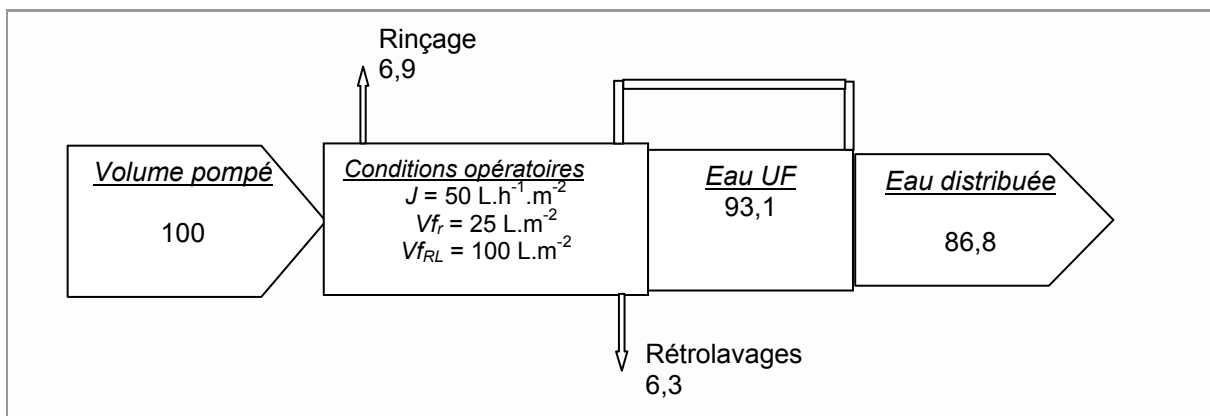


Figure V-16 : Evaluation quantitative de la répartition des pertes en eau

Il apparaît que malgré des rinçages réalisés de façon plus rapprochée que les rétrolavages, le volume consommé sur l'ensemble de l'opération pour effectuer des rinçages est similaire à celui utilisé lors des rétrolavages. Le rendement en eau de cette opération est de l'ordre de 87%.

De même, la Figure V-17 présente, de façon analogue que pour les pertes en eau – et pour les mêmes conditions opératoires –, la contribution de chacune des étapes à la consommation énergétique. Il est à préciser que les valeurs proposées ici correspondent à un temps de filtration donné ; en effet toute modification de la vitesse de colmatage entraînerait inéluctablement une modification tant de l'énergie consommée elle-même que des proportions imputables à chacune des étapes.

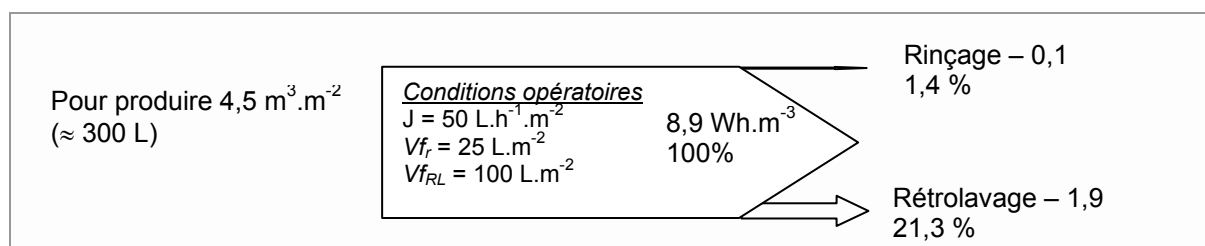


Figure V-17 : Evaluation quantitative de répartition de la consommation énergétique

Il est ici souligné que les rétrolavages sont particulièrement pénalisants en terme de consommation énergétique dans la mesure où ils y contribuent à raison de plus de 20 % contre moins de 2 % pour l'ensemble des phases de rinçages.

II.3.2 - Effet des conditions opératoires sur les critères clés

Divers facteurs sont susceptibles d'avoir un impact sur les performances des opérations en terme de limitation du colmatage et de ses conséquences. Cela part de la qualité de l'eau à traiter et de ses variations, passe par le choix du matériau membranaire adapté mais aussi par un choix judicieux des paramètres opératoires parmi lesquels on peut distinguer la fréquence des rinçages et des rétrolavages ainsi que le flux de filtration.

Effet des rinçages

L'évaluation des critères clés que sont la productivité et la consommation énergétique est ici utilisée pour quantifier l'impact des rinçages sur l'ensemble de l'opération.

La Figure V-18 présente la consommation énergétique et le temps nécessaires pour produire un volume donné pour les expériences de filtration présentées section II.2 - du présent chapitre.

Si les pertes en eau au cours de la manipulation ne comprenant pas de rinçage sont moindres, permettant de se rapprocher du cas idéal, il n'en est pas de même en ce qui concerne la consommation énergétique qui diverge rapidement : le poids important que prend le colmatage entraîne une augmentation de la résistance au transfert en filtration mais aussi lors des rétrolavages. Pour l'expérience comportant des rinçages tous les $25 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2}$, même si la consommation énergétique reste plus élevée que dans un cas idéal, on peut remarquer que son évolution générale est quasiment linéaire ce qui s'explique par le fait que l'on arrive à stabiliser les capacités de la membrane (Figure V-11) ; le surplus de consommation énergétique est alors du en grande majorité à la réalisation périodique de rétrolavages (les rinçages ne consommant que très peu d'énergie).

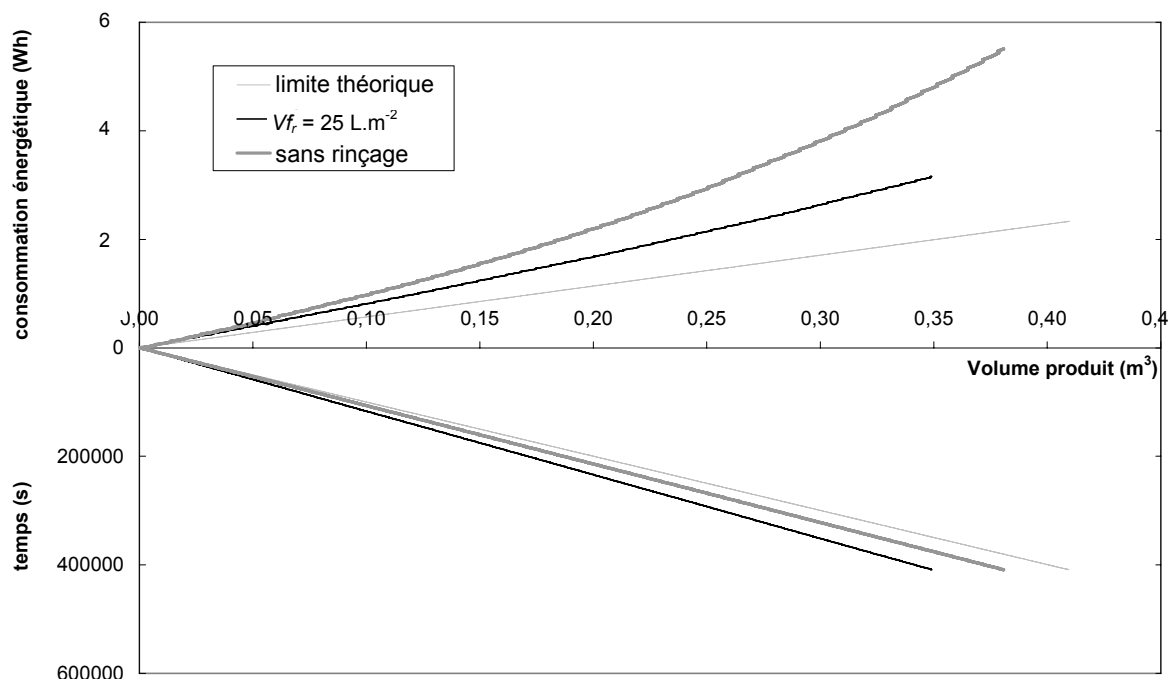


Figure V-18 : Effet des rinçages sur la consommation énergétique et la productivité
 $J=50 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ - $V_{fRL}=100 \text{ L.m}^{-2}$

Le Tableau V-5 permet de souligner ces différences en présentant, outre les pertes en eau constantes tout au long de l'opération, la consommation énergétique globale après production de 1 et 4,5 $\text{m}^3.\text{m}^{-2}$ et ce, pour les deux expériences.

Tableau V-5 : Synthèse des pertes en eau et consommation énergétique

Expérience	Consommation énergétique (Wh.m^{-3})		Productivité	
	Après 1 $\text{m}^3.\text{m}^{-2}$	Après 4,5 $\text{m}^3.\text{m}^{-2}$	Pertes en eau (%)	J réel ($\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$)
Sans rinçage	9,5	13,0	6,5	46,4
Avec rinçages	8,0	8,9	13,2	44,2

Les pertes en eau conduisent à une différence de flux réel – i.e. le flux disponible à la distribution (donc différent du flux de perméation) – inférieure à 5% alors que la consommation énergétique est, après production de 70 L soit 1 $\text{m}^3.\text{m}^{-2}$, de 17 % supérieure lorsque seuls des rétrolavages sont opérés. De plus, la non-linéarité de la consommation énergétique avec le volume produit observée sur la Figure V-18 correspond à une augmentation de 30 % de l'énergie dépensée lorsque la production passe de 1 à 4,5 $\text{m}^3.\text{m}^{-2}$ alors que cette augmentation est limitée à 10 % lorsque des rinçages sont mis en œuvre.

