

APPROCHE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DE LA FILTRATION TANGENTIELLE DE COLLOÏDES : FLUX CRITIQUE ET COLMATAGE

Benjamin Espinasse

▶ **To cite this version:**

Benjamin Espinasse. APPROCHE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DE LA FILTRATION TANGENTIELLE DE COLLOÏDES : FLUX CRITIQUE ET COLMATAGE. Génie des procédés. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2003. Français. NNT : . tel-00201613

HAL Id: tel-00201613

https://theses.hal.science/tel-00201613

Submitted on 1 Jan 2008

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 DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PAUL SABATIER, TOULOUSE III

Spécialité : GENIE DES PROCEDES

Benjamin Espinasse

APPROCHE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DE LA FILTRATION TANGENTIELLE DE COLLOÏDES : FLUX CRITIQUE ET COLMATAGE

Thèse soutenue publiquement le 15 décembre 2003 à Toulouse,
devant le jury composé de :

Cécile Bonnet-Gonnet, Rhodia, Centre de recherche d'Aubervilliers (Rapporteur)
John Howell, Professeur, Université de Bath, Royaume-Uni (Rapporteur)
Pascal Jaouen, Professeur, Université de Nantes (Rapporteur)
Pierre Aimar, Directeur de Recherche, LGC CNRS, Toulouse
Patrice Bacchin, Maître de Conférences, Université Paul Sabatier, Toulouse
José Sanchez, Directeur de recherche, IEM CNRS, Montpellier (Président)

Laboratoire de Génie Chimique, Unité Mixte de Recherche 5503, CNRS / INP / UPS, Toulouse
U.F.R. Physique – Chimie – Automatique

Résumé :

Si la problématique posée par le colmatage des membranes est ancienne, prévoir et adapter les conditions de filtration pour réduire le colmatage reste essentiel pour un meilleur contrôle du procédé. Parce qu'il représente le flux au-delà duquel un colmatage irréversible apparaît à la surface de la membrane, le flux critique peut être un paramètre clef pour ce contrôle. Dans le cadre de cette étude,nous avons cherché à relier la pression osmotique d'une suspension colloïdale aux valeurs expérimentales du flux critique par le biais de la modélisation du procédé de filtration tangentielle. Une procédure de filtration a été développée pour déterminer de façon précise et rigoureuse le flux critique. Cette méthode permet une détermination continue de la réversibilité de l'accumulation de matière lors d'une diminution de flux permettant ainsi de dissocier expérimentalement la part de diminution de flux due à la pression osmotique et celle due à la résistance irréversible. La caractérisation de la suspension au niveau microscopique (potentiel zêta, taille, etc.) a été complétée par une mesure macroscopique, plus originale, de la pression osmotique particulaire par compression chimique. La pression osmotique de la dispersion colloïdale se révèle être une caractérisation pertinente par rapport à la filtration car relative à la résistance des particules à la surconcentration.
Un modèle bidimensionnel adapté calculant les profils de concentration en particules dans un procédé de séparation par membranes est utilisé pour confronter théoriquement les mesures expérimentales de pression osmotique aux valeurs de flux critique. La comparaison des valeurs expérimentales et modélisées de flux critique suggèrent que des hétérogénéités de propriétés physiques de la membrane et des particules doivent être prises en compte. Intégrées dans un modèle descriptif, les distributions de flux permettent d'expliquer les différences entre expérience et simulation de la filtration d'une suspension colloïdale.

Abstract:

Though the problems raised by membrane fouling are old, prediction of fouling and the adaptation of filtration conditions to reduce fouling remain essential for a better control of the process. Because it represents the flux beyond which irreversible fouling appears on the membrane surface, the critical flux can be a key parameter in this control. In this study, we try to relate the osmotic pressure of a colloidal suspension to the experimental values of critical flux by modelling the process of tangential filtration.
A filtration procedure was developed to determine critical flux in a precise and rigorous way. This method allows the reversibility of particle accumulation to be determined continuously by observing flux behaviour when pressure is suddenly reduced. This makes it possible in experiments to discriminate between the part of the flux reduction due to the osmotic pressure and that due to irreversible resistance. Characterization of the suspension at the microscopic level (zeta potential, size, ...) was supplemented by a more original, macroscopic measurement of particulate osmotic pressure by chemical compression. The osmotic pressure of the colloidal dispersion proves to be a parameter relevant to filtration because it is related to the way the particles resist being concentrated. A suitable two-dimensional model that calculates particle concentration profiles in a membrane separation process is used for theoretical confrontation of the experimental measurements of the osmotic pressure with the experimental values of the critical flux. Comparison of the experimental and calculated values of critical flux suggests that heterogeneities in the physical properties of both the membrane and the particles must be taken into account. Integration of the flow pattern into a descriptive model could make it possible to explain the differences between experiment and simulation of the filtration of colloidal suspensions.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PAUL SABATIER, TOULOUSE III

Spécialité : GENIE DES PROCEDES

Benjamin Espinasse

APPROCHE THEORIQUE ET EXPERIMENTALE DE LA FILTRATION TANGENTIELLE DE COLLOÏDES : FLUX CRITIQUE ET COLMATAGE

Thèse soutenue publiquement le 15 décembre 2003 à Toulouse,
devant le jury composé de :

Cécile Bonnet-Gonnet, Rhodia, Centre de recherche d'Aubervilliers (Rapporteur)
John Howell, Professeur, Université de Bath, Royaume-Uni (Rapporteur)
Pascal Jaouen, Professeur, Université de Nantes (Rapporteur)
Pierre Aimar, Directeur de Recherche, LGC CNRS, Toulouse
Patrice Bacchin, Maître de Conférences, Université Paul Sabatier, Toulouse
José Sanchez, Directeur de recherche, IEM CNRS, Montpellier (Président)

Laboratoire de Génie Chimique, Unité Mixte de Recherche 5503, CNRS / INP / UPS, Toulouse
U.F.R. Physique – Chimie – Automatique

Cette thèse s’est déroulée au Laboratoire de Génie chimique de Toulouse, au sein de l’équipe Procédés de Séparation et Membranes. Je souhaite tout d’abord remercier Joël Bertrand de m’y avoir accueilli.

La direction de ce travail a été assurée par Pierre Aimar que je remercie pour le recul qu’il a su apporter, ainsi que pour les discussions scientifiques que nous avons eues et qui m’ont beaucoup appris, notamment à avoir un regard critique et à se poser la question de la pertinence de l’objectif fixé, de la chose étudiée.

Je remercie José Sanchez d’avoir accepté la présidence du jury de soutenance. Que Cécile Bonnet-Gonnet, John Howell et Pascal Jaouen, trouvent ici l’expression de ma gratitude pour m’avoir fait l’honneur et pris le temps de rapporter ce travail.

Je voudrais remercier du fond du cœur Patrice Bacchin qui a encadré cette étude au quotidien. Il fut toujours présent au long de ces trois années, en particulier lorsque je me suis confronté au doute : sa grande disponibilité, son ouverture d’esprit, son dynamisme et son optimisme m’ont permis de surmonter les désespoirs du jeune chercheur. Je lui suis très reconnaissant pour son savoir qu’il a su me faire partager, qu’il trouve ici l’assurance de mon amitié et de ma reconnaissance.

Je ne saurais oublier dans ces quelques lignes toutes les personnes du laboratoire, permanents et doctorants, qui ont rendu ces trois années très conviviales. Mille mercis à tous.

Un grand merci à Stéphanie et Claire, mes correctrices de la dernière minute qui ont su être très disponible jusqu’au dernier jour.

Je souhaite remercier tous mes amis qui m’ont soutenu, encouragé et supporté depuis le début et bien au delà. J’ai plus particulièrement des pensées vives pour tous les moments intenses ou plus légers partagés avec Pape, Johan, Sarah, Xavier, Anne, Laurent, Laurie, Carlos, Yvan, Aude, Franck, Antoine, Vincent, Galith ainsi qu’avec mes parents fa’a’amu : les Héran, les Bidaux et les Rogers.

Merci à Célia de m’avoir accompagné.

Un merci sans égal à mes parents et à mes grands frères pour cette évidence merveilleuse : sans vous rien n’était possible…

A Fabrice,

I. Introduction générale. 1

II. Contexte et problématique de la filtration solide/liquide 7

A. Présentation générale de la filtration membranaire 7

1. Classification des procédés membranaires 7
2. Matériaux et modules 8
3. Modes de fonctionnement 9
   a) Frontal 9
   b) Tangentiel 10
   c) Flux constant ou pression constante 11
4. Limitations 12

B. Colmatage en ultrafiltration 13

1. Accumulation de matière sous un gradient de vitesse 13
2. Limitations de transfert 16
   a) Phénomène de polarisation de concentration négligeable 17
   b) Phénomène de polarisation de concentration 19
   c) Phénomène de polarisation de concentration et de dépôt 20

C. Flux critique et colloïdes 21

1. Premières notions 21
2. Conséquences sur la formation d'un dépôt 22
3. Propriétés colloïdales et flux critique 24
   a) Les colloïdes 24
   b) Effet des interactions de surface 26
   c) Pression osmotique et flux critique 27
4. Mesure expérimentale de flux critique 28

D. Problématique de l'étude. 29

1. Importance du colmatage 30
2. Comment limiter le colmatage ? 31
3. Déroulement de l'étude 31

III. Caractérisation des suspensions de latex 33

A. Analyse Microscopique 34

1. Taille 34
2. Mesures de potentiel zêta 36

a) Intérêt 38
b) Résultats 39
3. Composition du milieu 40
B. Analyses Macroscopiques classiques 41
1. Concentration critique de coagulation 41
a) Théorie 42
i Forces attractives 42
ii Forces répulsives 42
iii Théorie de Derjaguin, Landau, Verwey et d'Overbeek D.L.V.O. 43
iv Calcul de la c.c.c. 46
b) Matériel et méthode 48
c) Résultats 49
d) Intérêt et limitations 49
2. Rhéologie de la suspension de latex 50
a) Matériel et considérations théoriques 50
b) Résultats 50
C. Pression osmotique 54
1. Généralités 54
a) Définition et mise en évidence de la pression osmotique 55
b) Techniques de mesure de la pression osmotique pour des suspensions colloïdales 57
2. Matériel et méthode 59
a) Choix du polymère 59
b) Choix du sac à dialyse 60
c) Méthode 61
3. Résultats. 62
4. Redispersion de latex compressés. 64
a) Protocole : 64
b) Résultats et discussion : 65
5. Modélisation de la pression osmotique 67
a) Etude de la sensibilité du modèle 69
i Effet de la force ionique 69
ii Effet de la taille des particules 72
iii Effet du potentiel zêta 75
6. Comparaison expérience / modèle 76
a) Comparaison expérience / modèle Wigner Seitz 76
b) Comparaison expérience / modèle intégrant une distribution de taille 77

D. Conclusions : 79

IV. Filtration 83

A. Mise au point technique d'une méthode de détection de flux critique 83

1. Boucle de filtration 83
2. Régulation et acquisition 84
3. Apport des retours de pression 85

B. Matériel & Méthodes 86

1. Matériel d'analyse 86
2. Méthode 86

C. Exploitation et analyse d'une filtration 87

1. Flux en fonction du temps 88
2. Flux en fonction de la pression 89
3. Résistance de colmatage 90
4. Détermination du flux critique 92
5. Résistances réversibles, irréversibles et pression osmotique 95
   a) Analyse en terme de résistance réversible et irréversible 95
   b) Analyse en terme de pression osmotique 98
6. Etude d'une population de particules durant la filtration 100

D. Etude expérimentale des conditions opératoires 101

1. Effet du débit de circulation 101
   a) En régime laminaire. 103
   b) En régime turbulent. 106
   c) Flux critique 107
2. Effet de la force ionique 108
   a) En régime laminaire 109
   b) En régime turbulent 112
   c) Flux critique 114

E. Résistance des dépôts 116

F. Conclusions 119

V. Présentation et étude du modèle de simulation 121

A. Description globale du modèle 121

1. Géométrie et hydrodynamique du module 122
2. Données relatives au fluide. 125

a) Pression osmotique et mobilité. 125
b) Viscosité 126

B. Fonctionnement du modèle 126

1. Mise en équation des bilans de matières (Bacchin et al. 2002[8]) 126
2. Description du flux critique : approche locale et globale 129
   a) Nombre de Peclet, intérêt et limitations 133

C. Présentation des paramètres fournis par le modèle 133

1. Evolution de la concentration radiale et axiale. 135
2. Evolution axiale du flux local. 138
3. R_c/R_m et pression osmotique moyens 140

D. Etude de sensibilité du modèle 145

1. Etude théorique de la forme de la courbe de pression osmotique 145
2. Effet de la fraction volumique critique. 151

E. Conclusions 153

VI. Discussion générale 155

A. Evaluation du modèle de simulation 156

1. Comparaison du flux critique moyen simulé et expérimental 159

B. Outils pour l'exploitation de données de filtration intégrant une distribution de flux critique 161

1. Distribution de flux critique : les causes possibles 161
2. Développement du modèle de colmatage basé sur une distribution de flux critique 162
3. Exploitation des expériences de filtration à l'aide du modèle 165

C. Conclusions 170

VII. Conclusions générales 173

VIII. Nomenclature 179

IX. Bibliographie 183

X. Annexes 187

I. Introduction générale.

L'avènement de l'industrie, l'augmentation de la consommation en « produits finis » a entraîné la naissance d'une science au début du XX^{eme} siècle : le génie chimique. Le génie chimique consiste à mettre en œuvre une réaction chimique, ou une transformation de matière dans les meilleures conditions techniques, économiques et surtout de sécurité possible. Par opposition aux études de la réaction chimique, l'ingénieur s'intéresse essentiellement à des paramètres macroscopiques mesurables entourant la réaction chimique.

Les professeurs J. Cathala et M. Letort sont les premiers à définir, en France, le génie chimique comme la science de l'ingénieur ayant pour objet de concevoir, de calculer et de faire fonctionner, à l'échelle industrielle, l'appareillage dans lequel s'effectuent des transformations physiques ou chimiques.

Afin de transformer la matière, il est nécessaire de coupler des opérations physiques à des réactions chimiques appelées opérations unitaires. Cette segmentation d'une transformation de la matière en différentes opérations unitaires permet de faciliter les calculs prévisionnels de dimensionnement et de coûts. Parmi ces opérations, on peut citer la distillation, le séchage, l'évaporation, le broyage…

Parmi les grands groupes des opérations unitaires, l'une des plus importantes est la séparation. Celle-ci est une étape importante de la purification, du développement et de la création de nouveaux matériaux ou produits. La distillation est l'une des plus vieilles de ces techniques utilisées par l'homme. Ce sont les coptes d'Alexandrie et les chrétiens d'Égypte qui construisirent les premiers alambics. Le phénomène physique régissant cette opération est le partage d'une espèce qui s'instaure entre la phase liquide et la phase gazeuse à contre-courant. Actuellement, la distillation représente de 90 à 95% (Humphrey et al. 2001[1]) des séparations dans les procédés industriels aux USA. L'avantage de cette technique est la facilité de mise en place et de dimensionnement, par contre elle présente un faible rendement énergétique. Basée sur le même principe de fonctionnement, l'absorption est une autre technique de séparation, qui fait intervenir une dispersion de liquide dans une phase gazeuse continue.

Le second type de procédé de séparation est l'extraction dont le principe consiste à mettre en contact une solution d'alimentation contenant les constituants à séparer (solutés) avec une seconde phase liquide qui extrait préférentiellement un ou plusieurs solutés.

Le troisième procédé est l'adsorption qui utilise l'accumulation préférentielle des molécules sur la surface d'un constituant. Cette opération unitaire fonctionne en deux temps, le premier l'adsorption et le second la désorption des molécules. Le domaine d'application de ce type de techniques est très important, mais a l'inconvénient de ne pas pouvoir fonctionner en continu.