Effet du flux de filtration

L'effet du flux de filtration va être notable à deux titres : d'une part il a été vu précédemment que le colmatage et les conditions critiques qui y sont associées sont très directement liés au flux de filtration ; d'autre part, si un flux élevé permet d'améliorer la productivité, une augmentation de consommation énergétique importante y est également associée.

Ainsi, deux opérations ont été menées en parallèle avec des flux de 50 et 80 L.h⁻¹.m⁻² et ce avec les mêmes volumes filtrés entre les actions hydrauliques, à savoir 25 L.m⁻² entre les rinçages et 200 L.m⁻² entre les rétrolavages.

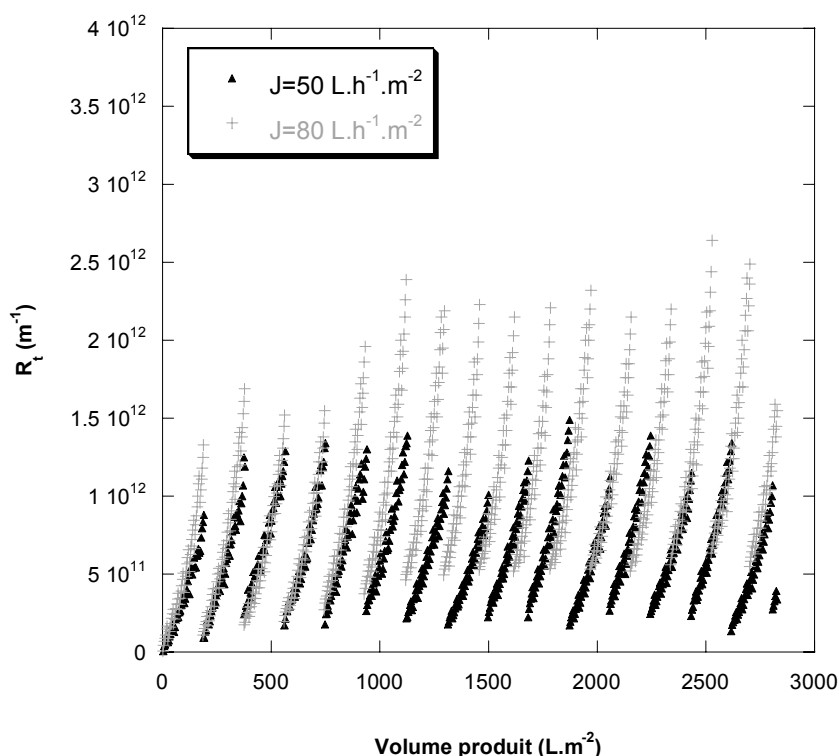


Figure V-19 : Evaluation du colmatage – Influence du flux de filtration- $V_f = 25 \text{ L.m}^{-2}$ - $V_{f_{RL}} = 200 \text{ L.m}^{-2}$ - Les perméabilités initiales (L_p_0) en L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹ sont pour chacun des flux : (+) 220 ; (▲) 210 - (25 NTU, $UV_{254nm}=6,4 \text{ m}^{-1}$, $COD=6,1 \text{ mg.L}^{-1}$, $MES=32 \text{ mg.L}^{-1}$)

L'évolution de la résistance de colmatage avec le volume d'eau produite est reportée Figure V-19 pour le flux de 50 (▲) et 80 (+) L.h⁻¹.m⁻². Si les conditions opératoires choisies ont permis de stabiliser la résistance de début de cycle sur les deux opérations (après 2000 L.m⁻² pour le flux le plus élevé), celle-ci est environ deux fois plus élevée pour un flux de 80 L.h⁻¹.m⁻² que pour l'opération menée à 50 L.h⁻¹.m⁻². On peut de plus noter que la résistance de colmatage par cycle est elle aussi plus importante lorsqu'un flux élevé est employé.

Dès lors, il est intéressant de regarder l'évaluation plus globale de l'opération comme proposé précédemment de façon à quantifier les différences, qui ne paraissent pas ici en terme de colmatage particulièrement discriminantes vis-à-vis de l'une ou l'autre des opérations.

C'est ce qui est proposé Figure V-20 en indiquant pour chacune des opérations ce qu'il en aurait été en filtration d'une eau n'entraînant pas de colmatage dans les mêmes conditions opératoires.

Cette figure permet de mettre en évidence une évolution globale de la consommation énergétique relativement linéaire dans la mesure où le colmatage est stabilisé ; toutefois son évolution considérée à l'échelle d'un cycle diverge rapidement du cas idéal du fait de l'important colmatage par cycle et ceci est d'autant plus vrai que le flux est élevé. De plus, la consommation associée au rétrolavage est, elle aussi, plus importante puisque liée à la résistance de fin de cycle.

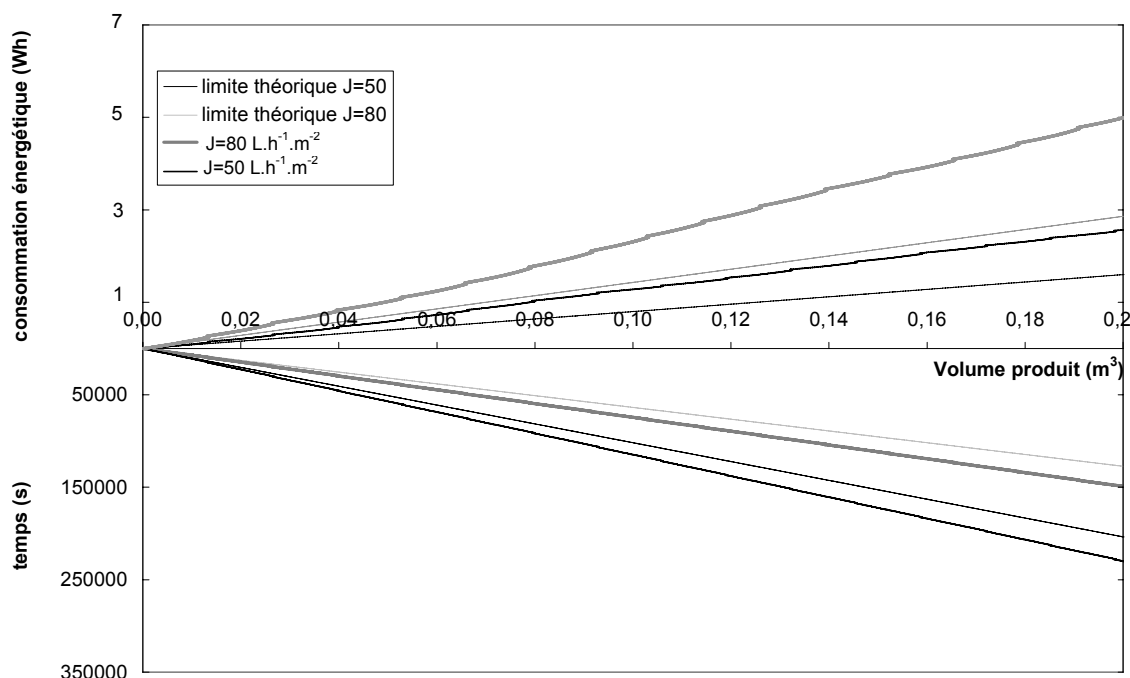


Figure V-20 : Effet du flux de filtration sur la consommation énergétique et la productivité
 $Vf_r = 25 \text{ L.m}^{-2} - Vf_{RL} = 200 \text{ L.m}^{-2}$

Ainsi, si l'on considère ces deux opérations après la production de $0,2 \text{ m}^3$, soit en l'occurrence près de 3000 L.m^{-2} , une productivité augmentée d'un facteur 1,5 a ici nécessité une consommation énergétique double.

Effet de la membrane

Ici sont analysés les résultats obtenus en comparaison des matériaux membranaires puisqu'il s'agit de l'un des enjeux du projet Mem'Eau.

Le choix du matériau membranaire va avoir une importance à deux titres : d'une part en terme de sensibilité au colmatage et plus spécifiquement à sa contribution irréversible, et d'autre part en terme

de consommation énergétique liée de façon directe à la perméabilité, ces deux aspects n'étant pas forcément directement corrélés.

Ainsi, les deux membranes à notre disposition, en dérivé cellulosique et en polysulfone, ont été utilisées en parallèle de façon à déterminer leur sensibilité au colmatage en filtration d'une eau identique. Ces opérations ont été conduites à un flux de $50 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ avec un volume filtré entre rinçages de 25 L.m^{-2} et des rétrolavages réalisés tous les 100 L.m^{-2} sur une semaine correspondant à près de 9000 L filtrés par m^2 de membrane.

La Figure V-21 présente l'évolution de la résistance au transfert additionnelle, R_t , en fonction du volume filtré et ce, pour les deux matériaux membranaires.

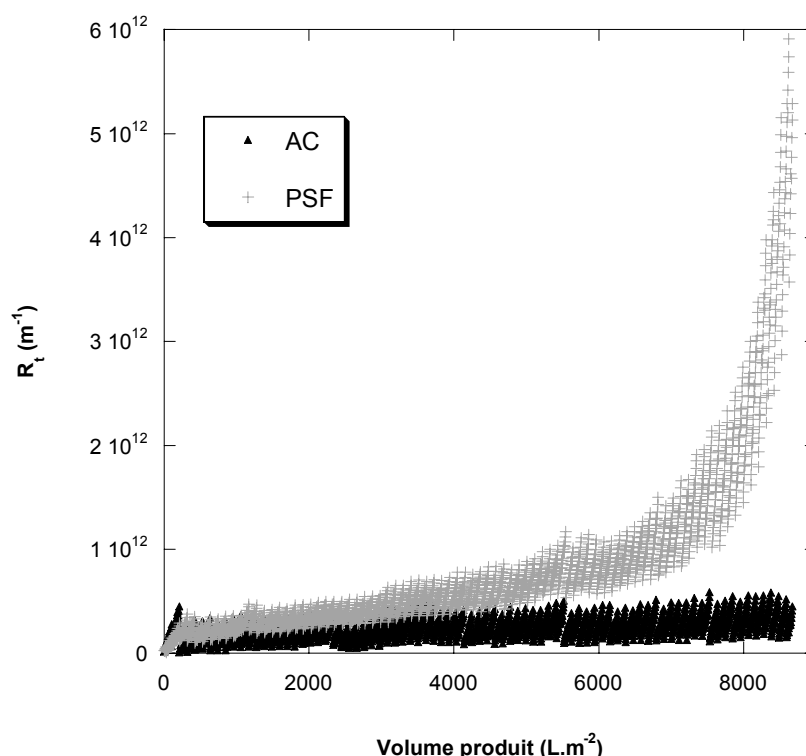


Figure V-21 : Evaluation du colmatage - comparaison des membranes en acétate et en polysulfone - $J=50 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ - $Vf_r = 25 \text{ L.m}^{-2}$ - $Vf_{RL} = 100 \text{ L.m}^{-2}$ - Les perméabilités initiales (Lp_0) en $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ sont pour chacune des expériences : (+) 630 ; (\blacktriangle) 240 (18 NTU, $UV_{254\text{nm}}=5,9 \text{ m}^{-1}$, $\text{COD}=4,5 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{MES}=22 \text{ mg.L}^{-1}$)

Il apparaît que lors de l'utilisation de la membrane en acétate de cellulose (\blacktriangle), ces conditions opératoires permettent de limiter le colmatage et d'en stabiliser l'évolution avec une résistance de début de cycle d'à peine $2 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-1}$ en fin d'expérience. Au contraire, la membrane en polysulfone (+), bien que présentant en début d'expérience une vitesse de colmatage relativement faible avec une résistance de début de cycle qui augmente de façon régulière jusqu'à un volume filtré d'environ $6 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}$, présente ensuite une dérive spectaculaire jusqu'à atteindre des résistances de début de cycle de l'ordre de $3,5 \cdot 10^{12} \text{ m}^{-1}$ rappelant encore une fois les comportements observés avec les bio

réacteurs à membrane et amenant un complément à la notion de volume filtré critique via celle de temps critique, la première se rapportant à une maîtrise du colmatage à l'échelle d'un ou de quelques cycles alors que la seconde relate une variation brusque du comportement de la membrane vis-à-vis d'une eau donnée.

Ces résultats semblent particulièrement discriminants envers la membrane en polysulfone vis-à-vis de celle en acétate de cellulose ; cependant, cette conclusion hâtive peut être largement remise en cause lorsque l'on s'attache à évaluer ces opérations non plus en considérant le colmatage en lui-même mais son impact sur le coût énergétique comme présenté sur la Figure V-22.

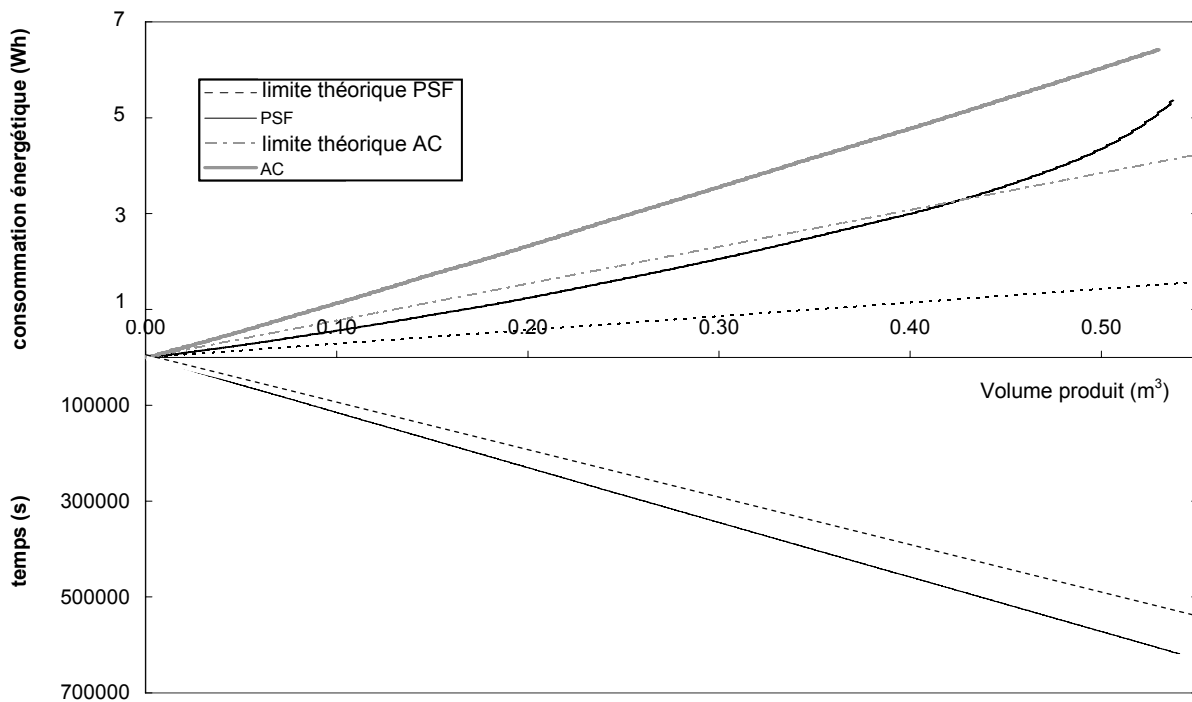


Figure V-22 : Effet de la membrane sur la consommation énergétique et la productivité

$$J = 50 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2} - Vf_r = 25 \text{ L.m}^{-2} - Vf_{RL} = 100 \text{ L.m}^{-2}$$

En effet, il apparaît que même en fin d'expérience, où rappelons le, la résistance de colmatage est environ 20 fois plus élevée sur la polysulfone que sur l'acétate de cellulose, à pertes en eau identiques (mêmes conditions opératoires) la consommation énergétique globale reste sensiblement inférieure avec la membrane en polysulfone.

Ce gain énergétique provient de la différence importante de résistance initiale de la membrane qui permet, malgré une dérive de perméabilité, de rester dans des conditions avantageuses.

Une étude à plus long terme permettrait de prendre en considération les nettoyages chimiques, d'ores et déjà nécessaires sur la polysulfone contrairement à l'acétate, qui nécessitent à la fois consommation d'eau et d'énergie mais aussi de produits chimiques donc avec un impact environnemental non négligeable.

III - Conclusion

Ce chapitre visait à mettre en évidence l'existence d'un volume filtré critique déterminé à l'échelle d'un cycle et d'évaluer ses conséquences sur des opérations menées sur des durées plus significatives.

La procédure développée au CHAPITRE III sur des suspensions colloïdales modèles a été étendue à la filtration d'eaux réelles : une première étude menée sur une cellule fonctionnant à pression constante et sur une eau peu turbide a permis d'envisager un comportement similaire. En effet, d'une part il est apparu que sous des conditions opératoires bien spécifiques il était possible d'éviter un colmatage irréversible ; d'autre part il a été prouvé que le degré d'irréversibilité dépendait de la force appliquée, ici en terme de pression – par analogie au flux-. L'étude d'une eau chargée en particules sur des expériences de filtration opérées à flux constant a permis de confirmer cette tendance : un volume filtré de l'ordre de 20 L.m^{-2} pour un flux de $50 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$ permet, à l'échelle d'un cycle, de restaurer intégralement la perméabilité de la membrane.

Il a par la suite été mis en évidence qu'un rinçage (apparemment) efficace à l'échelle d'un cycle était suivi à plus ou moins court terme d'une dérive de la perméabilité. Cette observation indique qu'une surconcentration conduisant à un colmatage irréversible est possible malgré une évacuation régulière de matière : l'inclusion de rinçages dans l'opération de filtration permet de limiter les phénomènes d'adsorption, et/ou de blocage de pores mais pas de les éviter totalement la conséquence directe pouvant alors être la formation d'un dépôt.

La mise en œuvre d'actions hydrauliques plus poussées, en l'occurrence des rétrolavages a alors été envisagée. La comparaison de filtrations dites « classiques » avec une opération qualifiée de « subcritique », incluant des rinçages après des volumes filtrés inférieurs au volume filtré critique déterminé à partir de cycles filtration rinçage, a permis de souligner l'apport des rinçages dans une opération de filtration menée sur de longues durées : la résistance au transfert s'en est trouvée réduite d'un facteur supérieur à 4.

Restait alors à considérer le « coût » de ces phases de rinçages ; pour ce faire, pertes en eau et consommation énergétique ont été évaluées, les premières en tenant compte tant de l'eau consommée que des temps d'arrêt de production et la seconde en considérant toutes les étapes de l'opération et les conséquences du colmatage associé aux conditions opératoires. Les phases de rinçage réalisées à des fréquences adaptées, bien qu'augmentant légèrement les pertes en eau, permettent toutefois de largement limiter la consommation énergétique dans la mesure où le colmatage est mieux maîtrisé. Le flux de filtration ainsi que le matériau membranaire ont également été testés. Il reste cependant indispensable de garder à l'esprit que cette évaluation n'est valable que dans le cas où le colmatage est stabilisé et nécessite donc un passage inévitable par des essais de longue durée à l'échelle pilote. De plus, une évaluation globale de l'opération intégrant le coût d'investissement, les nettoyages des membranes ainsi que leur durée de vie serait nécessaire pour estimer la durabilité de l'opération.