Le dernier des procédés de séparation apparu dans l'industrie mais le plus ancien est la filtration. Des textes sanskrits et grecs datés de 4000 A.C. recommandent des méthodes de filtration d'eau à travers

du charbon de bois pour la purifier. La connaissance des propriétés des membranes comme barrière permsélective est ancienne et apparaît dès le début du XVIII^{eme} siècle. Philippe de La Hire (1640-1718) est le premier à observer la différence de perméabilité de l'alcool et de l'eau à travers une vessie de porc. La filtration sur sable est, quant à elle, largement utilisée en Europe à partir du début du XIX^{eme} siècle, la fabrication et l'utilisation des membranes stricto sensu apparaissent dans les laboratoires au milieu de ce siècle. Les premières membranes minérales sont fabriquées en 1867 par le physicien allemand J. Traube. A cette époque, A. Fick (1829-1929) fabrique les premières membranes organiques à base de nitrate de cellulose sur un support céramique, celles-ci sont largement étudiées par un grand nombre de chercheurs dont J. Van't Hoff (1852-1911). Avec les recherches de Pasteur, des filtres en porcelaine sont développés pour la rétention de bactéries. Le premier brevet déposé sur la fabrication de membranes organiques est déposé par Zsigmondy et al. 1922[2], qui le définit comme servant à séparer des bactéries et des colloïdes en suspension dans un milieu.

Le développement des membranes dans l'industrie apparaît dans les années 1960 essentiellement par le biais des techniques de dialyse. L'apparition des membranes asymétriques, c'est-à-dire possédant une fine couche sélective qui repose sur un support macroporeux, en 1964 par Loeb et Sourirajan, permet de diminuer la résistance au passage de l'eau à travers la membrane. Ces membranes deviennent ainsi compatibles en terme de productivité pour l'utilisation en industrie, et les premières grosses installations de purification d'eau apparaissent dans les pays riches. Depuis cette date, les domaines d'utilisation des membranes se diversifient (Figure I-1) et pénètrent de nouveaux marchés. Parmi les plus importants apparaissent la pétrochimie, l'agroalimentaire et l'industrie pharmaceutique.

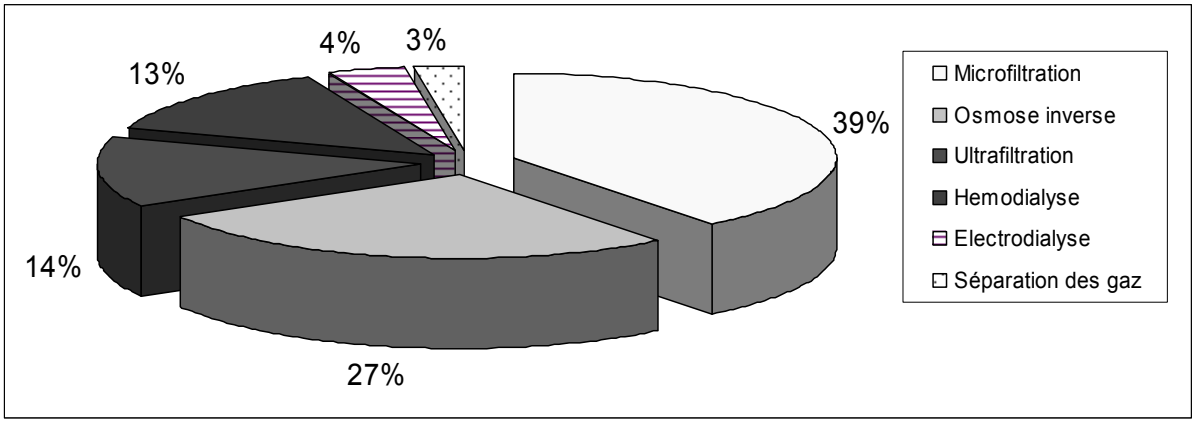


Figure I-1 : Répartition en pourcentage du marché des membranes, modules et des équipements périphériques en 1996, données Humphrey et al. 2001[1].

Les nouvelles applications apparaissent régulièrement. Parmi les plus spectaculaires, on peut citer ici les piles à combustibles dont les membranes sélectives aux protons permettent de produire un

courant électrique continu par la dissociation du proton de l'hydrogène et la création avec de l'oxygène d'une molécule d'eau (des généralités sur ce sujet sont présentées dans l'article de Paulmier P. et al. 2003[3]). Les techniques qui commencent à apparaître en couplage en pétrochimie sont la pervaporation dans des cas spécifiques comme pour les azéotropes, où une colonne à distiller ne permet pas de séparer les deux composants (Strauch P. et al. 2003[4]). Ce type de membranes fonctionne en fonction de l'affinité physicochimique des espèces vis-à-vis des membranes.

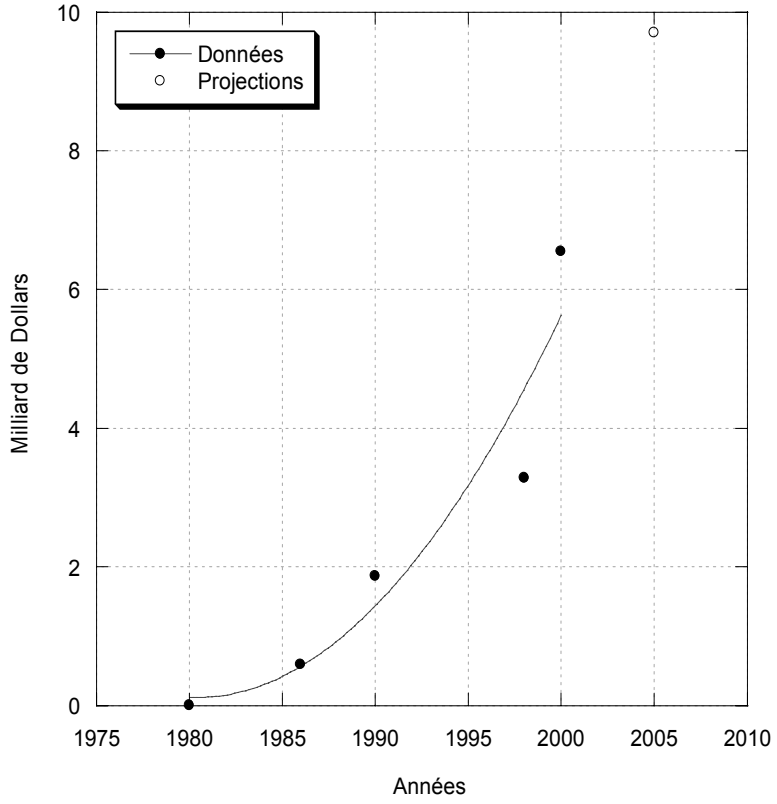


Figure I-2 : Evolution et projection du marché total des membranes en milliards de dollars (données : Membrane Technology 2001[5], Tennison 2000[6]).

L'augmentation du marché mondial des membranes est importante grâce à la diversité des opérations qui apparaissent, aux multiples avantages qu'elles possèdent ainsi qu'à l'augmentation de la sévérité des normes environnementales qui tendent à diminuer la quantité d'effluents et de polluants rejetés par les industries (Figure I-2).

Le premier avantage en filtration liquide/solide est que la plupart des opérations de filtration opèrent à température ambiante ce qui permet de ne pas dénaturer ni changer les propriétés des fluides filtrés : avantage particulièrement important dans l'industrie agroalimentaire (lait, jus de fruit…) ou pharmaceutique.

D'autre part, beaucoup des techniques de séparation membranaire ne nécessitent pas de changement de phase ce qui permet d'éviter une surconsommation énergétique liée à ce changement.

Ensuite, il apparaît que la séparation est basée sur des critères physicochimiques (répulsions stériques et/ou électrostatiques, affinité soluté matériaux) et sur les mécanismes de transport (compétition convection diffusion) donc ne nécessite pas de réactif chimique ni de tiers corps à l'inverse de l'extraction. Les techniques membranaires permettent donc de diminuer l'utilisation de réactifs polluants ce qui peut permettre de réduire de façon conséquente la quantité d'effluents. Un dernier avantage des techniques membranaires est qu'elles peuvent être utilisées en continu ce qui permet d'éviter un arrêt des chaînes de productions, elles sont donc relativement simple à automatiser et à contrôler.

Il apparaît cependant que l'augmentation de l'utilisation de la filtration membranaire est essentiellement limitée par les problèmes de colmatage. En effet comme ce procédé fonctionne en retenant une ou plusieurs espèces, celles-ci s'accumulent et créent un dépôt qui est fonction des conditions de fonctionnement.

Ce problème est important dans les technologies membranaires de tous les secteurs. En effet en premier lieu, le colmatage entraîne directement une diminution de la productivité du procédé. Ensuite, un dépôt sur la surface de la membrane peut entraîner un changement dans la sélectivité des espèces retenues. Les propriétés initiales de la membrane ne seront donc plus les mêmes et le dépôt agira comme une seconde membrane de sélectivité incontrôlée entraînant une rétention d'espèces pas forcément désirée ; ainsi, dans le cas de la filtration de jus de fruits ou de lait, cela peut conduire à changer les propriétés organoleptiques initiales, et donc perdre une partie de l'intérêt majeur des techniques membranaires par rapport à d'autres procédés. En dernier lieu, si un colmatage devient trop important, il est nécessaire d'arrêter le procédé et de ne plus fonctionner de façon continue afin de nettoyer la membrane soit par des rétrolavages, soit par des lourds nettoyages chimiques. Le colmatage ainsi que sa formation sont étudiés depuis une vingtaine d'années au Laboratoire de Génie Chimique. Dans ce cadre, deux axes de recherche ont été privilégiés sur les dernières années, l'un est l'étude des propriétés du dépôt stricto sensu (compressibilité, porosité…), et l'autre correspond à des études théoriques de la formation et du développement du dépôt lors de la filtration. Dans ce cadre, l'existence théorique d'un flux critique est définie par Bacchin 1994[7] comme un flux au dessous duquel il est possible de filtrer sans apparition d'un dépôt à la surface de la membrane. Dans la continuité de cette thèse, des études théoriques sont menées, et un modèle de simulation en deux dimensions (axiale et radiale) est développé. Un phénomène critique correspond en physique au « seuil extrême d'une discontinuité physique », pour cette raison, le flux qui entraîne l'apparition d'un solide à la surface de la membrane est appelé flux critique. L'aboutissement de ces travaux est rassemblé dans la publication de Bacchin et al. 2002[8]. L'étude présentée dans ce manuscrit se place dans cette lignée de travaux. En effet ces études théoriques n'ont pas jamais été confrontées à des résultats expérimentaux. Cette thèse voudra présenter trois aspects qui sont la caractérisation expérimentale d'une suspension de latex par le biais de la pression osmotique, la filtration tangentielle de latex, et l'étude d'un modèle de simulation du procédé d'ultrafiltration. Dans un premier temps, les

résultats de caractérisations expérimentales de pression osmotique seront présentés et comparés à un modèle de simulation de pression osmotique. Ensuite, une méthode innovante de mesure expérimentale de flux critique ainsi que le protocole associé pour la façon de mesurer un paramètre clef de la filtration (le flux critique) seront présentés. Dans le chapitre V le développement théorique du modèle ainsi que sa sensibilité vis-à-vis de différents paramètres seront exposés. Dans un dernier temps, les résultats expérimentaux de pression osmotique seront intégrés dans un modèle permettant la simulation d'un procédé d'ultrafiltration puis seront confrontés aux résultats expérimentaux afin de vérifier la validité du modèle, d'en définir les éventuelles limites, d'apporter les premières améliorations et de définir l'axe des études à venir.

II. Contexte et problématique de la filtration solide/liquide

Les techniques de séparation par membrane fonctionnent sous l'action d'un gradient de pression de part et d'autre d'une membrane « permsélective », ou sous l'action d'un gradient de potentiel chimique qui est fonction de la concentration et du type des espèces en solution. Ces deux techniques sont utilisées dans cette thèse.

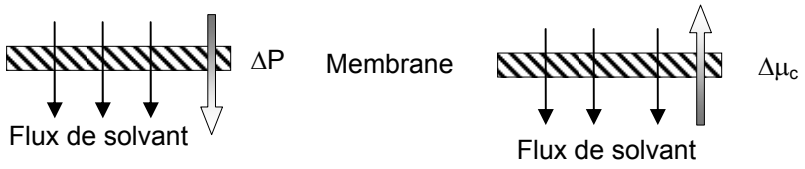


Figure II-1 : schéma de principe général de la filtration par membrane avec un gradient de pression.

Les opérations fonctionnant avec une différence de pression transmembranaire (ΔP en bar, Figure II-1 a) sont dites baro-membranaires, et les opérations fonctionnant avec une différence de potentiel chimique ($\Delta\mu_c$ J.mol^{-1}, Figure II-1 b) sont dites de dialyse.

A. Présentation générale de la filtration membranaire

1. Classification des procédés membranaires

Les membranes permettent de traiter une grande variété de fluides contenant des espèces dont la taille va des grosses cellules aux petites molécules ou aux ions, et ayant des propriétés physicochimiques bien différentes.

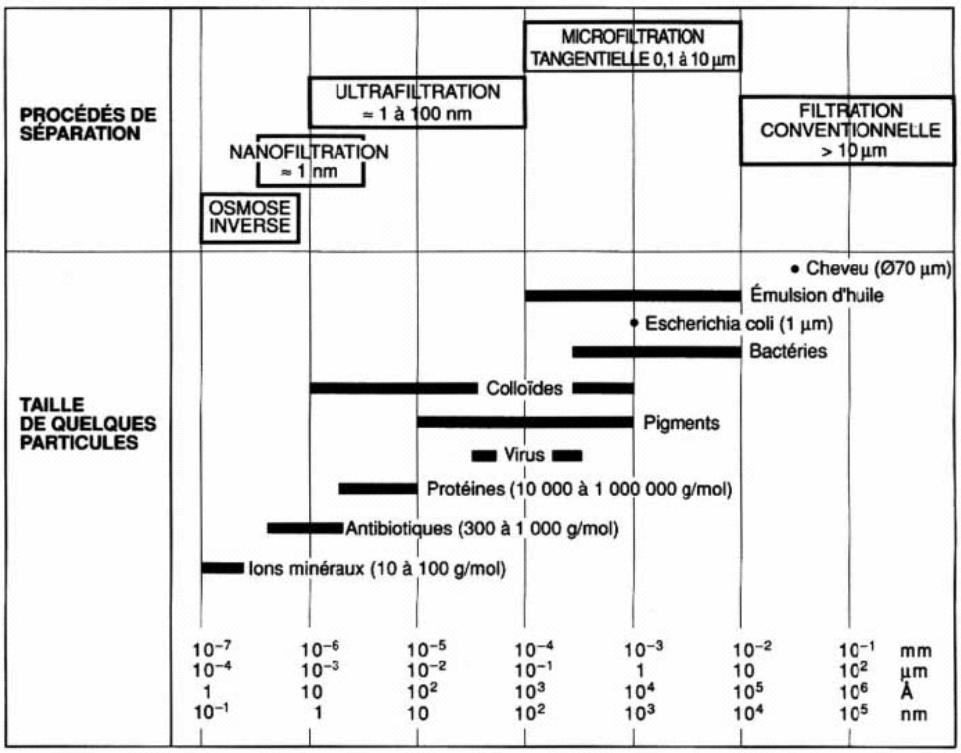


Tableau II-1 : Représentation de la gamme d'utilisation de différentes particules vis-à-vis des membranes.

Le Tableau II-1 récapitule un ensemble de techniques de filtration qui vont de l'osmose inverse permettant de séparer des ions minéraux de l'eau, à la filtration conventionnelle (filtre à sable) permettant de filtrer des objets dont la taille est celle du diamètre d'un cheveu. La technique utilisée dans cette thèse est celle de l'ultrafiltration qui permet de filtrer des objets ayant la taille des protéines et qui est adaptée pour la rétention des colloïdes.

2. Matériaux et modules

La séparation des espèces à proprement parler se fait sur la surface de la membrane, il n'est donc pas nécessaire que toute l'épaisseur de la membrane ait une propriété séparative qui entraîne inévitablement une augmentation de la résistance au passage du fluide. Une structure de membrane homogène sur toute son épaisseur sera dite isotrope, et les membranes ayant une peau sélective sur un support moins compact seront dite anisotropes. Les couches actives (la peau) des membranes minérales sont en oxyde métallique ou en métal pour certaines et en polymères pour les membranes organiques.

Il existe des membranes organiques et minérales pour une grande gamme de filtration (N.F. à M.F., Tableau II-1), le choix se fait en général sur des critères relatifs aux conditions de fonctionnement et en fonction des fluides traités. Les membranes organiques sont par nature moins résistantes à la température et aux pH extrêmes et aux pressions importantes mais sont moins onéreuses.