CONCLUSION GENERALE

Les opérations de filtration menées à flux constant et en mode frontal ont fait l'objet de cette étude dans le cadre du traitement de l'eau en vue de sa potabilisation.

Plus précisément, notre attention s'est portée sur l'amélioration de la compréhension des phénomènes de colmatage dont la **maîtrise** et l'**anticipation** sont, on le sait, indispensables à une bonne gestion du procédé dans son ensemble. Dans ce cadre, l'effort a été accentué sur la caractérisation de l'irréversibilité, c'est-à-dire une accumulation de matière nécessitant une action hydraulique poussée, dans la mesure où ce point a été identifié comme verrou majeur du développement des procédés de séparation par membrane et plus particulièrement encore lors de filtrations frontales.

L'approche expérimentale a, dans un premier temps, eu pour objectif d'identifier les fractions (taille ou composé) responsables du colmatage ; si l'impact des composés dissous a été mis en évidence de façon significative, les conclusions que l'on peut tirer en ce qui concerne le caractère hydrophile / hydrophobe est beaucoup plus nuancé : même si des fractions comme les acides hydrophiles par exemple présentent un caractère colmatant marqué, le comportement de chacune des fractions semble être totalement modifié lorsque celles-ci sont considérées de façon isolée ou bien dans leur milieu naturel (l'eau brute). Il ne suffit donc pas d'identifier la présence d'une de ces fractions pour préjuger du caractère colmatant de l'eau étudiée. Seules des analyses très nombreuses de l'eau par cette méthode associées à la détermination de leur potentiel colmatant pourrait permettre statistiquement de dégager (ou non) une corrélation. Cette étude souligne les difficultés auxquelles on peut s'attendre en essayant de relier des paramètres analytiques décrivant un milieu dilué aux conséquences sur une membrane qui « voit » une suspension pouvant être plus de mille fois plus concentrée (et ainsi présenter un caractère en terme de composition, d'interactions et donc d'affinité envers la membrane totalement différent).

Avec l'idée de proposer une caractérisation du fluide lorsqu'il est concentré par filtration, un protocole a, dans un deuxième temps, été développé de façon à identifier de façon rigoureuse les paramètres opératoires conduisant à l'apparition d'un colmatage irréversible lors d'opérations de filtration frontale. Ce test consiste à alterner des périodes de filtration (de volume croissant) et de rinçage opérées dans des conditions contrôlées de façon à déterminer le moment où une résistance irréversible persiste après la phase de rinçage, traduisant ainsi la formation d'un dépôt adhérent à la surface de la membrane. L'intérêt de cette méthode a été démontré sur des suspensions de particules de latex et de bentonite pour lesquelles il a été possible d'identifier un volume filtré critique (*VFC*) en dessous duquel un simple rinçage permet d'éviter le colmatage. Il a été mis en évidence que le *VFC* conduisant à un colmatage irréversible est d'autant plus grand que le flux de filtration est faible (la convection dans ces conditions étant plus faible).

L'analyse des résultats expérimentaux a conduit à quantifier cette transition entre colmatage réversible et irréversible via la pression osmotique critique qui est associée à la concentration maximale que l'on peut atteindre en phase dispersée. Une valeur élevée de pression osmotique critique traduit une stabilité ou une résistance à la concentration de la dispersion importantes lui permettant de ne s'agréger à la surface de la membrane que pour des conditions opératoires en terme de flux ou de volume filtré élevés. Les valeurs bien différentes trouvées pour ce paramètre pour les particules de latex (40 KPa) et de bentonite (6 KPa) traduisent une résistance à la concentration plus élevée pour les particules de latex. Cette caractérisation donne ainsi un renseignement sur le couple suspension à traiter / membrane par le biais d'une résistance au colmatage qui est complémentaire des procédures actuelles qui caractérisent le potentiel de colmatage (ou résistance de colmatage) des couches déposées lors de la filtration. En perspectives, ces études devraient maintenant se poursuivre sur d'autres types de dispersions (silices, nanoparticules ...) plus ou moins déstabilisées afin de constituer une première base de données de pression osmotique critique mais aussi éventuellement de révéler les limites expérimentales de cette approche (incidence de l'adsorption, de la diffusion pour les espèces de petites tailles ou encore de la gamme de flux).

Cette approche a été validée par des simulations du colmatage considérant des mécanismes successifs de polarisation de concentration (accumulation d'une phase dispersée) et de dépôt (formation d'une phase condensée agrégée à la surface de la membrane). Les simulations (à partir de mesures de pression osmotique prédéterminées expérimentalement par compression osmotique) permettent de traduire correctement l'effet du flux sur la cinétique de filtration moyennant l'adaptation de la taille moyenne qui décrit la suspension. Les simulations présentent en effet une extrême sensibilité à la taille des particules, ce qui en fait un paramètre ajustable dans la mesure où sa détermination précise est délicate. Les simulations mettent en évidence la présence d'un volume filtré critique dont l'évolution se fait avec l'inverse du flux de perméation et amènent donc des éléments de compréhension et de description significatifs de l'accumulation de matière en filtration membranaire. La confrontation de cette approche théorique et des résultats expérimentaux a permis de souligner les différences qui peuvent exister entre la détermination expérimentale d'une pression osmotique critique

– 40 KPa – par filtration (qui rend compte d'une agrégation « hétérogène » d'une suspension sur la membrane) et celle déterminée par dialyse – 15 KPa – (qui traduit une agrégation « homogène » de la dispersion). La différence entre ces deux valeurs – inhérente au procédé permettant leur détermination – pourrait alors être assimilée à la relation entre cohésion et adhésion et amener de nombreux éléments sur l'efficacité attendue des rétrolavages par exemple. En perspective, cet aspect là devrait être approfondi par l'étude expérimentale de suspensions et de membranes différentes pour jouer sur la balance adhésion / cohésion et par l'intégration dans les modèles théoriques de l'effet de la membrane par le biais d'interactions spécifiques membrane-soluté.

La procédure de détermination du volume filtré critique a été étendue aux cas d'eaux réelles (eau du Canal du Midi). Les résultats similaires à ceux obtenus pour les dispersions colloïdales (même si la transition entre colmatage réversible et irréversible est plus graduelle) permettent de mettre en évidence qu'un choix adéquat du couple volume filtré / force agissante (flux ou pression) permet de restaurer intégralement les capacités de la membrane. La détermination du volume filtré critique doit maintenant être adaptée de façon à diminuer significativement le volume et le temps nécessaires à la détermination de ce paramètre. Ceci souligne l'intérêt du développement d'outils expérimentaux qui permettraient d'effectuer une mesure en ligne de ce paramètre et ainsi d'être réactifs quant à la conduite des procédés vis-à-vis des variations de qualité d'eau.

Le volume filtré critique mis en évidence, une autre partie de l'étude a consisté à rechercher ses implications possibles dans le **contrôle** et la **maîtrise** du colmatage lors de la production d'eau par cycles filtration / décolmatage, en envisageant notamment l'utilisation de simples rinçages comme une alternative des rétrolavages.

Des expériences de filtration « sub-critiques » ont été menées en enchaînant des cycles de filtration et de rinçage de telle façon que le volume filtré durant le cycle de filtration soit inférieur à la valeur du VFC. Il est ainsi possible d'opérer la filtration de suspensions colloïdales à long terme sans qu'apparaisse de résistance résiduelle. Pour des eaux de surface, ce comportement est seulement observé sur les premiers cycles. En effet, des opérations sur de plus longues durées ont conduit à une dérive de la résistance au transfert : un rinçage en apparence efficace étant inévitablement suivi à plus ou moins long terme d'une résistance résiduelle traduisant le développement d'un colmatage irréversible. L'évacuation incomplète de matière ainsi mise en évidence est inhérente à la complexité des eaux de surface qui, de par leur diversité de composés, vont induire adsorption, déstabilisation partielle ...

Le fonctionnement stabilisé sur le long terme en utilisant des rinçages comme seul moyen de déconcentration ne peut être envisagé sur une eau complexe comme l'est le Canal du Midi ; cependant, la mise en œuvre de rinçages combinée à la réalisation de rétrolavages permet de fonctionner de façon que l'on peu qualifier de durable. En effet, les rinçages consomment peu d'énergie et une quantité d'eau limitée et permettent d'évacuer régulièrement la matière « à moindre

frais » et de limiter ainsi l'impact du colmatage sur l'opération : le colmatage se traduit par l'augmentation de la résistance au transfert et, par là même, de la consommation énergétique. Le limiter de façon continue permet une meilleure maîtrise de l'opération dans son ensemble : une opération comportant des phases de rinçage a permis de limiter la consommation énergétique de plus de 30 % en augmentant les pertes en eau de moins de 8%. Le matériau membranaire utilisé a une grande incidence sur l'opération : la membrane en polysulfone apparaît comme étant plus sensible que celle en acétate de cellulose aux phénomènes conduisant au colmatage irréversible. Toutefois sa faible résistance permet, à pertes en eau équivalentes, de limiter la consommation énergétique sur une période de filtration correspondant à plus de 5000 L.m⁻².