Les membranes organiques proposent une gamme plus grande d'applications étant donné que les propriétés séparatives de la membrane sont fonction du polymère qui est présent à la surface de la membrane. Les propriétés du polymère conférant à la membranes sa charge de surface, sa mouillabilité, sa polarité etc., sont donc choisies en fonction du type de fluide à traiter (anions, cations, fluides organiques…) ; une alternative qui permet d'avoir une membrane adéquate pour chaque type de fluide à traiter est de greffer spécifiquement à la surface d'une membrane donnée les polymères ayant les propriétés les plus appropriées au fluide traité (Bequet et al. 2002[9]). Les types de conditionnement pour les membranes organiques sont très variés, la géométrie va de membranes planes empilées les unes sur les autres à des modules spiralés permettant une compacité maximale du système, en passant par des fibres creuses d'un diamètre d'environ 1 mm avec une couche active qui peut être soit à l'intérieur ou a l'extérieur (souvent utilisé pour les Bioréacteurs à membrane).

Les membranes minérales plus résistantes (à la température, aux produits corrosifs, aux solvants…) sont largement utilisées en agroalimentaire, où il est nécessaire de stériliser les modules à la vapeur, ou dans le secteur papetier où les pH sont extrêmes et les fluides à traiter très abrasifs. Les géométries des membranes minérales se résument à des géométries tubulaires avec un ou plusieurs canaux de circulation à l'intérieur du support avec des diamètres hydrauliques de l'ordre de quelques millimètres. Ce type de membrane est utilisé dans cette étude car sa géométrie et son diamètre hydraulique sont tels que le régime laminaire et turbulent peuvent être étudiés avec des vitesses de circulation autour de 1 $m.s^{-1}$ et car elles sont largement utilisées en industrie.

3. Modes de fonctionnement

Les membranes peuvent être utilisées en filtration selon deux fonctionnements principaux. La filtration frontale (dead end) ou la filtration tangentielle (cross flow). Ces deux modes sont très importants et correspondent à deux technologies et deux approches complètement différentes de la filtration.

a) Frontal

La plus simple à mettre en œuvre et la moins onéreuse est la filtration frontale dont le principe est de filtrer la solution perpendiculairement à la surface de la membrane (Figure II-2). Toute la matière retenue s'accumule sur la membrane. Ce type de procédé n'atteint jamais un état stationnaire. La filtration frontale est une technique qui nécessite un faible investissement, et des coûts énergétiques de fonctionnement qui sont faibles par rapport à la filtration tangentielle. Par contre, ce type de fonctionnement permet essentiellement de filtrer des suspensions qui sont considérées comme faiblement colmatantes dans un secteur d'activité donné. En effet si la solution est fortement colmatante le dépôt devient tel que les flux deviennent trop faibles pour que l'opération puisse fonctionner avec des débits raisonnables. Cette technique est utilisée en traitement de l'eau pour sa potabilisation, mais aussi dans le secteur médical pour enlever toute trace de virus ou de bactérie d'une eau de type « eau du réseau » qui est faiblement colmatante. Dans ce dernier domaine la

filtration frontale est aussi appréciée du fait que cette technologie est compacte et donc plus facilement stérilisable qu'un circuit qui fait intervenir plusieurs pompes.

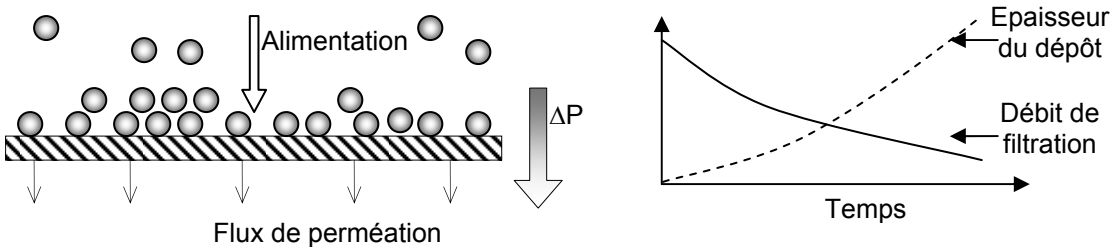


Figure II-2 : Présentation du fonctionnement de la filtration frontale.

La filtration tangentielle est par contre utilisée quasi systématiquement lorsque les fluides ont des taux de matière en suspension élevés.

b) Tangentiel

En filtration tangentielle, le fluide circule parallèlement à la surface de la membrane avec une vitesse moyenne V, imposant ainsi un gradient de cisaillement à la surface de la membrane qui limite ainsi l'accumulation de matière. En filtration tangentielle lors d'un changement de pression, les espèces arrivant près de la membrane ainsi que le dépôt (dans le cas où il y en a un) mettent un certain temps à se construire, durant cette phase, le flux décroît (Figure II-3). Ensuite, un équilibre peut être atteint et le flux peut se stabiliser dans un état stationnaire. La filtration tangentielle est souvent utilisée en industrie car elle permet de travailler – une fois que le régime est établi (entre quelques minutes et quelques heures) – avec un flux de perméation à peu près constant. Dans cette thèse, nous avons choisi d'étudier la formation du dépôt en fonction de la pression appliquée à l'état stationnaire.

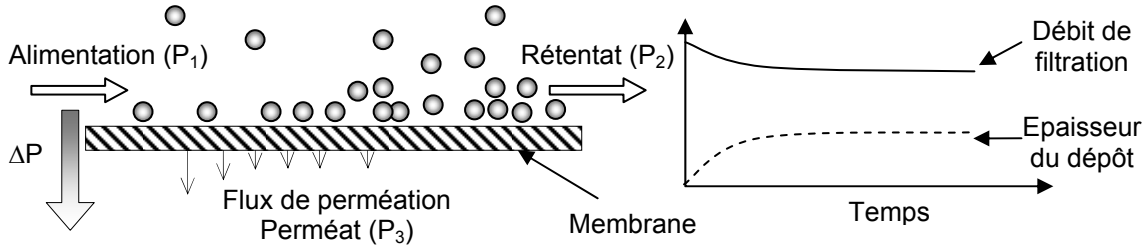


Figure II-3 : Principe de fonctionnement de la filtration tangentielle.

Dans le cas de la filtration tangentielle, la pression transmembranaire est calculée de la façon suivante (Figure II-3) :

$$\Delta P = \left(\frac{P_1 + P_2}{2} \right) - P_3 = PTM \qquad [II.1]$$

Avec ΔP la pression transmembranaire, P_1 la pression en entrée de module s'appliquant sur la membrane, P_2 la pression en sortie de module (reliée à P_1 par la perte de charge dans le module), et P_3 la pression dans le compartiment rétentat souvent égale à la pression atmosphérique.

Il est possible avec ce type de fonctionnement, lorsque l'opération fonctionne à des faibles pressions d'éviter l'apparition d'un dépôt à la surface de la membrane cela correspond à des conditions de fonctionnement en dessous du flux critique. En biotechnologie, dans le cas de la filtration de moûts de fermentation, ne pas former un dépôt de surface permet d'éviter l'éclatement par compression dans le dépôt des cellules vivantes.

Les points faibles de ce type de fonctionnement sont le prix de l'investissement et de l'énergie consommée par les pompes de circulation.

c) Flux constant ou pression constante

Dans les exemples précédents, la filtration a été présentée avec une pression appliquée sur la membrane. Le gradient de pression peut être généré par le fonctionnement d'une pompe qui fait circuler le liquide au dessus de la membrane ; la pression transmembranaire étant régulée par une vanne en fin de module (Figure II-4). L'opération fonctionne alors à pression constante. Si par contre la pompe est installée coté perméat le flux de perméation est régulé par la pompe et l'opération fonctionne alors à flux constant (Figure II-4).

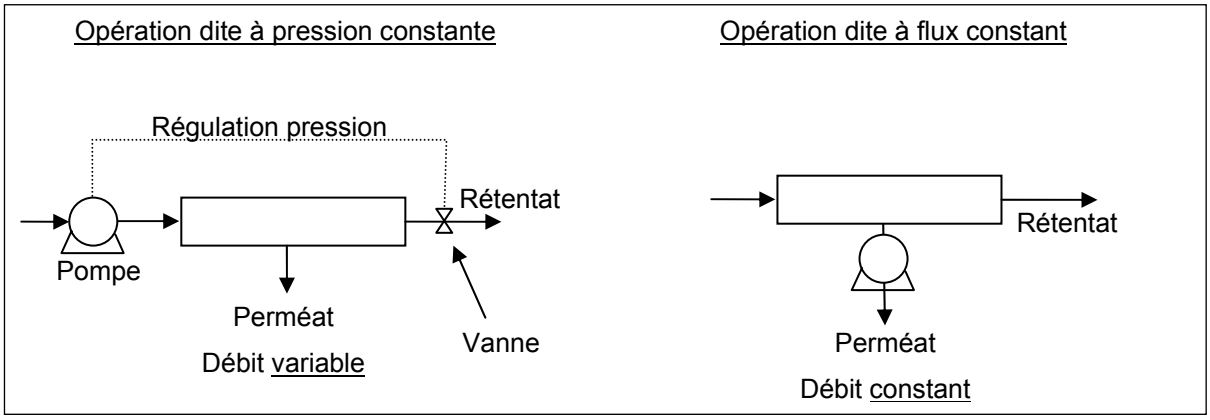


Figure II-4 : Schéma représentatif des deux types de fonctionnement en filtration : pression constante et flux constant.

Selon le type de technologie utilisée, le système de filtration peut donc fonctionner soit, à flux constant soit à pression constante. La filtration à flux constant est préférée dans la littérature par les travaux de Defrance et al. 1999[10] et de Field et al. 1995[11] dont l'argument principal avancé est que la pression n'est pas le facteur décisif d'une filtration mais le flux (ce point sera discuté dans un prochain paragraphe). Donc fixer le flux permet de mieux contrôler l'opération. De même pour la détermination du flux critique les travaux de Metsamuuronen et al. 2002[12] utilisent le flux constant.

La pression constante a été utilisée dans le cadre de la thèse pour différentes raisons. Il apparaît en effet (Defrance et al. 1999[10]) que la précision dans la mesure du flux intrinsèquement lié à la précision de la pompe est d'environ 10 $L.h^{-1}.m^{-2}$, ce qui est dans notre cas bien insuffisant. Des solutions technologiques permettant d'améliorer la précision existent mais paraissaient lourdes à mettre en oeuvre. D'autre part, en fixant la pression, le régime stationnaire est toujours atteint même si le temps nécessaire pour l'atteindre peut être important. Dans le cadre de cette étude, et à terme, en vue de développer un système expert automatisé pour l'ingénieur, avoir un système qui atteint un état stationnaire quelle que soit la pression appliquée est important.

4. Limitations

Les techniques membranaires sont, on l'a vu précédemment, avantageusement utilisables dans une grande variété d'opérations liées à la séparation tant liquide/solide que solide/gaz ou gaz/gaz… Ces techniques posent par contre toujours certains problèmes quant à leurs choix, leur utilisation et leur durée de vie.

Le premier problème est lié au choix du seuil de coupure d'une membrane, car en effet, le seuil de coupure est défini comme le seuil au-delà duquel les molécules de masse molaire supérieure à ce dernier seront rejetées à plus de 95 %. Il est défini par le fabricant qui utilise des molécules types dans des conditions bien précises qui sont rarement les mêmes que celles rencontrées dans un cas réel et difficilement reproductibles. Pour palier cette sélectivité imparfaite, en industrie, la séparation se fait généralement pour des molécules qui ont un rapport masse moléculaire sur seuil de coupure supérieur ou égal à 10.

La seconde limitation des membranes est liée à leur durée de vie. De manière générale, et plus particulièrement avec les membranes organiques, la résistance mécanique diminue et se détériore avec les contraintes mécaniques dues aux mises sous pression, les traitements acido-basiques, et l'utilisation des détergents lors du nettoyage, etc. diminuant ainsi nettement leur durée de vie. Le contre exemple est l'utilisation actuelle de membranes céramiques installées depuis 1976 dans le procédé d'enrichissement de l'uranium.

Un autre problème a été mentionné précédemment et est lié à la circulation tangentielle du liquide à des vitesses qui sont assez importantes en industrie (jusqu'à 7 $m.s^{-1}$). Ces grandes vitesses de circulation, de surcroît avec des fluides visqueux, demandent l'installation de pompes de taille importante consommant beaucoup d'énergie (cas de la filtration de jus de canne).

Le dernier problème est intrinsèquement lié à la séparation qui par définition retient une partie des espèces, ce qui entraîne l'apparition d'une accumulation de matière et d'un dépôt à la surface de la membrane. Le colmatage est fonction de différents phénomènes : la convection du fluide, la diffusion des espèces présentes dans la solution et d'interactions de surface entre les particules et entre les particules et la membrane. La convection est liée à la pression transmembranaire appliquée, et la diffusion des espèces à la nature des particules et des espèces présentes en solution. Les

interactions de surface sont, elles, fonction des espèces filtrées et de la force ionique du milieu qui les entoure. La connaissance des propriétés des fluides est par conséquent aussi importante que la connaissance des membranes et de l'hydrodynamique.

B. Colmatage en ultrafiltration

L'ultrafiltration est une technique de filtration permettant de séparer des macromolécules et des particules d'un solvant et de solutés de faible masse moléculaire présents en solution. Lorsqu'un fluide est filtré, plusieurs phénomènes de colmatage peuvent apparaître. Dans un premier temps le phénomène de couche de polarisation va être présenté, car il est nécessaire pour la compréhension des phénomènes limitants en filtration.

1. Accumulation de matière sous un gradient de vitesse

Classiquement la couche de polarisation apparaît en filtration tangentielle dès qu'une suspension est filtrée, cependant, ce phénomène est parfois négligeable. Ce phénomène résulte du bilan entre la matière arrivant par convection et la matière repartant par diffusion. Si les deux interfaces sont immobiles et infinies, le gradient de concentration peut se développer depuis l'interface jusqu'à l'infini. Le fait que l'interface soit soumise à un écoulement tangentiel va limiter l'épaisseur du gradient de concentration. Dans ce paragraphe (Encadré 1), seront présentés les phénomènes de développement de profil de vitesse. Une analogie avec le transfert de chaleur sera ensuite abordée pour présenter le phénomène de couche de polarisation en filtration.

Encadré 1 : Développent d'un gradient de vitesse, température et de concentration.

Considérons l'écoulement d'un fluide sur une plaque plane Figure II-5. Les points du fluide ont une vitesse nulle au contact de la surface, et de proche en proche la vitesse va augmenter de façon continue jusqu'à une distance δ_H de la plaque où l'effet de la plaque immobile va devenir négligeable. δ_H est appelée épaisseur de la couche limite hydrodynamique et est définie comme la valeur de y où $v = 0{,}99\ v_{infini}$.

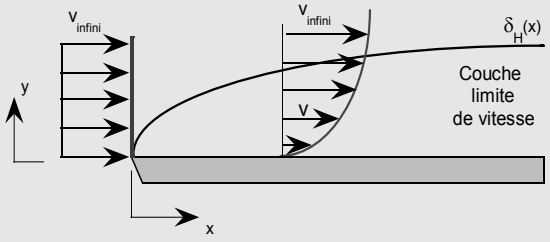


Figure II-5 : développement d'un profil de vitesse le long d'une interface

Afin de comprendre aisément le transfert en filtration réalisons une analogie avec le transfert de chaleur, en considérant une plaque plane isotherme avec le même écoulement que précédemment tel que présenté sur la Figure II-6 (avec un profil de température uniforme au niveau bord d'attaque,

en x=0). Les points du fluide qui entrent au contact de la plaque atteignent un équilibre thermique à la température de la surface de la plaque. Ces particules échangent de l'énergie par conduction avec les couches de liquide adjacentes, et un gradient de température se développe dans le fluide.

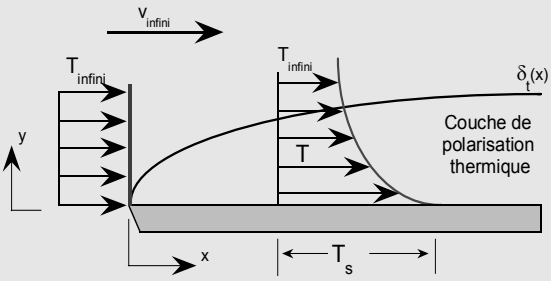


Figure II-6 : développement d'un profil de température le long d'une interface

La région du fluide dans laquelle ce gradient de température existe est la couche limite thermique. L'épaisseur de cette couche limite de polarisation thermique est définie comme la valeur de y où le ratio $[(T_s-T)/(T_s-T_\infty)]=0,99$. En parcourant la plaque selon l'axe des x dans le sens de l'écoulement, l'effet du transfert de chaleur pénètre plus profondément dans le sein du fluide (y). Par conséquent, l'épaisseur de la couche de polarisation augmente avec l'axe des x.

Un parallèle net peut être établi entre le transfert de chaleur avec une plaque chaude et une filtration sur un milieu poreux. Le bord d'attaque correspondant à l'entrée de la membrane, dès lors qu'un flux de perméation traverse ce poreux la matière va commencer à s'accumuler à la surface de la membrane, créant ainsi un gradient de concentration.

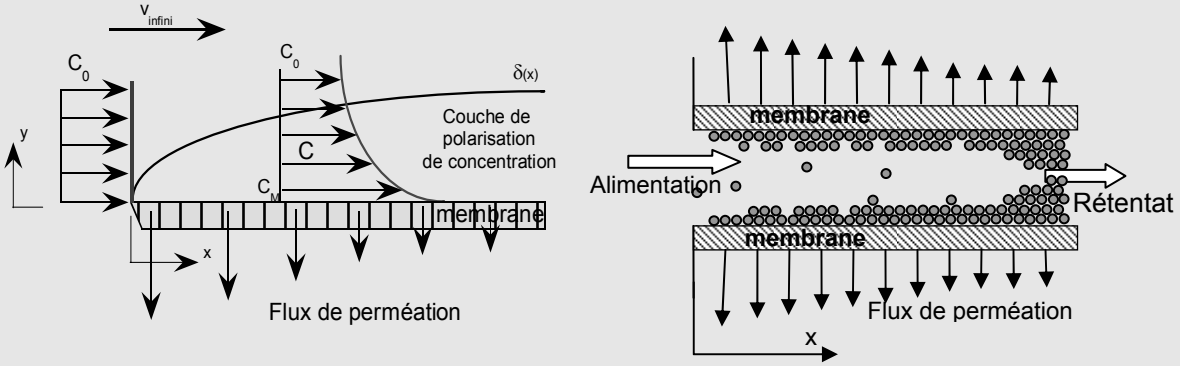


Figure II-7 : Représentation schématique de l'évolution du profil de concentration et de l'accumulation de matière le long d'une membrane

La couche de polarisation va croître (comme le gradient de température) le long de l'axe de la membrane (Figure II-7). Ainsi en sortie de module, la concentration à la surface de la membrane, ainsi que l'épaisseur de la couche de polarisation seront plus importante à la sortie qu'à l'entrée du module.

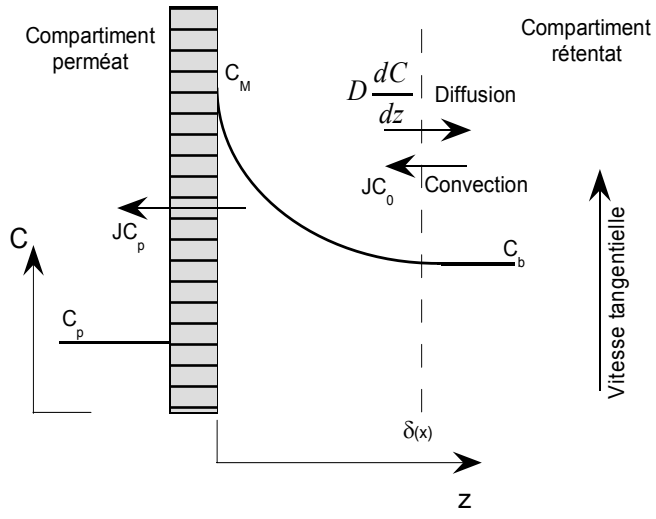


Figure II-8 : évolution du profil de concentration en fonction de la distance à la surface de la membrane à une distance x de l'entrée de la membrane.

Dans un écoulement de ce type, l'épaisseur de la couche de polarisation est donc fonction de la distance à l'entrée de la membrane et de la vitesse de circulation. Analysons maintenant le phénomène qui a lieu en un point donné à une distance x de l'entrée de la membrane. La Figure II-8 représente le gradient de concentration en fonction de la distance à la surface de la membrane représentée verticalement pour améliorer la lisibilité de la figure. Le gradient de concentration se développe selon l'axe y (perpendiculairement à la membrane) A l'état stationnaire, le bilan de matière dans l'épaisseur de la couche limite de la membrane peut se poser de la façon suivante :

$$\begin{matrix} densité\,de\,flux \\ massique\,convectif \end{matrix} - \begin{matrix} densité\,de\,flux \\ rétrodiffusif \end{matrix} = \begin{matrix} densité\,de\,flux\,massique \\ transféré\ à\ travers\,la\,membrane \end{matrix}$$

$$Jc_b - D\frac{dc}{dz} = Jc_p \qquad [II.2]$$

Avec D le coefficient de diffusion des espèces considérées, J le flux de perméation, c_p et c_b les concentrations dans le perméat et dans le sein de la solution. Plus le gradient de concentration est grand, plus le transport rétrodiffusif est important.

Il est admis que pour les particules ou solutés de moins de 1 μm, la diffusion est le facteur le plus important des mécanismes pour le retour en solution.

Le modèle du film est obtenu en résolvant le bilan de matière précédent et en considérant que la diffusion est indépendante de la concentration dans l'épaisseur du film et en admettant les conditions limites (Blatt et al. 1970[13]) suivantes : $C = C_m$ pour $z = 0$, et $C = C_b$ pour $z = \delta$ (Figure II-8):

$$J = \frac{D}{\delta}\ln\left(\frac{c_m - c_p}{c_b - c_p}\right) \qquad [II.3]$$

Ce modèle décrit l'augmentation de la concentration à la membrane induite par le flux de perméation. Dans le cadre de cette présente étude, nous nous attacherons à caractériser ces flux en tenant compte de l'évolution des propriétés de la matière (avec la concentration) dans la couche de polarisation.
Pour les dispersions colloïdales de cette gamme de tailles, le terme de diffusion est largement fonction des interactions particulaires qui sont dominées par les forces électrostatiques liées à la charge des particules. Ce point fera l'objet d'une attention particulière et la diffusion alors appelée diffusion collective en fonction de la fraction volumique et des interactions interparticulaire sera étudiée expérimentalement et théoriquement.

Cependant d'autres mécanismes liés essentiellement à l'hydrodynamique du système peuvent entraîner le retour de matière en suspension. Pour des particules de rayon supérieur au micron, Eckstein et al. 1977[14] et Zydney et al. 1986[15] proposent un phénomène qui se traduit par une migration des particules des zones de forte concentration (près de la membrane) vers les zones de faible concentration (sein de la solution) diminuant ainsi la concentration à la surface. Ce rétro transport est fonction au carré du diamètre de la particule et de la vitesse de circulation. Green et al. 1980[16] proposent un mécanisme de rétro transfert par une migration latérale des particules dite « inertial lift » proportionnelle au cube du diamètre des particules et au carré de la vitesse de circulation.

2. Limitations de transfert

L'importance du phénomène de polarisation de concentration entraîne une limitation du transfert du solvant qui est fonction de la pression appliquée. Il est ainsi possible de définir différentes zones lors de la filtration d'une suspension (Figure II-9). Dans la première zone, la couche de polarisation est négligeable, le flux de perméation augmente proportionnellement à la pression appliquée. Dans la seconde, l'effet de la couche de polarisation se fait ressentir : le flux de perméation n'est plus proportionnel à la pression transmembranaire. Puis, dans la dernière, le flux est contrôlé par la couche de polarisation et l'apparition du dépôt à la surface de la membrane. La valeur de flux maximale qui peut être atteinte lors d'une filtration s'appelle le flux limite, cette valeur correspond à un état où toute la surface de la membrane est colmatée.

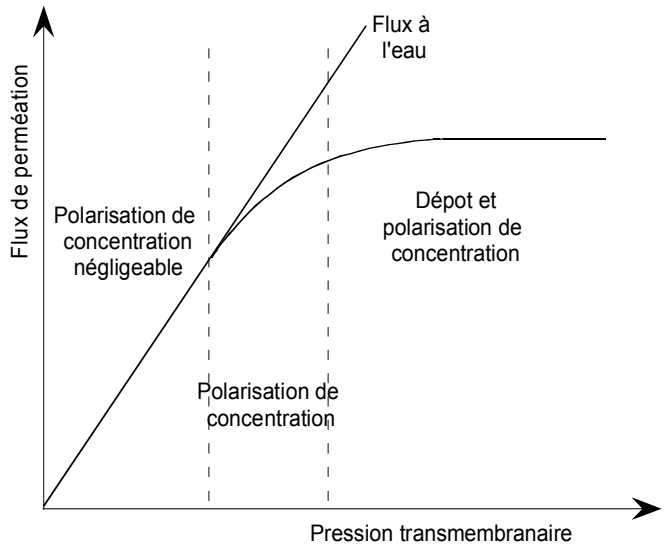


Figure II-9 : Evolution du flux à l'état stationnaire en fonction de la pression pour le flux à l'eau (droite) et la filtration d'une suspension (courbe). Présentation des différents mécanismes de colmatage.

Ces différentes zones, les phénomènes ayant lieu, ainsi que la façon de les décrire vont maintenant être présentés.

a) Phénomène de polarisation de concentration négligeable

Lors de la filtration de l'eau, ou lorsque le phénomène de polarisation de concentration est négligeable, le flux de perméation est relié à la pression transmembranaire à partir de la perméabilité de la membrane :

$$J = \frac{Q_s}{S} = L_p.\Delta P = \frac{\Delta P}{\mu.R_m} \qquad \text{[II.4]}$$

Avec J la densité de flux de perméation volumique, Q_s le débit de perméation du solvant pur, S la surface membranaire, L_p la perméabilité de la peau de la membrane, R_m la résistance hydraulique de la membrane et μ la viscosité dynamique.

Sur la Figure II-9, la pente de la droite dans cette zone est la perméabilité de la membrane eq.[II.4].

Le formalisme de Poiseuille permet de définir la perméabilité d'une membrane en fonction de paramètres locaux de la façon suivante :

$$L_p = \frac{1}{\mu.R_m} = \frac{n_p.\pi.r_p^4}{8.\mu.e_m.\tau_m} \qquad \text{[II.5]}$$

Avec n_p le nombre de pores par unité de surface de membrane, r_p le rayon de pore, e_m, l'épaisseur de la membrane et τ_m la tortuosité moyenne des pores de la membrane.

Ce régime de filtration est particulièrement recherché lors de la filtration de suspensions étant donné que la seule résistance au passage du fluide est la résistance de la membrane.

Différents phénomènes de colmatage peuvent apparaître et avoir pour effet de diminuer la perméabilité de la membrane. Etant donné qu'ils ne faisaient pas particulièrement l'objet de cette étude, ces phénomènes ne seront abordés que très succinctement. Ces phénomènes sont relatifs au colmatage du média filtrant par différents mécanismes : le blocage de pore, la capture de particules ou l'adsorption d'espèces (Figure II-10). Ces types de colmatages ne sont pas directement fonction de la pression mais plutôt des interactions fluide/membrane. En effet si les pores de la membrane sont de l'ordre de taille des particules filtrées il y a une probabilité que les particules bloquent certains pores du média. Les interactions physicochimiques entre molécules et média filtrant peuvent entraîner un colmatage par adsorption des molécules sur la surface de la membrane. Ce colmatage implique généralement des macrosolutés tels que des protéines ou des polysaccharides qui s'adsorbent à la surface de la membrane jusqu'à l'intérieur des pores. Le dernier de ces phénomènes particuliers de colmatage est la capture de particules liée à la structure intrinsèque du média filtrant et aux affinités physicochimiques et électrostatiques des particules.

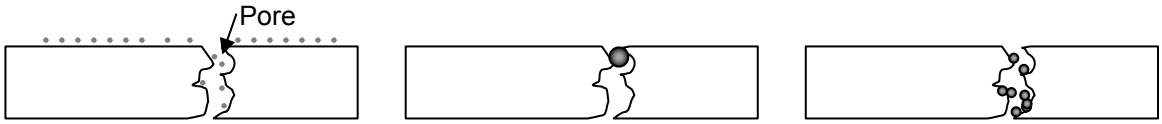


Figure II-10 : Présentation des différents phénomènes de colmatages ayant lieu dans le média filtrant

En considérant le formalisme de Poiseuille, on constate que la perméabilité est proportionnelle au nombre de pores, mais aussi à son rayon (à la puissance 4). Une diminution du rayon des pores ou de leur nombre liée aux différents phénomènes précédemment présentés entraîne une diminution conséquente de la perméabilité de la membrane. Tous ces phénomènes sont intrinsèquement liés à la structure du média filtrant et ne relatent pas à proprement dit les propriétés de transport des particules à l'approche de la membrane. Cette présente étude a pour objet de se focaliser sur les mécanismes de transport et les facteurs associés à celui-ci. Les phénomènes liés à la concentration de la matière près de la membrane sont maintenant présentés.

b) Phénomène de polarisation de concentration

Au delà d'un certain flux de perméation, le phénomène de polarisation devient important. Il peut se décrire par le modèle osmotique qui va être succinctement présenté dans ce paragraphe.

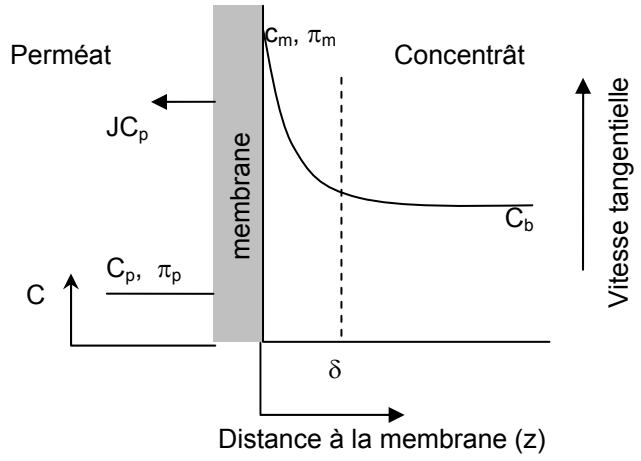


Figure II-11 : Evolution de la concentration radiale de la membrane et présentation des phénomènes de transport de matière mis en jeu lors du colmatage.

La différence de concentration (Figure II-11) entre la membrane (C_m) et le compartiment perméat (C_p) qui peut être décrite par le modèle du film (eq. [II.3]) entraîne une différence de potentiel chimique de part et d'autre de la membrane. Ainsi ce gradient entraîne l'apparition d'une pression dite osmotique (présentée en détail dans le chapitre III) qui se développe du compartiment le moins concentré (perméat) vers le plus concentré (rétentat). Cette pression osmotique s'oppose en partie à la pression appliquée diminuant ainsi la force agissante.

Ce phénomène décrit par le modèle osmotique permet de réécrire l'équation [II.4] de la façon suivante :

$$J = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu . R_m} \qquad \text{[II.6]}$$

où $\Delta\pi$ est la différence de pression osmotique entre le perméat et le rétentat au niveau de la membrane. La pression effective est donc plus faible que la pression appliquée, et le flux est réduit en conséquence (Figure II-12).

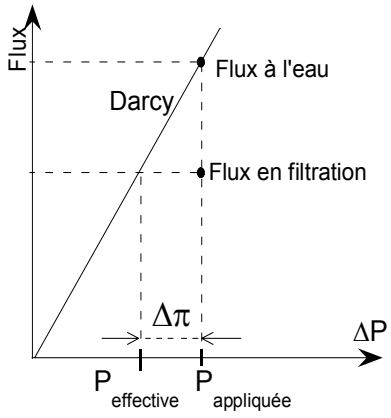


Figure II-12 : Effet de la pression osmotique

c) Phénomène de polarisation de concentration et de dépôt

Au-delà de certaines conditions, le flux de perméation amène une quantité de matière telle que la suspension au niveau de la membrane n'est plus stable, cela se matérialise par l'apparition d'un dépôt. Le type de dépôt formé diffère en fonction des propriétés physicochimiques du fluide, peut se matérialiser de différentes façons :

- Formation d'un gel
- Modification des espèces à la surface de la membrane : précipitation, cristallisation
- Contraintes rhéologiques inférieures à une contrainte seuil entraînant un arrêt de l'écoulement.
- Rapprochement tel que les particules colloïdales dépassent le maximum de répulsion et coagulent.