Il serait intéressant de mener ce type d'expérimentation sur des eaux à traiter moins chargées. En effet, le VFC va avoir un impact d'autant plus important sur la conduite du procédé que sa valeur sera élevée. La connaissance du VFC dans ces conditions et son utilisation comme paramètre pour optimiser la fréquence des rinçages pourrait permettre de limiter grandement les pertes en eau et diminuant de façon significative la fréquence des actions de nettoyage.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. **Aimar P.**, Some kinetics aspects in the concept of critical flux, *Oral communication at FCF'04, Lappeenranta, Finlande* (2004).
2. **Akbari A., Desclaux S., Remigy J. C., Aptel P.**, Treatment of textile dye effluents using a new photografted nanofiltration membrane, *Desalination* 149, 101-107 (2002).
3. **Aouabed A., Ben Aim R., Hadj-Boussaad D. E.**, Extraction and Characterisation of Organic Matter from Surface Waters (Reservoir of Keddara in Algeria), *Environmental Technology* 22, 597-606 (2001).
4. **Aoustin E., Schafer A. I., Fane A. G., Waite T. D.**, Ultrafiltration of natural organic matter, *Separation and Purification Technology* 22-23, 63-78 (2001).
5. **Aptel P., Buckley C. A.**, Water Treatment Membrane Process, *McGraw-Hill* (1996).
6. **Bacchin P.**, Formation et résistance au transfert d'un dépôt de colloïdes sur une membrane d'ultrafiltration, *Thèse de l'Université Paul Sabatier, Laboratoire de Génie Chimique, Toulouse*, (1994).
7. **Bacchin P., Meireles M., Aimar P.**, Modelling of filtration: from the polarised layer to deposit formation and compaction, *Desalination* 145, 139-146 (2002a).
8. **Bacchin P., Si-Hassen D., Starov V., Clifton M. J., Aimar P.**, A unifying model for concentration polarization, gel-layer formation and particle deposition in cross-flow membrane filtration of colloidal suspensions, *Chemical Engineering Science* 57, 77-91 (2002b).
9. **Bellhouse B. J., Costigan G., Abhinava K., Merry A.**, The performance of helical screw-thread inserts in tubular membranes, *Separation and Purification Technology* 22-23, 89-113 (2001).
10. **Bequet S., Abenoza T., Aptel P., Espenan J.-M., Remigy J.-C., Ricard A.**, New composite membrane for water softening, *Desalination* 131, 299-305 (2000).
11. **Boerlage S. F. E., Kennedy M. D., Aniye M. P., Abogrean E., Tarawneh Z. S., Schippers J. C.**, The MFI-UF as a water quality test and monitor, *Journal of Membrane Science* 211, 271-289 (2003).
12. **Boerlage S. F. E., Kennedy M. D., Dickson M. R., El Hodali D. E. Y., Schippers J. C.**, The modified fouling index using ultrafiltration membranes (MFI-UF): characterisation, filtration mechanisms and proposed reference membrane, *Journal of Membrane Science* 197, 1-21 (2002).
13. **Bonnet-Gonnet C.**, Dégonflement et regonflement osmotiques de dispersions de latex, *Thèse de l'Université Paris 6, Paris*, (1993).
14. **Bonnet-Gonnet C., Belloni L., Cabane B.**, Osmotic pressure of latex dispersion, *Langmuir* 10, 4012-4021 (1994).

15. **Bowen W. R., Williams P. M.**, Obtaining the Osmotic Pressure of Electrostatically Stabilized Colloidal Dispersions from Frontal Ultrafiltration Experiments, *Journal of Colloid and Interface Science* 233, 159-163 (2001).
16. **Bowen W. R., Jenner F.**, Dynamic ultrafiltration model for charged colloidal dispersions: A Wigner-Seitz cell approach, *Chemical Engineering Science* 50, 1707-1736 (1995).
17. **Cabane B., Hénon C.**, Liquides. Solutions, dispersions, émulsions, gels, *Editions Belin* (2003).
18. **Chellam S., Jacangelo J. G.**, Existence of critical recovery and impact of operational conditions on potable water microfiltration, *Journal of Environmental Engineering* 124, 1211-1219 (1998).
19. **Chen V., Fane A. G., Madaeni S., Wenten I. G.**, Particle deposition during membrane filtration of colloids: transition between concentration polarization and cake formation, *Journal of Membrane Science* 125, 109-122 (1997).
20. **Cho B. D., Fane A. G.**, Fouling transients in nominally sub-critical flux operation of a membrane bioreactor, *Journal of Membrane Science* 209, 391-403 (2002).
21. **Cho J., Amy G., Pellegrino J.**, Membrane filtration of natural organic matter: factors and mechanisms affecting rejection and flux decline with charged ultrafiltration (UF) membrane, *Journal of Membrane Science* 164, 89-110 (2000).
22. **Clifton M. J., Abidine N., Aptel P., Sanchez V.**, Growth of the polarization layer in ultrafiltration with hollow-fibre membranes, *Journal of Membrane Science* 21, 233-245 (1984).
23. **Crozes G., Anselme C., Mallevalle J.**, Effect of adsorption of organic matter on fouling of ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science* 84, 61-77 (1993).
24. **Daufin G., Rene F., Aimar P.**, Les séparations par membrane dans les procédés de l'industrie alimentaire, *Lavoisier Tech & Doc* (1998).
25. **Defrance L., Jaffrin M. Y.**, Comparison between filtrations at fixed transmembrane pressure and fixed permeate flux: application to a membrane bioreactor used for wastewater treatment, *Journal of Membrane Science* 152, 203-210 (1999).
26. **Eberl M., Landman K. A., Scales P. J.**, Scale-up procedures and test methods in filtration: a test case on kaolin plant data, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 103, 1-10 (1995).
27. **Espinasse B.**, Approche Théorique et Expérimentale de la Filtration Tangentielle de Colloïdes : Flux Critique et Colmatage, *Thèse de l'Université Paul Sabatier, Laboratoire de Génie Chimique, Toulouse*, (2003).
28. **Espinasse B., Bacchin P., Aimar P.**, On an experimental method to measure critical flux in ultrafiltration, *Desalination* 146, 91-96 (2002).
29. **Fan L., Harris J. L., Roddick F. A., Booker N. A.**, Influence of the characteristics of natural organic matter on the fouling of microfiltration membranes, *Water Research* 35, 4455-4463 (2001).
30. **Fan L., Roddick F. A., Booker N. A.**, Fouling of microfiltration membranes by the fractional components of natural organic matter in surface water, *Water Science and Technology: Water Supply* 2, 313-320 (2002).
31. **Field R. W., Wu D., Howell J. A., Gupta B. B.**, Critical flux concept for microfiltration fouling, *Journal of Membrane Science* 100, 259-272 (1995).

32. **Fred Fu L., Dempsey B. A.**, Modeling the effect of particle size and charge on the structure of the filter cake in ultrafiltration, *journal of membrane science* 149, 221-240 (1998).
33. **Gesan-Guiziu G., Boyaval E., Daufin G.**, Critical stability conditions in crossflow microfiltration of skimmed milk: transition to irreversible deposition, *journal of membrane science* 158, 211-222 (1999).
34. **Goslan E. H.**, Natural Organic Matter Character and Reactivity: Assessing Seasonal Variation in a Moorland Water, *Thèse de l'université de Cranfield, School of Water Science*, Cranfield, (2003).
35. **Gourgues C.**, Ultrafiltration de suspensions de bentonite par des fibres creuses : production d'eau potable, *Thèse de l'Université Paul Sabatier, Laboratoire de Génie Chimique*, Toulouse, (1991).
36. **Guigui C.**, Procédé hybride de coagulation/ultrafiltration pour la potabilisation des eaux de surface, *Thèse de l'Université Paul Sabatier, Laboratoire de Génie Chimique*, Toulouse, (2000).
37. **Guigui C., Manno P., Moulin P., Clifton M. J., Rouch J. C., Aptel P., Laine J. M.**, The use of Dean vortices in coiled hollow-fibre ultrafiltration membranes for water and wastewater treatment, *Desalination* 118, 73-79 (1998).
38. **Harmant P., Aimar P.**, Coagulation of Colloids Retained by Porous Wall, *AIChE Journal* 42, 3523-3531 (1996).
39. **Harmant P., Aimar P.**, Coagulation of colloids in a boundary layer during cross-flow filtration, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 138, 217-230 (1998).
40. **Hermia J.**, Constant pressure blocking filtration laws-application to power-law non-newtonian fluids, *Trans. IChemE.* 60, 183-187 (1982).
41. **Hirata T., Hashimoto A.**, Experimental assessment of the efficacy of microfiltration and ultrafiltration for Cryptosporidium removal, *Water Science and Technology* 38, 103-107 (1998).
42. **Hong S., Elimelech M.**, Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes, *journal of membrane science* 132, 159-181 (1997).
43. **Howe K. J.**, Effect of coagulation pretreatment on membrane filtration performance, *Thèse de l'Université de l'Illinois, Department of Civil Engineering*, Urbana-Champaign, (2001).
44. **Howe K. J., Clark M. M.**, Fouling of microfiltration and ultrafiltration membranes by natural waters, *Environmental Science & Technology* 36, 3571-3576 (2002).
45. **Howell J. A.**, Sub-critical flux operation of microfiltration, *journal of membrane science* 107, 165-171 (1995).
46. **Jacangelo J. G., Rhodes Trussell R., Watson M.**, Role of membrane technology in drinking water treatment in the United States, *Desalination* 113, 119-127 (1997).
47. **Jaffrin M. Y., Ding L. H., Akoum O., Brou A.**, A hydrodynamic comparison between rotating disk and vibratory dynamic filtration systems, *journal of membrane science* 242, 155-167 (2004).
48. **Jones K. L., O'Melia C. R.**, Ultrafiltration of protein and humic substances: effect of solution chemistry on fouling and flux decline, *journal of membrane science* 193, 163-173 (2001).