Ces dépôts peuvent selon les particules être irréversibles ou réversibles avec une certaine cinétique qui sera fonction de leur nature.

A l'apparition du dépôt est associée une résistance au transfert de solvant. La loi de Darcy modifiée peut être écrite de cette façon:

$$J = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu (R_c + R_m)} \qquad \text{[II.7]}$$

où R_c est la résistance de colmatage.

Une première approche de la description de ce phénomène peut être effectuée par le modèle du gel qui rajoute une condition limite au modèle du film. Cette condition limite est relative à l'existence d'une concentration maximale au niveau de la membrane appelée concentration de gel, (Michaels 1968[17]). Au-delà de cette valeur, la suspension filtrée est sous forme de gel. L'équation [II.3] devient :

$$J_g = \frac{D}{\delta} \ln\left(\frac{c_g}{c_b}\right) \qquad \text{[II.8]}$$

où c_g est la concentration de gel.

Pour des espèces de petites tailles, ce modèle explique l'évolution du flux en fonction de la :

- Vitesse de circulation tangentielle, V : lorsque V augmente, δ diminue et J augmente
- Concentration : C_b augmente, C_g / C_b diminue et J diminue.

La prise en compte de cette concentration limite à la membrane a permis de conceptualiser de façon plus réaliste l'interface membrane/solution.

C. Flux critique et colloïdes

A la transition entre les deux phénomènes précédents (couche de polarisation et dépôt) est associée le concept du flux critique.

1. Premières notions

Le flux critique est défini par Bacchin 1994[7] comme le flux local au-delà duquel, un colmatage irréversible apparaît : transition entre une couche de polarisation et un dépôt. Ce phénomène au niveau de la filtration colloïdale est généralement la conséquence des interactions répulsives (interparticulaires ou particules-membrane) et de la force de traînée (dues au déplacement du solvant à travers la membrane). Au-delà d'une certaine valeur de flux, lorsque les forces répulsives sont dépassées par les forces de traînées, un dépôt apparaît et crée une résistance. Ce phénomène de formation de dépôt n'est pas instantané et peut prendre de quelques minutes à quelques heures pour s'établir selon les conditions opératoires et le type de particules.

D'après ces développements théoriques relatifs à la stabilité des particules, localement, une fois que le flux critique est dépassé, une diminution de la pression (ou du flux) n'entraînera pas une redispersion des particules. Howell 1995[18] amène la confirmation expérimentale de l'existence d'un flux critique, et définit d'autre part le concept de « sub critical flux » comme une zone dans laquelle le flux reste stable quelle que soit la durée de la filtration, et pour lequel aucun colmatage n'est observé sur la surface de la membrane. Cette équipe réalise ses expériences à flux constant, et définit le flux critique comme le flux au dessus duquel il existe une diminution de flux sans distinguer le caractère irréversible du dépôt. En fonctionnant à flux de perméation constant, pour tout flux fixé au dessus du flux critique, une augmentation de la pression avec le temps sera observée avant d'atteindre l'état stationnaire. Ce temps est relié à l'établissement de la couche de polarisation et au développement de la résistance de colmatage le long de la membrane. Le concept de flux critique est aussi largement utilisé dans la bibliographie pour les bioréacteurs à membranes. Bouhabila et al. 1998[19] étudient les variations de pression avec un flux de perméation constant. Les membranes sont immergées dans un bac de fluide à traiter, et l'agitation de la suspension est assurée dans ce cas par des bulles d'air. Les auteurs considèrent que le flux critique est atteint lorsque la pression n'arrive pas à se stabiliser dans le temps pour un flux donné. Wu et al. 1999[20], mesurent la pression transmembranaire nécessaire pour maintenir un flux fixe à travers une membrane de microfiltration pour deux suspensions de silice. Ils trouvent une linéarité du flux avec la pression pour une des deux suspensions et considèrent que cette forme de colmatage est la forme faible du flux critique expliqué par un blocage de pores précédent la formation du dépot. Pour la seconde suspension de silice, le flux est celui du flux à l'eau en début de filtration et s'en éloigne nettement à partir d'une certaine valeur où le flux n'est plus proportionnel à la pression. Cette deuxième forme est considérée comme la forme forte du flux

critique. La même équipe propose un schéma explicatif de ce phénomène avec Metsamuuronen et al. 2002[12] (Figure II-13).

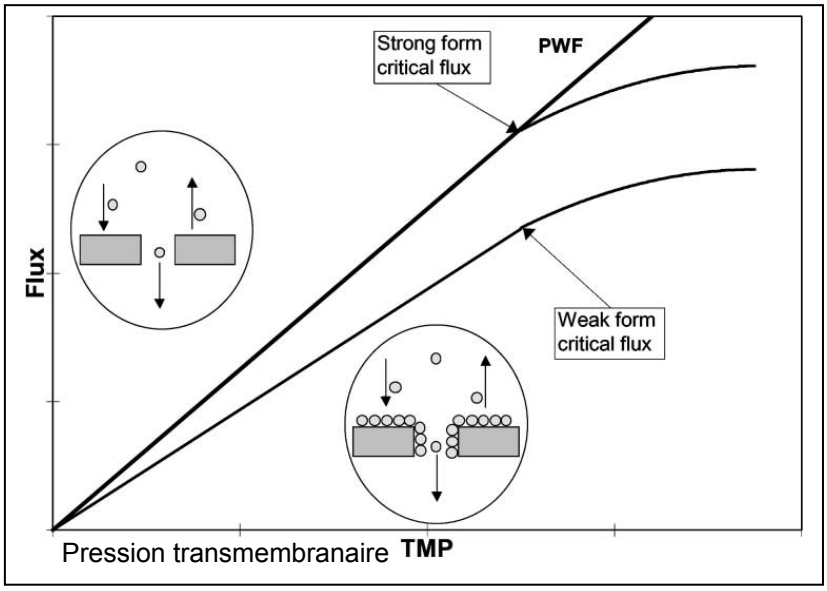


Figure II-13 : Représentation schématique de la forme faible et forte du flux critique ; flux à l'eau = PWF (Metsamuuronen et al. 2002[12]).

2. Conséquences sur la formation d'un dépôt

Ce phénomène critique qui peut être associé à une coagulation des particules à la membrane, a des conséquences sur la formation du dépôt. Lorsque la pression appliquée augmente l'épaisseur du dépôt augmente et le dépôt se développe le long de l'axe de la membrane.

La Figure II-14 représente ce phénomène pour deux états distincts : stationnaire (à gauche) et transitoire (qui n'a pas encore atteint l'état d'équilibre à droite). Considérons, à l'état stationnaire, un solvant s'écoulant à travers une membrane colmatée (Figure II-14-a). La fraction volumique en particule augmente graduellement depuis le sein de la suspension jusqu'à atteindre la fraction volumique critique, au-delà, la suspension est solide.

Considérons maintenant une particule « trace » placée très près du dépôt. Elle est en équilibre, forces de traînées et forces répulsives se compensent. Lorsque la pression augmente, le flux augmente, la particule se retrouve hors état d'équilibre (Figure II-14-b): les forces de traînées sont supérieures aux forces répulsives. La particule va se déplacer vers la surface du dépôt et s'agréger sur les autres particules constituant le dépôt (Figure II-14-c).

De façon moins locale, une augmentation de pression entraîne un état transitoire durant lequel les particules vont se concentrer puis participer à l'augmentation de l'épaisseur du dépôt (Figure II-14-d). La résistance associée au dépôt [II.7] augmente à son tour en entraînant une diminution du flux : ce phénomène est auto régulé le flux stationnaire est nommé flux critique.

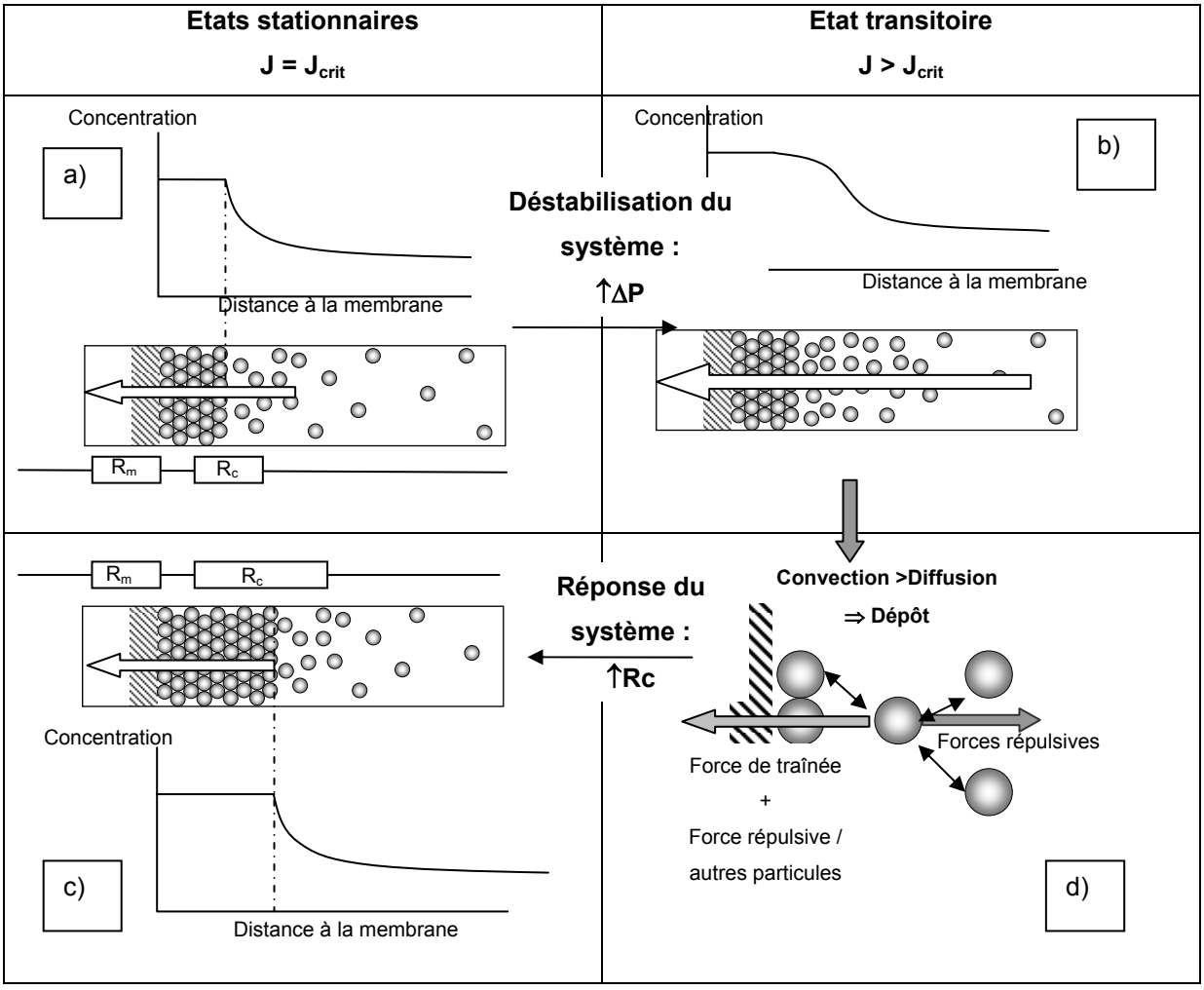


Figure II-14 : Schéma représentatif de l'état d'équilibre en filtration tangentielle lors de la formation d'un dépôt particulaire en un point particulier de la membrane.

Il est important de signaler que la valeur du flux critique est dépendante de l'épaisseur de la couche limite, sa valeur est distribuée sur l'axe de la membrane à cause du développement de la couche de polarisation (Encadré 1). Lorsqu'un colmatage est observé à un flux moyen donné, la valeur de flux critique peut être différente de ce flux moyen, ce point sera rediscuté dans le cours de la thèse. Bacchin 1994[7] définit un nombre de Peclet critique qui parait être plus à même de décrire le phénomène critique en filtration car il prend en compte l'épaisseur de la couche de polarisation, δ :

$$Pe_{crit} = \frac{J_{crit}\delta}{D} \qquad [II.9]$$

Cette notion a pour conséquence, pour une évolution de couche limite, de considérer une distribution de flux critique le long de la membrane. Localement, le flux critique est alors plus faible en sortie de membrane et élevé en entrée de membrane. Ainsi, l'augmentation de la pression entraîne le

développement du dépôt depuis la sortie de la membrane jusqu'à l'entrée. C'est ce phénomène de développement du dépôt qui est à l'origine d'une transition graduelle entre un régime transitoire et un régime de dépôt. Dans la thèse, lorsque le flux critique sera évoqué dans les expériences, il fait appel à la notion de flux de perméation moyen relatif au premier flux local pour lequel apparaît un premier dépôt irréversible en un point donné de la membrane (premier flux critique).

3. Propriétés colloïdales et flux critique

Les interactions répulsives interparticulaires sont à la base de la création d'un dépôt. Il est donc important de connaître certaines propriétés des colloïdes et la façon de les caractériser avant de les intégrer dans la description du flux critique.

a) Les colloïdes

T. Graham est le premier à parler de colloïdes en 1864 dans un article « On the Molecular Mobility of Gases ».

Les suspensions colloïdales ont pour caractéristique commune de contenir de la matière solide ou liquide finement divisée. On parle de dispersions colloïdales lorsque les objets en suspension ont une dimension inférieure au micromètre. Des produits comme la peinture, l'eau de rivière, l'eau savonneuse, mais aussi le lait et les émulsions en général sont des exemples de dispersions colloïdales. La physique de ces systèmes est dominée par les interactions de surface (interactions de Van der Waals, électrostatiques, hydrophile/hydrophobe...).

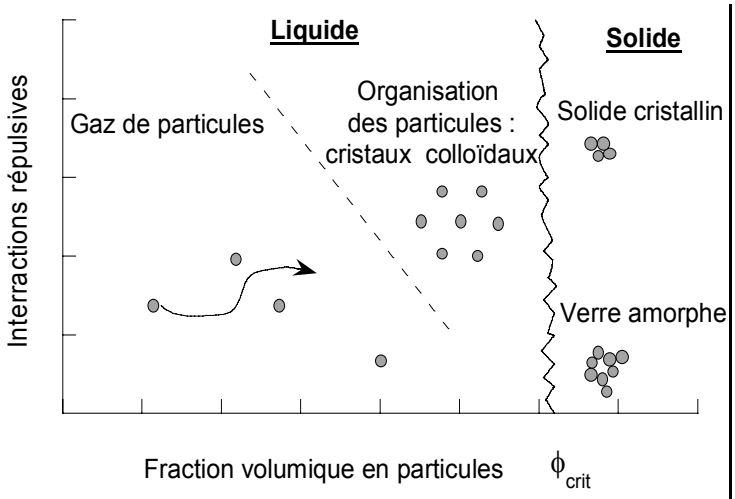


Figure II-15 : Diagramme de phase représentant les différents états de la matière colloïdale en fonction de l'amplitude des interactions particulaires et de la fraction volumique.

Une des grandes caractéristique des suspensions colloïdales est d'avoir des propriétés très changeantes selon leur fraction volumique, qui peuvent se traduire par un diagramme de phases (Figure II-15). Dans le cas des suspensions colloïdales très dilués, il n'y a pas de corrélation entre les positions des particules de la suspension : elles ont un comportement de type gaz. En concentrant la suspension, des « cristaux colloïdaux » présentant un ordre spatial à grande portée apparaissent lorsque les particules sont relativement monodisperses avec des répulsions importantes. Puis, en concentrant encore les particules les particules rentrent au contact et forment un solide. Selon le type de particules, le solide pourra être de type cristallin ou amorphe (c'est alors un verre). La

fraction volumique pour laquelle cette transition a lieu est appelée fraction volumique critique (ϕ_{crit}). Le terme « critique » se réfère au changement de phase (de nature irréversible) qui a lieu.

Lors de la filtration la fraction volumique augmente depuis le sein de la suspension jusqu'à la surface de la membrane. Dès lors, connaître la propriété des colloïdes ainsi que leur stabilité est essentielle pour décrire les phénomènes de colmatage ou de concentration de polarisation. Il est donc nécessaire de pouvoir utiliser une propriété de la dispersion caractérisant ces différents comportements.

La force des répulsions et la stabilité des particules sont grandement fonction de la portée des interactions électrostatique dont l'origine sera présentée dans le chapitre III. La notion de stabilité d'un colloïde est très difficile à définir tellement elle est large, dans notre cas, on considèrera que la stabilité d'un colloïde est sa capacité à ne pas s'agréger dans le temps, et la résistance qu'il présente à la surconcentration.

Dès lors comment mesurer la stabilité d'une suspension colloïdale ?

Généralement, il est possible de classer les méthodes de caractérisation des colloïdes selon deux grands groupes relatifs à une approche locale microscopique qui passe par la mesure de potentiel zêta, de charge particulaire, granulométrie, de coefficient de diffusion, sonde AFM etc., et relatifs à une approche macroscopique qui va mesurer des concentrations critiques de coagulation, des viscosités, vitesses de sédimentation, de pression osmotique, etc…

Le problème de la caractérisation de colloïdes est tel dans le secteur du traitement de l'eau que Schafer et al. 2000[21] affirment que la complexité de la physicochimie de l'eau rend impossible la corrélation entre colmatage et simple caractérisation de l'eau. Cet exemple caractéristique pointe le problème du choix du type de caractérisation le plus à même de pouvoir décrire correctement la stabilité des colloïdes sur toute la gamme de fraction volumique. On constate que connaître les concentrations de chaque espèce (ions, molécules…) en suspension ainsi que les propriétés physicochimiques des colloïdes ne suffit pas pour déduire la filtrabilité d'un fluide. La connaissance des propriétés macroscopiques de la suspension est complémentaire à l'approche locale. Cependant, comme pour l'approche locale, il est difficile de relier ces caractérisations à la stabilité des suspensions colloïdales. D'autre part étant donné le changement énorme des propriétés en fonction de la fraction volumique des colloïdes, il faut trouver une caractérisation capable de donner des informations sur toute la gamme de fractions volumiques.

Ainsi, des méthodes succinctement présentées, seule la méthode de compression osmotique (Bonnet-Gonnet 1993[22]) permet de faire une mesure de stabilité de la dispersion tout en comprimant la matière jusqu'à la transition liquide/solide. Cette mesure a l'avantage d'être une grandeur thermodynamique accessible expérimentalement

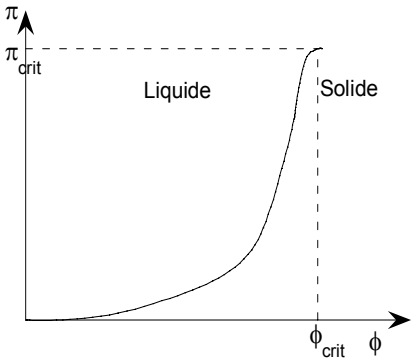


Figure II-16 : Evolution de la pression osmotique en fonction de la fraction volumique en particules.

Sur la Figure II-16 une évolution standard est présentée, la pression osmotique augmente avec la fraction volumique. Au-delà d'une certaine valeur de fraction volumique à laquelle est associée une pression osmotique critique, la matière change de phase et passe dans l'état solide. La connaissance de l'évolution de la pression osmotique, de la fraction volumique critique semble donc être un paramètre important pour décrire la filtration et le flux critique.

b) Effet des interactions de surface

La filtration de dispersion colloïdale a mis en évidence une sensibilité du colmatage aux interactions de surface. L'importance de celles-ci a été souligné pour la première fois par Cohen et al. 1986[23]. lors de l'osmose inverse d'hydroxydes de fer.

La description des phénomènes prenant en compte les interactions de surface apparaît avec Mcdonogh et al. 1989[24] qui considèrent le modèle de transport avec les hypothèses du film à l'état stationnaire avec un terme supplémentaire prenant en compte les interactions électrostatiques (P_{elec}) :

$$J = \frac{D}{\delta}\ln\left(\frac{c_m}{c_0}\right) + \frac{D}{\delta}\int_0^{\delta}\frac{P_{elec}.A}{k.T}dx \qquad \text{[II.10]}$$

où A est la constante de Hamaker, k la constante de Boltzmann et T la température. Outre la diffusion, dans ce modèle, le transfert est uniquement fonction du potentiel électrostatique et de l'épaisseur de la couche de polarisation. Les auteurs expliquent par conséquent l'augmentation du flux avec l'augmentation du potentiel zêta des particules (potentiel électrique mesuré sur le plan de cisaillement des particules explicité plus précisément au chapitre III).

Aimar et al. 1992[25] proposent l'intégration de la variation de viscosité et de masse volumique dans la couche de polarisation pour expliquer la différence entre coefficients de transfert observés et calculés (selon Lévèque par ex), pour les colloïdes de 50 à 500 nm environ.

Bacchin et al. 1995[26] modélisent l'effet des interactions de surface sur le transfert de matière au voisinage de la membrane et introduisent la notion de flux critique délimitant une zone de non colmatage et une zone de colmatage sur la membrane :

$$J_{crit} = \frac{D}{\delta} \ln\left(\frac{V_B}{\delta}\right) \qquad \text{[II.11]}$$

où V_B représente l'importance de la barrière potentielle d'interaction répulsive :

$$V_B = \int_0^{\infty} \left(e^{\frac{V_T}{kT}} - 1 \right) dx \qquad \text{[II.12]}$$

où V_T est l'énergie potentielle d'interaction totale, k la constante de Boltzmann, et T la température.

c) Pression osmotique et flux critique

Dans le cadre d'un récent modèle de simulation du colmatage, Bacchin et al. 2002[8] calculent la pression osmotique totale en ajoutant différentes contributions qui sont dues : au mouvement brownien (π entropique), aux interactions de surface interparticulaires (π électrique), et aux attractions de type Van der Waal (π_{VdW}) :

$$\pi = \pi_{ent} + \pi_{elec} + \pi_{VdW} \qquad \text{[II.13]}$$

L'intégration de la pression osmotique dans ce modèle de simulation de filtration permet de tenir compte de la pression osmotique en tant que contre pression mais surtout de tenir compte des interactions électrostatiques interparticulaires dans le transport des particules au voisinage de la membrane en déduisant de la pression osmotique la diffusion des particules.

En effet, le coefficient de diffusion relié à la pression osmotique à l'aide de la relation de Einstein 1905[27] suivant :

$$D_c(\phi) = \frac{1}{6\pi\mu_b a} K(\phi).V_P.\frac{d\pi}{d\phi} \qquad \text{[II.14]}$$

où V_p est le volume d'une particule, ϕ est la fraction volumique des particules en suspension, μ_b la viscosité dans le sein de la suspension et $K(\phi)$ le coefficient de sédimentation entravé (hindered settling coefficient) qui représente le rapport entre la vitesse de sédimentation d'une particule dans la suspension à une fraction volumique donnée ϕ sur la vitesse de sédimentation d'une particule isolée.

Encadré 2 : Diffusion brownienne, auto diffusion et diffusion collective :

L'équation classique de Stokes Einstein décrit le mouvement d'une seule particule sphérique dans un milieu liquide dû aux fluctuations thermiques des mouvements moléculaires autour de la particule. Cette équation donne le coefficient de diffusion brownienne :

$$D = \frac{k_b T}{6\pi\mu_b a} \qquad \text{[II.15]}$$

où a est le rayon de la sphère, μ_b la viscosité du fluide, et k_bT l'énergie thermique.
En considérant un ensemble de particules, la diffusion d'une particule est influencée par la présence de ses voisins. Dans ce cas, deux phénomènes sont à distinguer.
Le coefficient d'auto diffusion des particules D_s (« self diffusion coefficient ») décrit la fluctuation d'une particule « trace » entre les autres.
La diffusion collective D_c aussi appelée diffusion mutuelle (ou encore « gradient diffusion »), permet de décrire la relaxation collective d'un gradient de concentration ; c'est ce coefficient qui apparaît dans la loi de diffusion de Fick.
D_s et D_c coïncident avec D à dilution infinie, mais diffèrent pour les suspensions concentrées.
Tant l'auto diffusion que la diffusion collective dépendent des interactions entre les particules : interactions directes entre les particules, et interactions hydrodynamiques par fluide interposé.
Connaître la diffusion collective est primordial dans un grand nombre de procédés impliquant des colloïdes comme la filtration membranaire et la sédimentation, plus particulièrement dans cette étude, il permettra de résoudre l'équation de transfert de matière.

Le coefficient de diffusion déterminé avec l'équation [II.14] permet alors de résoudre l'équation de transfert à la membrane en tenant compte de l'évolution des propriétés physicochimiques des particules en fonction de leur fraction volumique.

4. Mesure expérimentale de flux critique

La majorité des études sur le flux critique concernent les colloïdes. Parmi les différentes façons de mesurer le flux critique présentées dans la bibliographie, celle des échelons de pression croissants est la plus répandue. Elle permet de déterminer le flux en fonction de la pression. Doyen et al. 1998[28] proposent ce type de méthode mais les échelons de pression sont effectués au dessus du flux limite, ce qui fait qu'aucun effet de la pression ne peut être observé, le flux reste constant quelle que soit la pression appliquée, dans ce cas, cette méthode est utilisée pour adapter la meilleure membrane au fluide traité. Le même type d'échelons est utilisé par Gesan-Guiziou et al. 1999[29] mais lors de la mesure du flux, l'état stationnaire n'est pas atteint ce qui pose un problème pour l'interprétation car les mesures sont alors difficilement reproductibles et comparables. Wu et al. 1999[20] et Madaeni et al. 1999[30] proposent une méthode du même type mais avec des échelons de flux et non de pression. Dans ce dernier cas c'est l'évolution de la pression qui est étudiée en fonction du temps et des flux imposés. Le flux critique est déterminé dans ce cas lorsque la pression augmente en fonction du temps, Field et al. 1995[11], ou lorsqu'elle n'atteint pas d'état stationnaire (pour des B.R.M. Bouhabila et al. 1998[19]). Comme mentionné précédemment, la détermination du flux critique s'est faite avec le suivi de l'évolution de la concentration dans le sein de la solution filtrée (Kwon et al. 2000[31]). Les autres types de technique sont faits avec des paliers croissants de flux de perméation (à flux constant), dans ce cas le flux critique est considéré atteint lorsque la pression augmente avec le temps avant de se

stabiliser. Li et al. 1998[32] utilisent un microscope optique pour observer directement le dépôt de particules se former sur la surface de la membrane. Cette technique se borne par contre à l'étude de particules visibles au microscope donc de taille importante, dans leurs travaux les particules ont des tailles comprises entre 3 et 12 μm, et pour des fluides de faibles opacité. Certaines études ont voulu montrer l'effet de la taille des particules ou de la taille des pores sur l'évolution du flux critique, mais le dessin global d'une tendance n'apparaît pas distinctement. Chan et al. 2001[33] mettent en exergue l'importance des interactions électrostatiques en observant que le flux critique est plus faible pour les protéines dont la charge est la plus faible.

D. Problématique de l'étude.

La grande diversité d'espèces pouvant être traitées pose un problème important : la gamme de taille des objets traités couvre jusqu'à six ordres de grandeurs, les phénomènes mis en jeu dans un tel système vont par conséquent de la gravitation à la diffusion en passant par les forces de surfaces colloïdales. Les mécanismes de colmatage sont par conséquent complexes et contrôlés par de nombreux paramètres, d'autre part, le choix des modèles capables de décrire de telles solutions ou suspensions est difficile. Un problème est aussi lié à la structure intrinsèque de la membrane. Comment définir la taille des pores, ou la taille d'une maille de réseau résultant d'un enchevêtrement des fibres ? A l'intérieur de ces pores, la mécanique des fluides classique est-elle suffisante pour décrire les phénomènes d'écoulements à travers ce poreux ? L'interaction liée aux différentes échelles de taille joue un rôle important dans la manière dont se développe le colmatage. Comment la stabilité d'une suspension de particules sera-t-elle affectée par la présence d'ions (présents dans toutes les suspensions naturelles ou industrielles en quantités variables) ; et quels phénomènes sont prépondérants dans le développement de l'accumulation de matière et du colmatage ?

Afin de limiter le nombre de variables pour cette étude il a paru intéressant de prendre en compte différents paramètres :

- Faible compressibilité afin d'éviter que les dépôts ne se déforment sous la pression appliquée durant la filtration (Molle 2000[34])
- Sphéricité des particules pour connaître l'évolution théorique de la viscosité en fonction de la fraction volumique sans avoir à mesurer la valeur expérimentale qui n'est pas l'objet de cette étude
- Densité de charge homogène sur la surface des particules pour ne pas observer des effets de gélification comme dans le cas des Laponites (discoïdes avec des charges réparties de façon très hétérogène).

Bien que non idéales, les suspensions de latex PVC stabilisées par des tensioactifs nous ont paru le plus à même de répondre a ces critères.

1. Importance du colmatage

Il parait intéressant de situer la problématique de cette étude dans un cadre plus général que celui de la filtration. La Figure II-17 présente l'évolution des différents coûts entourant la filtration en bioréacteurs à membrane. Dans cet article (Churchouse et al. 1999[35]) l'auteur revendique une diminution des coûts de remplacement des membranes par 15 dans les 7 dernières années. Cette figure est présentée pour visualiser l'évolution d'une problématique de colmatage qui, on le voit, due à la diminution du prix des membranes, augmente très nettement en pourcentage. Lorsque le coût des membranes était très limitant, la rentabilisation des opérations passait par une utilisation des membranes à leurs limites de fonctionnement. Les projections pour 2004 montrent que les coûts des opérations de séparation par membranes sont au deux tiers liés à la puissance consommée (pompes), aux produits chimiques, au rejet des boues et aux coûts liés au colmatage. Cette évolution appelle une réflexion par rapport à la façon d'aborder la filtration et les techniques séparatives et ce sous deux aspects. Le premier est que le colmatage est maintenant un des verrous clef du développement des membranes et le second appelle à une utilisation des membranes différentes par rapport à leurs utilisations actuelles.

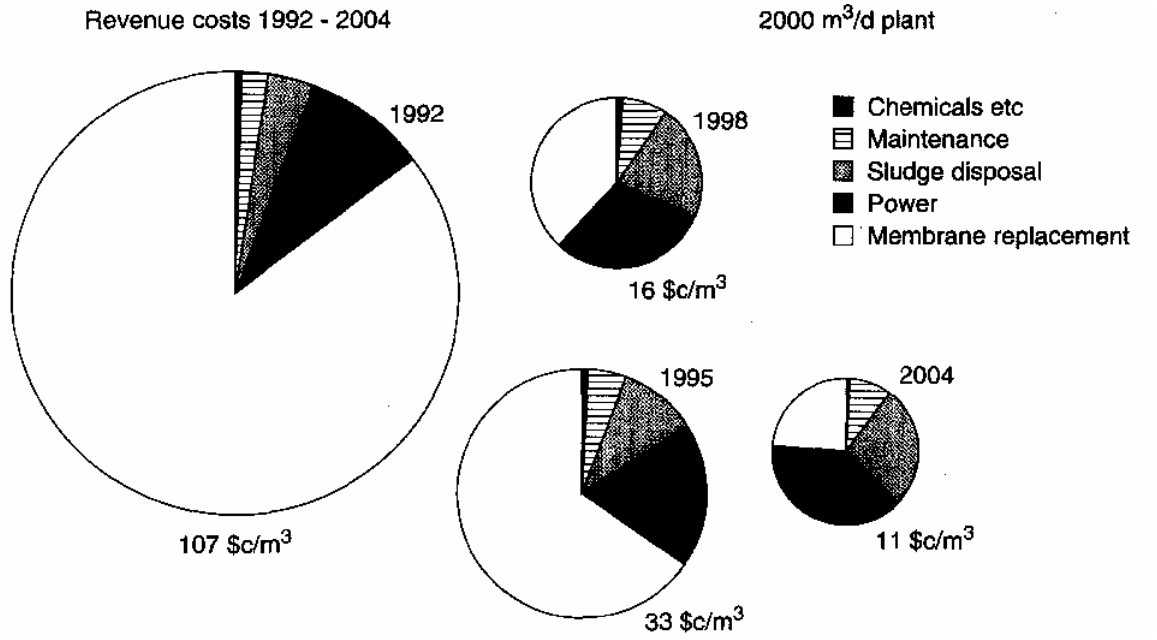


Figure II-17 : Ces graphiques montrent l'évolution des différents coûts liés à l'exploitation des membranes (Churchouse et al. 1999[35]).