49. **Jonsson A. S., Jonsson B.**, Ultrafiltration of Colloidal Dispersions--A Theoretical Model of the Concentration Polarization Phenomena, *Journal of Colloid and Interface Science* 180, 504-518 (1996).
50. **Jonsson C., Jonsson A. S.**, Influence of the membrane material on the adsorptive fouling of ultrafiltration membranes, *journal of membrane science* 108, 79-87 (1995).
51. **Jucker C., Clark M. M.**, Adsorption of aquatic humic substances on hydrophobic ultrafiltration membranes, *journal of membrane science* 97, 37-52 (1994).
52. **Kennedy M., Kim S. M., Mutenyo I., Broens L., Schippers J.**, Intermittent crossflushing of hollow fiber ultrafiltration systems, *Desalination* 118, 175-187 (1998).
53. **Kulovaara M., Metsamuuronen S., Nystrom M.**, Effects of aquatic humic substances on a hydrophobic ultrafiltration membrane, *Chemosphere* 38, 3485-3496 (1999).
54. **Laabs C., Amy G., Jekel M.**, Organic colloids and their influence on low-pressure membrane filtration, *Water Science and Technology* 50, 311-316 (2004).
55. **Laborie S., Cabassud C., Durand-Bourlier L., Laine J. M.**, Fouling control by air sparging inside hollow fibre membranes--effects on energy consumption, *Desalination* 118, 189-196 (1998).
56. **Laine J.-M., Vial D., Moulart P.**, Status after 10 years of operation -- overview of UF technology today, *Desalination* 131, 17-25 (2000).
57. **Laine J. M., Hagstrom J. P., Clark M. M., Mallevalle J.**, Effects of ultrafiltration membrane composition, *Journal of American Water Works Association* 81, 61-67 (1989).
58. **Le Clech P., Jefferson B., Chang I. S., Judd S. J.**, Critical flux determination by the flux-step method in a submerged membrane bioreactor, *journal of membrane science* 227, 81-93 (2003).
59. **Lee N., Amy G., Croue J. P., Buisson H.**, Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM), *Water Research* 38, 4511-4523 (2004).
60. **Leenheer J. A.**, Comprehensive Approach to Preparative Isolation and Fractionation of Dissolved Organic Carbon from Natural Waters and Wastewaters, *Environmental Science & Technology* 15, 578-587 (1981).
61. **Lin C. F., Huang Y. J., Hao O. J.**, Ultrafiltration processes for removing humic substances: effect of molecular weight fractions and PAC treatment, *Water Research* 33, 1252-1264 (1999).
62. **Lin C. F., Lin T. Y., Hao O. J.**, Effects of humic substance characteristics on UF performance, *Water Research* 34, 1097-1106 (2000).
63. **Maartens A., Swart P., Jacobs E. P.**, Membrane Pretreatment: A Method for Reducing Fouling by Natural Organic Matter, *Journal of Colloid and Interface Science* 221, 137-142 (2000).
64. **Malcom R. M., MacCarthy P.**, Quantitative evaluation of XAD-8 and XAD-4 resins used in tandem for removing organic solutes from water, *Environment International* 18, 597-607 (1992).
65. **Martin-Mousset B., Croue J. P., Lefebvre E., Legube B.**, Distribution and characterization of dissolved organic matter of surface waters, *Water Research* 31, 541-553 (1997).

66. **Mavrov V., Nikolov N. D., Islam M. A., Nikolova J. D.**, An investigation on the configuration of inserts in tubular ultrafiltration module to control concentration polarization, *Journal of membrane science* 75, 197-201 (1992).
67. **Michaels A. S.**, New separation technique for the CPI, *Chemical Engineering Progress* 64, 31-42 (1968).
68. **Moulin P., Manno P., Rouch J. C., Serra C., Clifton M. J., Aptel P.**, Flux improvement by Dean vortices: ultrafiltration of colloidal suspensions and macromolecular solutions, *Journal of membrane science* 156, 109-130 (1999).
69. **Nakatsuka S., Nakate I., Miyano T.**, Drinking water treatment by using ultrafiltration hollow fiber membranes, *Desalination* 106, 55-61 (1996).
70. **Observateur OCDE**, Une crise de l'eau ?, *OCDE Observateur* Avril, (2003).
71. **OCDE**, Perspectives de l'environnement de l'OCDE, *les Editions de l'OCDE* (2001).
72. **Ognier S., Wisniewski C., Grasmick A.**, Membrane bioreactor fouling in sub-critical filtration conditions: a local critical flux concept, *Journal of membrane science* 229, 171-177 (2004).
73. **Petsev D. N., Starov V. M., Ivanov I. B.**, Concentrated dispersion of charged colloidal particles: sedimentation, ultrafiltration and diffusion, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 81, 65-81 (1993).
74. **Peuravuori J., Pihlaja K.**, Multi-method characterization of lake aquatic humic matter isolated with two different sorbing solids, *Analytica Chimica Acta* 363, 235-247 (1998).
75. **Porter M. C.**, Concentration polarization with membrane ultrafiltration, *Industrial Engineering Chemistry Product Research and Development* 11, 234-248 (1972).
76. **Rautenbach R., Albrecht R.**, Membrane Processes, *John Wiley & Sons* (1989).
77. **Richardson S. D.**, Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 22, 666-684 (2003).
78. **Rosberg R.**, Ultrafiltration (new technology), a viable cost-saving pretreatment for reverse osmosis and nanofiltration -- A new approach to reduce costs, *Desalination* 110, 107-113 (1997).
79. **Sadiq R., Rodriguez M. J.**, Disinfection by-products (DBPs) in drinking water and predictive models for their occurrence: a review, *Science of The Total Environment* 321, 21-46 (2004).
80. **Schafer A. I.**, Natural organics removal using membranes, *Thèse de l'université du New South Wales, UNESCO Centre for Membrane Science and Technology*, Sydney, Australie, (1999).
81. **Schafer A. I., Schwicker U., Fischer M. M., Fane A. G., Waite T. D.**, Microfiltration of colloids and natural organic matter, *Journal of membrane science* 171, 151-172 (2000).
82. **Schippers J. C., Verdouw J.**, The modified fouling index, a method of determining the fouling characteristics of water, *Desalination* 32, 137-148 (1980).
83. **Serra C.**, Ultrafiltration frontale par fibres creuses : dimensionnement des modules et simulation du procédé en clarification des eaux, *Thèse de l'Université Paul Sabatier, Laboratoire de Génie Chimique*, Toulouse, (1996).

84. **Sherwood J. D.**, Initial and final stages of compressible filtercake compaction, *AIChE Journal* 43, 1488-1493 (1997).
85. **Sherwood J. D., Meeten G. H.**, The filtration properties of compressible mud filtercakes, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 18, 73-81 (1997).
86. **Sibille I.**, Stabilité biologique des réseaux de distribution d'eau potable, *L'Annee Biologique* 37, 117-161 (1998).
87. **Taniguchi M., Kilduff J. E., Belfort G.**, Low fouling synthetic membranes by UV-assisted graft polymerization: monomer selection to mitigate fouling by natural organic matter, *journal of membrane science* 222, 59-70 (2003).
88. **Thurman E. M., Malcom R. M.**, Preparative isolation of aquatic humic substances, *Environmental Science & Technology* 15, 463-466 (1981).
89. **Van den Broeck C., Lostak F., Lekkerkerker H. N. W.**, The effect of direct interactions on Brownian diffusion, *the Journal of Chemical Physics* 74, 2006-2010 (1981).
90. **Wetterau G. E., Clark M. M., Anselme C.**, A dynamic model for predicting fouling effects during the ultrafiltration of a groundwater, *journal of membrane science* 109, 185-204 (1996).
91. **Wijmans J. G., Nakao S., Van Den Berg J. W. A., Troelstra F. R., Smolders C. A.**, Hydrodynamic resistance of concentration polarization boundary layers in ultrafiltration, *journal of membrane science* 22, 117-135 (1985).
92. **Wu D., Howell J. A., Field R. W.**, Critical flux measurement for model colloids, *journal of membrane science* 152, 89-98 (1999).
93. **Young W. F., Horth H., Crane R., Ogden T., Arnott M.**, Taste and odour threshold concentrations of potential potable water contaminants, *Water Research* 30, 331-340 (1996).
94. **Yuan W., Zydney A. L.**, Humic acid fouling during microfiltration, *journal of membrane science* 157, 1-12 (1999).
95. **Yuan W., Zydney A. L.**, Humic acid fouling during ultrafiltration, *Environmental Science and technology* 34, 5043-5050 (2000).
96. **Zeman L. L., Zydney A. L.**, Microfiltration and Ultrafiltration - Principles and applications, *Marcel Dekker Inc.* (1996).
97. **Zick A. A., Homsy G. M.**, Stokes flow through periodic arrays of spheres, *Journal of Fluid Mechanics* 115, 13-26 (1982).