Etant donnée l'importance des coûts énergétiques, il apparaît que la tendance à opérer à de faibles pressions et de faibles vitesses de circulation se développe. Cette diminution doit évidemment s'accompagner d'une augmentation de la surface membranaire. Diminuer les flux de perméation à pour effet bénéfique de diminuer le colmatage et donc de réduire de façon conséquente le nettoyage

des membranes et d'en augmenter par conséquent la longévité, et comme le prix du m^2 de membrane diminue, augmenter la surface n'est plus limitant au sens strict.

2. Comment limiter le colmatage ?

Limiter le colmatage est actuellement un des grands axes de la recherche appliquée en techniques membranaires. Pour le colmatage de type adsorption, les solutions technologiques sont liées à la préparation des solutions à filtrer (i.e. : comme par l'ajustement du pH), mais aussi par l'ajustement des propriétés de la membrane Shen et al. 2003[36] (propriétés structurales et physicochimiques).

Outre l'augmentation de la vitesse de circulation tangentielle, pour limiter le développement de la couche de polarisation, plusieurs méthodes mécaniques existent : promoteurs de turbulence à la surface de la membrane, vibrations mécaniques (Al Akoum et al. 2002[37]), infrasons (Czekaj et al. 2000[38]), etc.. Par ailleurs, la création de vortex de Dean en faisant faire des torons à la membrane (Ghogomu et al. 2001[39]) augmente de façon importante le transfert de matière. L'agitation par le biais de bulles d'air est aussi une possibilité pour limiter le colmatage (Ghosh et al. 1999[40]). Le développement de la couche limite et l'amélioration du transfert peuvent aussi être liés à la conception des membranes comme les membranes à gradient de porosité. Cette étude est axée sur le choix de conditions de filtration à flux faible limitant le colmatage. Ces conditions de filtration « douce » doivent limiter le recours à des opérations de décolmatage coûteuses écologiquement (augmentation des rejets) et économiquement (baisse de productivité). Cette voie de développement du procédé peut conduire à la définition de conditions « durables » de fonctionnement du procédé. Par ce point on insiste sur l'importance du flux critique qui permet de connaître dans quel régime la filtration fonctionne et de pouvoir gérer le colmatage en fonction des conditions de fonctionnement recherchées.

Pour limiter le colmatage, il est nécessaire de choisir des conditions opératoires adaptées à un couple donné fluide/membrane. L'anticipation du colmatage peut être améliorée en caractérisant expérimentalement (en filtration) un couple fluide membrane afin de palier les problèmes d'interactions physicochimiques entre ces deux derniers.

3. Déroulement de l'étude

La thèse s'insère dans le cadre des problèmes de colmatages de surface et de gestion des conditions opératoires optimales. Une partie de la thèse concerne le flux critique qui parait être un moyen adéquat permettant de connaître les conditions de colmatage à la surface de la membrane, et de pouvoir ainsi choisir les conditions optimales de fonctionnement. Le flux critique définit deux zones distinctes : une dans laquelle aucun colmatage irréversible n'est présent sur la surface de la membrane et une autre (au-delà du flux critique) dans laquelle un colmatage irréversible apparaît sur une partie de la membrane. Comment le caractériser finement de façon expérimentale est un volet de

la partie de l'étude du flux critique de la thèse. Le second volet concerne les moyens de simuler par le biais de modèles physiques l'apparition d'un dépôt en filtration. A court terme, les objectifs sont de trouver les paramètres limitants la progression de la simulation des procédés d'ultrafiltration pour à plus long terme développer des outils permettant à l'ingénieur de piloter et de dimensionner des unités d'ultrafiltration.

Une partie de la thèse va présenter la manière de caractériser une suspension par différentes méthodes comme la taille, le potentiel zêta mais aussi par une mesure rarement utilisée en techniques membranaires qui est la détermination de la pression osmotique de particules. Par le biais de la pression osmotique, la stabilité de la suspension en fonction de sa fraction volumique, pour différents états de déstabilisation de la solution, sera abordée. Les résultats de pression osmotique expérimentale seront confrontés à des modèles décrivant les forces d'interactions interparticulaires utilisant des données microscopiques relatives aux particules en suspension.

Une autre partie de la thèse présente le développement de la boucle de filtration et d'une méthode précise qui permet de déterminer l'apparition du premier flux critique. La bibliographie n'étant pas toujours précise sur la définition du flux critique, on se propose de donner, avec le développement de cette méthode, une définition précise du flux critique en filtration tangentielle. Cette partie étudiera l'effet d'une déstabilisation dans le milieu (par ajout de sel) sur des filtrations avec différentes conditions hydrodynamiques.

Enfin, le dernier point est la présentation du modèle de simulation de dépôt en filtration tangentielle. Les résultats de flux critiques fournis par le modèle alimenté par des mesures expérimentales de pression osmotique feront l'objet d'une comparaison aux résultats expérimentaux. Une fois ces résultats confrontés, le retour sur expérience est analysé. Les filtrations seront par ailleurs analysées par un modèle descriptif basé sur deux paramètres permettant d'intégrer une distribution d'inhomogénéités locales de flux critique. Cette dernière approche rentre dans le cadre d'une caractérisation expérimentale d'un couple fluide membrane.

III.Caractérisation des suspensions de latex

Le mot latex, emprunté au latin (« liqueur, liquide ») apparaît en 1706 pour définir un suc visqueux, coagulable, d'aspect laiteux, sécrété par certains végétaux, qui s'écoule lorsqu'on brise la tige ou les feuilles ou après incision dans le tronc. Plus précisément, c'est une dispersion colloïdale aqueuse à base de polymères d'origine végétale. Parmi les familles de plantes les plus connues contenant du latex, on pourra citer les liguliflores (pissenlit, laitue), les papavéracées qui sécrètent un latex à partir duquel on obtient l'opium et, le plus connu, le latex d'hévéa qui une fois durci était appelé par les indiens Maïpas caoutchouc (« bois qui pleure »). La production actuelle de caoutchouc atteint 5,7 millions de tonnes par an (source : Bureau Ressources génétique) et est à 90% assurée par l'Asie.

Avec le développement des composés de synthèse, la définition du latex a été étendue à toutes les dispersions aqueuses de polymère naturel ou industriel.

Les latex ont commencé à être synthétisés dans les années 1920 et sont actuellement utilisés dans un grand nombre de domaines tels que le textile, la peinture, les colles ou le domaine biomédical, cependant, le latex naturel est toujours largement utilisé généralement en mélange avec des latex synthétiques.

Actuellement, les latex synthétiques peuvent être obtenus en une seule étape par un procédé de polymérisation radicalaire en émulsion. Cette polymérisation a généralement lieu dans un réacteur contenant de l'eau, des monomères insaturés, des émulsifiants stabilisateurs, éventuellement des réticulants ainsi qu'un amorceur de polymérisation radicalaire soluble dans l'eau.

Les latex utilisés dans cette étude sont des latex de diamètre moyen de 123nm en PVC stabilisés par des tensioactifs (ref : semence 03, RA 6122, prélevés le 29/10/2001 au poste 13/21). La dispersion est constituée à 65% massique d'eau et sa masse volumique mesurée (DMA 48, AD Paar, Graz, Autriche) est de 1,105 $g.cm^{-3}$ à 25°C; la masse volumique du PVC est de 1,386 $g.cm^{-3}$.

Ce chapitre présente les résultats relatifs à la caractérisation de cette suspension colloïdale. L'objectif de cette étude est de connaître les propriétés physico-chimiques de la suspension qui jouent un rôle prépondérant sur les phénomènes de transfert responsables du colmatage en ultrafiltration. Nous considérons que le colmatage apparaît lorsque la fraction volumique du latex atteint à la surface de la membrane la fraction volumique critique qui correspond à la fraction volumique de transition liquide/solide : de l'ordre de 60% volumique. Cette caractérisation est approfondie dans le domaine de l'analyse des interactions de surface interparticulaires dont des études précédentes (Mcdonogh et al. 1989[24], S.Bhattacharjee et al. 1994[41], Bacchin et al. 1996[42], Faibish et al. 1998[43]) ont révélé l'importance dans le mécanisme de colmatage de membranes d'ultrafiltration. Cette étude doit ainsi mettre en évidence les techniques d'analyses de la suspension colloïdale qui s'avèrent être les plus pertinentes pour une bonne description du procédé d'ultrafiltration. L'objectif final est l'utilisation du

résultat de ces analyses dans des outils de modélisation du procédé de filtration afin de permettre la mise au point d'un outil de simulation prédictif en ultrafiltration de colloïdes.

Dans ce contexte, l'étude présente à la fois des caractérisations de type microscopique –caractérisant les particules – (mesure de potentiel zêta, taille des particules) et des mesures macroscopiques – relatives à la suspension – (concentration critique de coagulation et pression osmotique…). Ces mesures permettent de prévoir la stabilité des particules. La stabilité des particules de façon générale, peut être définie par l'aptitude des particules à ne pas coaguler et sédimenter dans le fond de la suspension. Plus l'énergie nécessaire pour rapprocher deux particules sera importante, plus la suspension sera stable. Afin de mettre en évidence l'effet des interactions de surface, ces caractérisations ont été réalisées sur des suspensions de particules de latex de stabilité modulée par l'ajout d'électrolyte en solution. Il faut noter que la déstabilisation par ajout de sel est limitée à des ajouts inférieurs à la concentration critique de coagulation : le sel ne permet ainsi que de diminuer les interactions répulsives sans pour autant conduire à l'agrégation irréversible des particules. L'étude de la pression osmotique sera la plus approfondie dans ce chapitre étant donné qu'elle permet de caractériser la force nécessaire à rapprocher des particules les unes des autres et que les données sur toute la gamme de fraction volumique permettront la résolution du bilan de matière relatif à la création du dépôt à la surface de la membrane. Les mesures de pression osmotique particulaires sont ensuite comparées à un modèle de simulation de pression osmotique utilisant des données microscopiques relatives aux suspensions.

A. Analyse Microscopique

Dans ce paragraphe sera présentée la caractérisation des particules et du milieu dispersant. Les particules seront caractérisées en taille et en potentiel zêta et la solution dispersante par des mesures classiques (C.O.T., conductivité, chromatographie).

1. Taille

Les mesures de taille sont effectuées au moyen d'un granulomètre laser Zêtasizer 4 (Malvern, Worcestershire, United Kingdom). Le principe de cette technique est de mesurer l'effet Doppler produit lors de l'éclairement des particules colloïdales par un faisceau laser He-Ne (λ = 633 nm). Le mouvement Brownien des particules est ensuite calculé à partir de l'effet Doppler et permet de déduire un coefficient de diffusion.

Le diamètre hydrodynamique des particules peut alors être déduit du coefficient de diffusion par la formule de Stokes Einstein 1905[27] suivante :

$$a = \frac{kT}{6\pi_{3,14}\mu D} \qquad \text{[III.1]}$$

où a est le rayon de la particule, k la constante de Boltzmann, D est le coefficient de diffusion, μ la viscosité du solvant, et T la température.

La mesure du granulomètre donne différentes distributions granulométriques : en intensité, en volume et en nombre. Ces différentes distributions sont représentées sur la Figure III-1 pour une suspension de latex diluée (~ 3.10^{-4} $g.L^{-1}$) dans de l'eau distillée. L'algorithme du zêtasizer considère que les particules sont monodisperses lorsqu'un indice de poly-dispersion qu'il calcule est inférieur à 0,1. L'indice de poly-dispersion mesuré par le Zêtasizer pour tous nos échantillons est compris entre 0,04 et 0,08 et ils sont par conséquent considérés monodisperses.

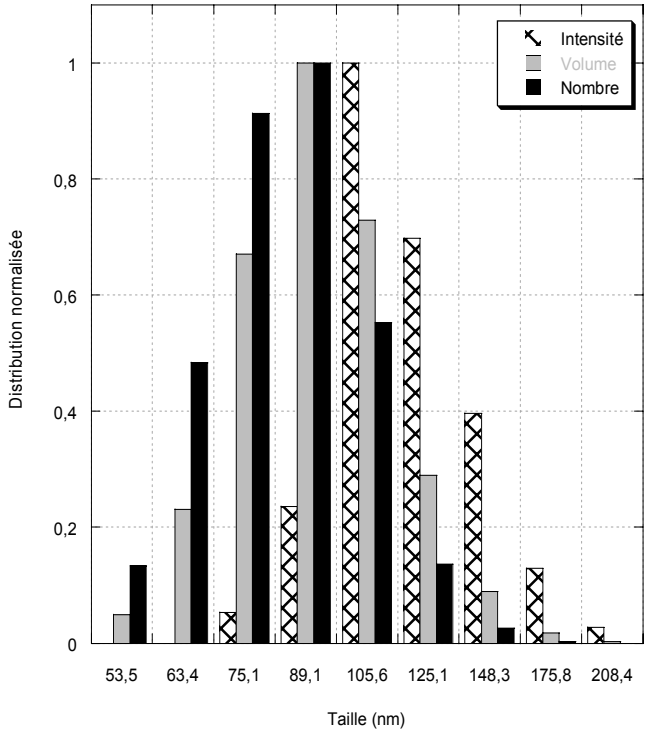


Figure III-1: Présentation des différentes distributions de tailles (mesurées par le Zêtasizer).

La mesure de taille est effectuée pour les différentes forces ioniques utilisées pour les mesures de pression osmotique et pour la filtration ; le résultat de ces mesures de tailles est présenté dans le Figure III-1.

L'erreur de l'appareil associée à ces mesures est calculée pour la suspension sans sel ajouté ; 10 mesures sont effectuées et l'erreur est calculée à 95 % de confiance par l'utilitaire d'analyse statistique descriptive d'Excel. Pour les mesures de tailles des échantillons de salinité différentes, l'erreur a été considérée comme équivalente à celle de la suspension sans sel ajouté. Cette mesure de l'erreur ne correspond pas à l'écart type de la distribution mais correspond à l'erreur de l'appareil associé à la mesure du diamètre moyen des particules.

Concentration de KCl ajouté (M)	Taille (nm)
0	124 ± 2
10^{-4}	119 ± 2
10^{-3}	115 ± 2
10^{-2}	115 ± 2

Tableau III-1 : Evolution de la distribution moyenne de la taille des particules de latex en fonction de la force ionique du milieu.

On observe dans le Tableau III-1 que la taille diminue légèrement avec l'augmentation de la force ionique du milieu. Cette diminution de taille peut être due à différents phénomènes.

Tout d'abord, il est possible que la double couche électrique change d'épaisseur en fonction de la force ionique. Lorsque la force ionique est faible, la double couche sera plus épaisse et donc va réduire la vitesse de diffusion de la particule ; et comme l'appareil déduit la taille par la mesure de la vitesse de diffusion, diminuer sa vitesse revient à augmenter « artificiellement » sa taille. Ce phénomène est décrit dans le manuel du Zêtasizer et fait référence à une norme ISO (13321 partie 8 de 1996) pour les mesures de taille, qui spécifie que les dilutions des « standards » polystyrènes doivent être effectuées dans un tampon à 10^{-2} M en NaCl pour ne pas avoir une mesure faussée. Si on étend cette norme à des PVC, la valeur « réelle » du diamètre moyenne devrait donc être de 115 nm (Tableau III-1).

La seconde explication peut être imputée à une contraction des chaînes de polymères greffés à la surface de la particule sous l'effet de l'augmentation de la force ionique du milieu et entraîne comme précédemment un changement des mobilités des particules.

2. Mesures de potentiel zêta

Pour la plupart des suspensions colloïdales en phase aqueuse, les forces interparticulaires répulsives sont liées à la présence de charges électriques à la surface des particules. Celles-ci peuvent avoir diverses origines :

- une origine structurelle, due à des substitutions isomorphiques dans le réseau : cas des argiles où le remplacement d'un ion Si^{4+} par un cation Al^{3+} ou Mg^{2+} occasionne l'apparition d'une ou plusieurs charges négatives.

- une adsorption sélective d'ions en surface : cas des cristaux de AgI où selon le mode de synthèse, la différence entre le nombre de cations Ag^{+} et I^{-} en surface engendre une charge positive ou négative.

- une adsorption spécifique d'ions minéraux ou organiques présents initialement en solution.