NOMENCLATURE

A	Aire de membrane		m^2
a,b,c,d,e,f	Coefficients intervenant dans le calcul de pression osmotique		
C_a	Concentration dans l'alimentation	$g.L^{-1}$	$kg.m^{-3}$
C_p	Concentration dans le perméat	$g.L^{-1}$	$kg.m^{-3}$
D	Coefficient de diffusion		$m^2.s^{-1}$
d_i	Diamètre interne des fibres		m
d_e	Diamètre externe des fibres		m
d_p	Diamètre des particules		m
$H(\phi)$	Fonction de Happel		-
i	Nombre de rétrolavages		
j	Nombre de rinçages		
J	Flux volumique	$L.h^{-1}.m^{-2}$	$m.s^{-1}$
$K(\phi)$	Coefficient de sédimentation		-
L_p	Perméabilité hydraulique	$L.h^{-1}.m^{-2}.bar^{-1}$	$m.Pa^{-1}.s^{-1}$
L_t	Longueur totale du module		m
M	Masse		kg
m	Compressibilité		-
N	Flux de matière		$Kg.m^{-2}.s^{-1}$
n_f	Nombre de fibres par module		-
P_{tm}	Pression transmembranaire	bar	Pa
p_i	Pression à l'interface dépôt ou membrane / suspension		Pa
p_m	Pression à la membrane		Pa
ΔP	Pertes de charge	bar	Pa
R	Résistance totale		m^{-1}
R_{ads}	Résistance due à l'adsorption		m^{-1}
R_d	Résistance de dépôt		m^{-1}
R_{irrev}	Résistance irréversible		m^{-1}
R_m	Résistance de la membrane		m^{-1}
R_{res}	Résistance résiduelle		m^{-1}
R_{rev}	Résistance réversible		m^{-1}

R_t	Résistance additionnelle totale		m^{-1}
r_p	Rayon de particule		m
t	Temps		s
T	Température	°C	K
V_p	Volume des particules		m^3
V	Volume		m^3
V_f	Volume filtré	$L.m^{-2}$	$m^3.m^{-2}$
V_{int}	Volume intérieur des fibres		m^3
$V_{s_{cp}}$	Volume de solide dans la couche polarisée		
V_{s_d}	Volume de solide dans le dépôt		
x	Distance normale à la membrane		m

Indices

0	Membrane propre
a	Alimentation
cp	Close package
crit	Critique
f	Fin de cycle
i	Début de cycle ou interface
m	Membrane
n, n+1	Cycle n, cycle n+1
p	Perméat
r	Rinçage
RL	Rétrolavage

Caractères grecs

α	Résistance spécifique de dépôt	$m.kg^{-1}$
ε	Degré de vide	-
δ	Epaisseur de la couche limite	m
ϕ	Fraction volumique	-
ϕ_{crit}	Fraction volumique critique	-
ϕ_m	Fraction volumique à la membrane	
π	3,141592654	

Π	Pression osmotique		Pa
$\Delta\Pi$	Gradient de pression osmotique		Pa
Π_a	Pression osmotique dans l'alimentation		Pa
Π_{crit}	Pression osmotique critique		Pa
Π_m	Pression osmotique à la membrane		Pa
ρ	Masse volumique		Kg.m^{-3}
μ_a	Viscosité dynamique de l'alimentation		Pa.s
μ_s	Viscosité dynamique du solvant		Pa.s
ζ	Potentiel zêta	mV	V

Nombres adimensionnels

Sh_{cl}	Nombre de Sherwood	-
Sc	Nombre de Schmidt	-
Re	Nombre de Reynolds	-

Abréviations

AC	Acétate de Cellulose	
AF	Acide fulvique	
AH	Acide humique	
COD	Carbone organique dissous	mg.L^{-1}
COT	Carbone organique total	mg.L^{-1}
EB	Eau brute	
EV1...EV5	Electrovannes	
FI	Fouling Index	
FIT	Indicateur transmetteur de débit	
HPI	Fraction hydrophile	
HPO	Fraction hydrophobe	
HPSEC	Chromatographie d'exclusion stérique	
MFI	Modified fouling index	
MOD	Matière organique dissoute	
MON	Matière organique naturelle	
NPOC	Carbone organique non purgeable	mg.L^{-1}

P0...P3	Pompes		
PSF	Polysulfone		
PT	Transmetteur de pression		
RL	Rétrolavages		
SDI	Silt Density Index		
TT	Transmetteur de température		
UF	Ultrafiltration		
UV	Absorption ultra violet		m^{-1}
V1 ... V6	Vannes manuelles		
VFC	Volume filtré critique	$L.m^{-2}$	$m^3.m^{-2}$

Annexe I

Descriptif du projet Mem'Eau (<http://www.riteau.org/>)

Titre :

« Procédé de clarification de l'eau par ultrafiltration : pour une gestion maîtrisée de la qualité, de l'énergie et des coûts »

Financement :

Ministère de l'Economie, des Finances et de l'Industrie

Résumé du projet :

Il s'agit de concevoir une nouvelle génération d'usines de clarification d'eaux à partir d'un ensemble de travaux scientifiques et technologiques couvrant tous les aspects de l'élaboration des membranes à la conduite des installations. Les progrès scientifiques et l'expérience acquise depuis plus de dix ans indiquent que des améliorations importantes peuvent encore être apportées aux usines actuelles utilisant l'ultrafiltration comme opération de clarification, combinée ou non à d'autres étapes de traitement. Une nouvelle fibre creuse sera mise au point ; elle sera moins sensible au colmatage et lavable avec des produits peu ou pas polluants. L'élaboration de cette membrane sera optimisée au niveau de sa structure pour aboutir à des propriétés de flux, rétention et durabilité améliorées par rapport aux produits existants. Le procédé d'ultrafiltration sera étudié pour que la conduite de l'opération se déroule en mode frontal et au moindre coût en fonction des caractéristiques de l'eau brute à traiter : pour cela la cinétique de colmatage sera modélisée, l'efficacité du rétrolavage étudiée et le système de commande sera automatisé pour assurer une conduite optimale de l'installation.

Partenaires :

Partenaires	Rôle	Unité / Service
Aquasource	Coordonnateur	Direction Technique
INSAT	Partenaire	Laboratoire d'Ingénierie des Procédés de l'Environnement
ONDEO DEGR	Partenaire	ONDEO DEGREMONT
SERAM	Partenaire	Laboratoire LTVP de l'ENSAM
SFEC	Partenaire	Service procédé
Univ. Paul Sabatier	Partenaire	Univ. Paul Sabatier - laboratoire de Génie Chimique

Annexe II

Modèles de colmatage

De nombreux modèles ont été développés de façon à décrire les différents mécanismes de colmatage intervenant en filtration frontale.

Blocage complet

L'hypothèse sur laquelle est basé ce modèle consiste à considérer que chaque particule arrivant à la surface de la membrane va participer au blocage complet des pores [Hermia 1982⁴⁰] ; l'aire obstruée est alors proportionnelle au volume filtré.

Blocage intermédiaire

Cette loi est formulée en supposant que chaque particule se déposant sur un pore le bouche et qu'une particule peut, contrairement au blocage complet, se déposer à tout endroit de la membrane.

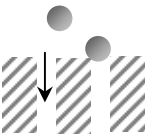
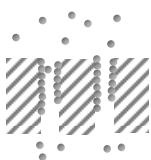
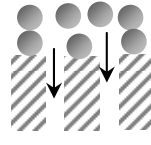
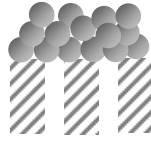
Blocage standard

Dans cette loi, décrivant le colmatage occasionné par de petites particules, on considère un dépôt de particules sur la paroi interne des pores qui conduit à une diminution proportionnelle de la section de passage dans les pores avec le volume filtré.

Filtration sur gâteau

Ce modèle de filtration est probablement le plus utilisé ; il est notamment à l'origine du développement des indicateurs de colmatage. Il consiste à décrire la formation progressive et régulière d'un dépôt à la surface de la membrane dont la croissance est alors proportionnelle au volume filtré.

Tableau -AI : Loix de filtration en mode frontal

Loi de filtration	principe	Ptm constante		J constant	
Blocage complet		$\frac{d^2t}{dV^2} = \left(\frac{dt}{dV}\right)^n$	n=2	$\frac{dPtm}{dV} = k \cdot (Ptm)^n$	n=2
		V=f(t)	$V = \frac{J_0 \cdot A}{K_b} \cdot (1 - e^{-K_b \cdot t})$		
		J=f(t)	$J = J_0 \cdot e^{-K_b \cdot t}$	Ptm=f(t)	$\frac{Ptm_0}{Ptm} = 1 - K_b \cdot t$
		J=f(V)	$J = J_0 - \frac{K_b \cdot V}{A}$	Ptm=f(V)	$\frac{Ptm_0}{Ptm} = 1 - \frac{K_b \cdot V}{A \cdot J_0}$
Blocage standard		$\frac{d^2t}{dV^2} = \left(\frac{dt}{dV}\right)^n$	n=3/2	$\frac{dPtm}{dV} = k \cdot (Ptm)^n$	n=3/2
		V=f(t)	$\frac{t}{V} = \frac{K_s}{2} \cdot t + \frac{1}{A \cdot J_0}$		
		J=f(t)	$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_0} \cdot \left(1 + \frac{K_s}{2} \cdot J_0 \cdot A \cdot t\right)^2$	Ptm=f(t)	$\frac{1}{A \cdot J_0} \cdot \left(\frac{Ptm_0}{Ptm}\right)^{1/2} = \frac{1}{A \cdot J_0} - \frac{K_s}{2} \cdot t$
		J=f(V)	$J = J_0 \cdot \left(1 - \frac{K_s}{2} \cdot V\right)^2$	Ptm=f(V)	$\left(\frac{Ptm_0}{Ptm}\right)^{1/2} = 1 - \frac{K_s}{2} \cdot V$
Blocage intermédiaire		$\frac{d^2t}{dV^2} = \left(\frac{dt}{dV}\right)^n$	n=1	$\frac{dPtm}{dV} = k \cdot (Ptm)^n$	n=1
		V=f(t)	$K_i \cdot V = \ln(1 + K_i \cdot J_0 \cdot A \cdot t)$		
		J=f(t)	$\frac{1}{J \cdot A} = K_i \cdot t + \frac{1}{J_0 \cdot A}$	Ptm=f(t)	$\ln\left(\frac{Ptm}{Ptm_0}\right) = K_i \cdot J_0 \cdot A \cdot t$
		J=f(V)	$J = J_0 \cdot e^{-K_i \cdot V}$	Ptm=f(V)	$\ln\left(\frac{Ptm}{Ptm_0}\right) = K_i \cdot V$
Filtration sur gâteau		$\frac{d^2t}{dV^2} = \left(\frac{dt}{dV}\right)^n$	n=0	$\frac{dPtm}{dV} = k \cdot (Ptm)^n$	n=0
		V=f(t)	$\frac{t}{V} = \frac{K_c}{2} \cdot V + \frac{1}{A \cdot J_0}$		
		J=f(t)	$\frac{1}{(J \cdot A)^2} = \frac{1}{(J_0 \cdot A)^2} + 2 \cdot K_c \cdot t$	Ptm=f(t)	$\frac{Ptm}{Ptm_0} = 1 + K_c \cdot (J_0 \cdot A)^2 \cdot t$
		J=f(V)	$\frac{1}{J \cdot A} = \frac{1}{J_0 \cdot A} + K_c \cdot V$	Ptm=f(V)	$\frac{Ptm}{Ptm_0} = 1 + K_c \cdot J_0 \cdot A \cdot V$

Bien que les modèles décrits ici présentent l'avantage indéniable d'apporter une première description globale des phénomènes intervenant lors du colmatage sans pour autant nécessiter la détermination de paramètres caractéristiques de la membrane difficilement accessibles, ils présentent de nombreuses limitations.

En effet, tant au niveau de la membrane que des suspensions filtrées, les observations expérimentales ne corroborent pas les hypothèses formulées : les pores de la membrane sont supposés cylindriques, parallèles et de même longueur ce qui est totalement utopique (exception faite peut-être des membranes track-etched), les dépôts formés sont supposés incompressibles et la simultanéité des divers phénomènes n'est pas envisagée.

Ainsi, considérés de façon individuelle, ils ne pourront qu'exceptionnellement rendre compte de l'ensemble de l'opération de filtration et une bonne description mathématique de l'évolution des données expérimentales ne pourra, sans déterminations expérimentales additionnelles, rendre compte que de la prépondérance d'un mécanisme sans pour autant exclure les autres.

De plus, les différents modèles ne tiennent compte que d'un transport par convection et seront donc sensiblement limités à des solutions diluées.

Annexe III-A

Caractéristiques techniques du pilote à flux constant UF-L

Matériel	modèle	fabriquant	caractéristiques
Pompe de gavage	MR0.003ID10	PCM - Vanves, France	0 – 20 L.h ⁻¹
Débitmètre perméat	COPA XE	Bailey Fischer & Porter - Göttingen, Allemagne	E.M. : 0 - 20 L.h ⁻¹ Incertitude : 0,5% débit
PT – Capteurs de pression	Série 21	Keller - Le Plessis Robinson, France	E.M. : 0 - 5 bars Incertitude : 0,5 % E.M.
Acquisition	Labtech Control v.10	Laboratory Technologies Corporation - Wilmington, USA	

E.M. : étendue de mesure



Annexe III-B

Caractéristiques techniques du pilote à flux constant UF-C

Matériel	modèle	fabriquant	caractéristiques
Pompe de gavage	MR0.003ID10	PCM - Vanves, France	0 – 20 L.h ⁻¹
Débitmètre gavage	COPA XE	Bailey Fischer & Porter - Göttingen, Allemagne	E.M. : 0 - 20 L.h ⁻¹ Incertitude : 0,5% débit
PT – Capteurs de pression	Type 8323	Burkert - Triembach au Val, France	E.M. : 0 - 4 bars Incertitude : 0,5 % E.M.
Pompe chlore	BT4A - 1601	ProMinent Heidelberg, Allemagne	Max. 0,59 L.h ⁻¹ à 16 bars
Acquisition	ReadWin 2000	Endress+Hauser Mérignac, France	

E.M. : étendue de mesure



Annexe IV

Correction de température

Tous les résultats présentés dans le manuscrit en terme de perméabilité ou de résistance au transfert prennent en compte les modifications de température et par là même de viscosité.

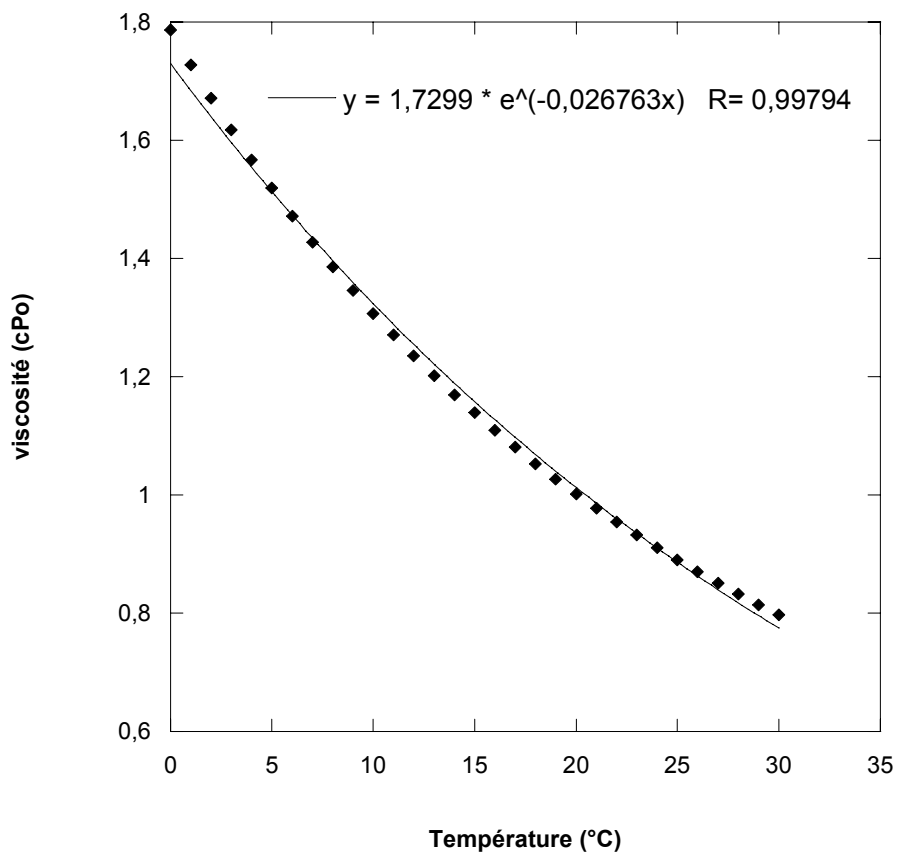


Figure-AI : Evolution de la viscosité de l'eau avec la température

Ainsi, le flux ou la perméabilité sont corrigés par :

$$J(20^{\circ}\text{C}) = J(T) \cdot 1,7299 \cdot e^{(-0,02676 \cdot T)}$$

LISTE DES TRAVAUX

- Publication dans des revues à comité de lecture :

"Low fouling conditions in dead-end filtration: evidence for a critical filtered volume and interpretation using critical osmotic pressure"

Y. Bessiere, N. Abidine, P. Bacchin

Journal of Membrane Science 264 (2005) 37-47

"Dead-end filtration of natural organic matter: experimental evidence for critical conditions"

Y. Bessiere, P. Bacchin, B. Jefferson

Desalination 175 (2005) 29-36

"Numerical simulation of colloidal dispersion filtration. Description of critical flux and comparison with experimental results"

P. Bacchin, B. Espinasse, Y. Bessiere, D.F. Fletcher, P. Aimar

Desalination

Accepté le 12 Avril 2005 – congrès ICOM'05

- Communication avec acte :

"Dead-end filtration: experimental evidence for a critical filtered volume"

Y. Bessiere, P. Bacchin

Fouling and Critical Flux 2004 – Lappeenranta (Finlande) - 16-18 Juin 2004

Communication orale

"Fouling tests to define critical conditions in dead-end filtration: towards sustainable operations"

Y. Bessiere, P. Bacchin, N. Abidine.

Membranes in Drinking and Industrial Water Production 2004 – L'Aquila (Italie) - 15-17 Novembre 2004

Communication orale

"Evaluation du colmatage de fibres creuses en mode frontal : détermination des conditions critiques pour un fonctionnement durable"

Y. Bessiere, N. Abidine, P. Bacchin

SFGP 2005 – Toulouse – 20-22 Septembre 2005

Communication orale

Récents Progrès en Génie des Procédés 92 (2005) B7

- Communication sans acte :

"Fouling and water classification in a dead-end ultrafiltration process – Natural surface water treatment"

Y. Bessiere

5th Network Young Membrains - Barcelone (Espagne) - 2-3 Octobre 2003

Communication orale