- la présence de groupes ionisables à la surface des particules e.g.: les oxydes minéraux possédant en surface des groupes MOH amphotères qui peuvent s'ioniser en MO^- ou MOH_2^+ selon le pH de la solution.

Encadré 3 : Interface chargée et potentiel zêta

Considérons une interface chargée d'une particule solide dans un liquide. Compte tenu que le système est électriquement neutre, il existe autour de chaque particule chargée une atmosphère ionique qui résulte de l'effet combiné de la distribution préférentielle des ions au voisinage de la surface et de l'agitation thermique. Les contre-ions (ayant une charge de signe opposée à celle de la surface) vont avoir tendance à se concentrer au voisinage de la surface, alors que les co-ions (ayant une charge de même signe que celle de la surface) auront tendance à en être éloignés. Loin de la surface, au sein de la phase volumique, la distribution des ions est uniforme. La densité de cette atmosphère ionique est caractérisée par la force ionique I définie par :

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i C_i \cdot z_i^{\,2} \qquad \text{[III.2]}$$

où C_i est la concentration molaire en ions i dont la valence est z_i. Dans le cas d'électrolytes 1-1 (e.g. : K^+-Cl^-), la force ionique est égale à la molarité en sel.

Différents modèles ont été proposés afin de rendre compte de la distribution de l'atmosphère ionique autour des particules chargées, de leurs propriétés électrocinétiques et de la stabilité des suspensions colloïdales. On peut citer le modèle de simple couche de Helmholtz (1879) ou le modèle de double couche de Gouy 1910[44] Chapman 1913[45]. Cependant ceux-ci ne permettent pas de donner une interprétation suffisamment convenable des résultats expérimentaux observés. A l'heure actuelle, le modèle le plus réaliste de la structure des interfaces chargées, en conformité avec la plupart des faits expérimentaux, est celui de la triple couche de Stern Grahame 1947[46]. Ce modèle suppose l'existence de trois plans :

- le plan de surface, où sont localisées les charges superficielles, dont le potentiel électrique est ψ_0.
- le plan interne de Helmholtz (IHP), qui correspond au plan moyen des contre-ions adsorbés et non hydratés, dont le potentiel est ψ_β.
- le plan externe de Helmholtz (OHP), qui correspond au plan des contre-ions hydratés, dont le potentiel électrique est ψ_δ.

Au-delà, s'étend la couche diffuse.

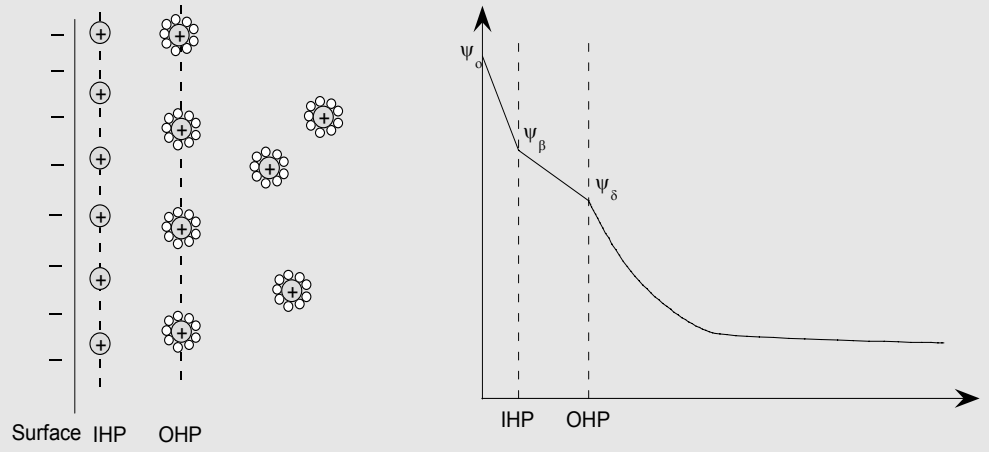


Figure III-2 : schéma du modèle de la triple couche.

Le potentiel zêta noté ζ est défini comme le potentiel électrique correspondant au travail nécessaire pour amener une charge depuis le sein de la solution (où le potentiel est nul) jusqu'au plan de cisaillement de la particule en mouvement. Il est généralement admis que ce plan se trouve au niveau du commencement de la couche diffuse (OHP), de sorte qu'en première approximation on considère que $\psi_\delta \cong \zeta$.

a) Intérêt

La connaissance et/ou le suivi de la variation du potentiel zêta en fonction de divers paramètres permet d'apprécier le niveau de stabilité d'une suspension. En règle générale, un potentiel zêta élevé (en valeur absolue) est un critère de bonne stabilité. Celui-ci est entre autre obtenu indirectement par des mesures de mobilités électrophorétiques des particules en suspension diluée par électrophorèse. L'intérêt de sa mesure est multiple. Tout d'abord, dans des conditions identiques de mesure, le potentiel zêta permet de comparer la stabilité de suspensions colloïdales. En effet plus la valeur du potentiel zêta est importante, plus les interactions répulsives seront grandes donc plus la suspension est sensée être stable.

Le pH pour lequel les courbes ζ = f (pH), établies pour diverses concentrations en un électrolyte donné, présentent un point commun d'intersection est appelé point isoélectrique (PIE).

En outre, les mesures de potentiel zêta en fonction de la concentration d'un soluté tiers permettent de connaître l'affinité de ce soluté avec la surface (adsorption spécifique). Finalement, mesuré en fonction du temps, le potentiel zêta peut permettre de prévoir le vieillissement et la stabilité cinétique d'une suspension (crèmes cosmétiques).

Dans le cadre de notre étude, le potentiel zêta est une mesure qui permettra de modéliser la pression osmotique et de la comparer aux résultats expérimentaux.

b) Résultats

Les mesures de potentiel zêta sont effectuées avec un zêtasizer 4 (Malvern, Worcestershire, United Kingdom, précision de 0,5mV) par vélocimétrie laser Doppler. Cette mesure est basée sur l'analyse des franges d'interférences de deux faisceaux laser et permet de mesurer la mobilité électrophorétique des particules.

L'erreur de l'appareil associée à la mesure du potentiel zêta a été mesurée de la même façon que pour la mesure de taille (paragraphe III.A.1).

Concentration en KCl ajouté (M)	Zêta mesuré (mV)	Zêta corrigé (mV)
0	-49 ± 1	-71 ± 2
10^{-4}	-57 ± 1	-76 ± 2
10^{-3}	-61 ± 1	-71 ± 2
10^{-2}	-76 ± 1	-80 ± 2

Tableau III-2 : Evolution du potentiel zêta en fonction de la force ionique de la suspension. [La valeur mesurée tient compte de la fonction O'Brien et al. 1978[47] avec la valeur de f(κa)=1,5].

Le potentiel zêta a été corrigé pour tenir compte de la distorsion du nuage électronique et de la force ionique du milieu. La fonction de Henry a été utilisée avec l'approche de Ohshima 1994[48] pour recalculer la valeur d'un coefficient f(ka) (les détails du calcul sont présentés en Annexe 1).

On voit que le potentiel zêta corrigé reste pratiquement constant avec la concentration en KCl dans la solution, ce qui signifie que les ions K^+ et Cl^- ne sont pas adsorbés spécifiquement à la surface de la particule et que lors de la filtration dans cette gamme de concentration, la densité de charge de la particule pourra être considérée comme constante. Le latex étudié étant en PVC, on peut se poser la question de l'origine des charges de surfaces de celui-ci, deux origines sont possibles. Tout d'abord, la présence de charges dues aux amorceurs de polymérisation (e.g. : persulfate) pouvant créer en bout de chaînes des charges comme des groupes sulfates. La seconde cause est l'adsorption de tensioactifs anioniques dont la tête polaire chargée est orientée vers le sein de la solution.

La même approche a été utilisée pour la mesure du potentiel zêta en fonction du pH qui joue un rôle important sur l'existence des charges superficielles. L'adsorption ou la désorption d'ions H^+ ou OH^- peut moduler le signe de la charge des particules et promouvoir un effet déstabilisant lorsque les particules acquièrent une charge globalement nulle (répulsions moindres). Le pH pour lequel la charge portée par les particules est nulle est appelé point de charge nulle (PCN).

Les variations de pH expérimentales ont été obtenues par ajout d'acide chlorhydrique et de soude pour des pH croissants et décroissants.

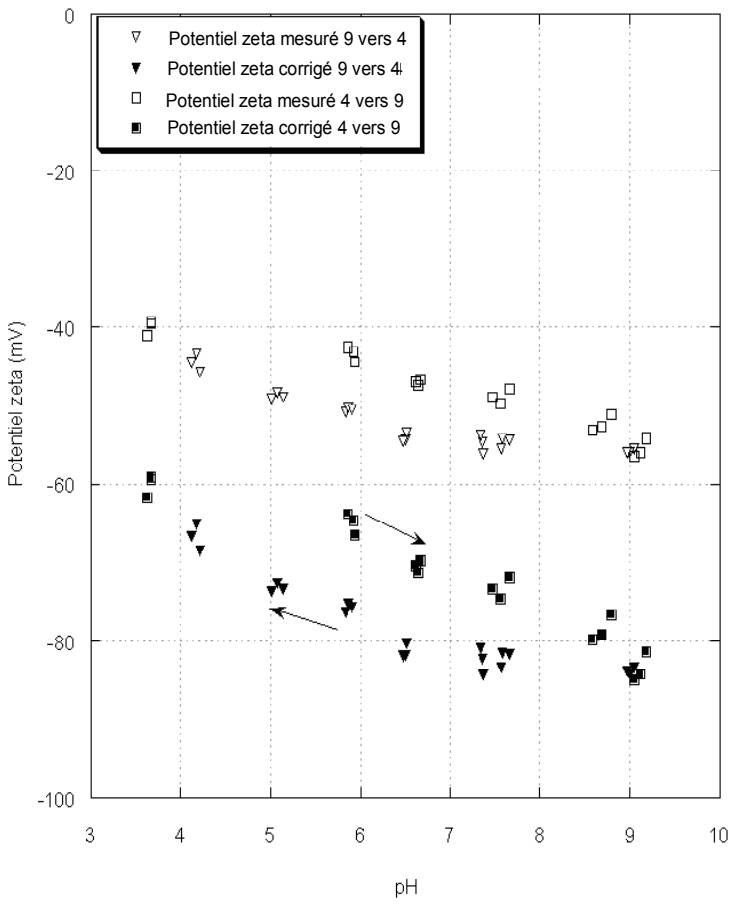


Figure III-3 : Variation du potentiel zêta en fonction du pH de la suspension pour des séquences de pH croissantes et décroissantes mesurées et corrigées en fonction de la force ionique de la solution.

Sur la Figure **III-3** la variation du potentiel est observée pour une variation de pH croissante (d'un pH 4 vers 9) et décroissante (pH de 9 vers 4). On note une légère différence de potentiel zêta suivant le sens de variation du pH. Cette différence peut être due à deux phénomènes qui peuvent être soit une cinétique dans la protonation de certains sites, ou à la protonation préférentielle de groupes de surfaces avec des acides faibles ou des acides forts qui, selon le « chemin » suivi sont soit déjà protonés ou pas encore.

3. Composition du milieu

Pour connaître de façon plus précise les interactions entre les particules, il est important d'analyser la composition du milieu entourant les particules de latex. Celui-ci devrait a priori être composé d'eau, de tensioactifs, d'un certain nombre d'impuretés et de monomères qui n'ont pas réagi lors de la synthèse des latex. Deux types d'analyses sont effectués : une analyse du carbone total (masse totale de carbone en $g.L^{-1}$), et une analyse chromatographique (permettant de donner un idée de la taille des molécules). Dans un premier temps, pour éliminer les particules de latex de la suspension afin

d'étudier uniquement la phase liquide, une centrifugation est effectuée à 19000 g pendant une heure ; le surnageant prélevé est analysé.
L'analyseur COT (Shimadzu 5050A) donne une concentration en carbone organique de 3,5 $g.L^{-1}$ et une concentration en carbone minéral négligeable.

Pour analyser les masses molaires des molécules de petite taille, une méthode couplant la chromatographie par perméation de gel et la réfractométrie est utilisée.
Les appareils suivants sont utilisés : pompe Waters 590, un réfractomètre différentiel Waters 2487 et une colonne TSK G3000SW.
La masse de latex styrène – acrylate de butyle est estimée par Bonnet-Gonnet 1993[22] à environ 10^9 $g.mol^{-1}$. Cette analyse montre la présence d'espèces de très faible taille par rapport à celle du latex. Trois populations d'espèces en solution sont observées, les deux plus grosses ont des masses molaires légèrement supérieures à 10 000 $g.mol^{-1}$. Une autre population de plus faible taille est aussi observée mais en quantité moins importante, et peut être probablement attribuée à la présence de tensioactifs. Cette analyse confirme donc la présence de monomères ou de chaînes polymériques n'ayant pas complètement réagi et la présence de tensioactifs de taille moins importante.
La mesure conductimétrique du surnageant donne une valeur de 12,9 $mS.m^{-1}$, qui équivaut à une concentration en KCl de 0,1 M au maximum (en considérant une conductivité qui serait induite seulement par du KCl).
La force ionique importante du milieu sera diminuée avec la dilution de la solution tant en filtration qu'en mesure de pression osmotique ou dans les caractérisations précédentes et sera au maximum de 10^{-4} M.
Dans le prochain paragraphe vont être présentées les analyses macroscopiques de la solution.

B. Analyses Macroscopiques classiques

1. Concentration critique de coagulation

Le principe de mesure de la concentration (en un sel considéré) critique de coagulation (c.c.c.) est relativement simple et donne un aperçu de la stabilité des suspensions. La mesure de la c.c.c. consiste à ajouter un coagulant et à mesurer la valeur de concentration de ce coagulant pour laquelle les particules coagulent et sédimentent diminuant ainsi la turbidité de la solution. Du fait de sa simplicité, la détermination de la c.c.c. est largement utilisée en traitement de l'eau notamment pour connaître la dose de coagulant optimale à introduire afin de faire sédimenter le maximum des particules en solution.

a) Théorie

La théorie de Derjaguin et de Landau (1941) et celle de Verwey et d'Overbeek (1948) (D.L.V.O.) expliquent la stabilité des solutions colloïdales par deux effets antagonistes :

- Un effet répulsif qui tend à maintenir les particules dispersées sous l'effet du mouvement brownien dû à l'agitation thermique et des interactions répulsives entre les doubles couches.

- Un effet attractif qui favorise l'agrégation des particules avec les forces de type Van der Waals.

i Forces attractives

Elles mettent en jeu des interactions de type dipôle-dipôle. On en distingue trois : les interactions d'orientation entre dipôles permanents (type Keesom), les interactions d'induction entre dipôle permanent et induit (type Debye) et les interactions de dispersion présentes entre toutes molécules possédant un dipôle ou non (type London). Ces dernières sont souvent les interactions prédominantes (les autres n'étant pas toujours présentes). Elles proviennent du fait que la non polarité des molécules n'est vraie qu'en moyenne. A des temps très courts (10^{-15} à 10^{-16} secondes), les fluctuations des nuages électroniques engendrent des dipôles instantanés qui induisent une polarisation des molécules et par suite une attraction.

Dans le cas de deux sphères identiques de rayon a et séparées d'une distance d_p, l'énergie (ou potentiel) d'interaction de Van der Waals prend la forme V_A :

$$V_A = -\frac{Aa}{12d_p} \qquad \text{[III.3]}$$

où A est la constante de Hamacker. Elle est généralement de l'ordre de 10^{-20} à 10^{-19} Joules. Cette énergie est souvent exprimée en multiple de kT (k est la constante de Boltzmann), ce qui permet de comparer cette énergie attractive à l'énergie d'agitation thermique afin de savoir si le mouvement Brownien sera suffisant pour maintenir la stabilité de la suspension.

ii Forces répulsives

Comme il a été présenté précédemment, l'origine des forces répulsives est liée à la présence de charges superficielles, elles permettent d'expliquer la stabilité des suspensions en l'absence de toute autre force. Dans le cas de deux sphères identiques de rayon a séparées par une distance d_p, l'énergie de répulsion prend la forme et un sel de valence z :

$$V_R = 32\pi\varepsilon\varepsilon_0 a \cdot \left(\frac{kT \cdot \tanh(ze\psi_0 / 4kT)}{ez} \right)^2 \cdot \exp(-\kappa d_p) \qquad \text{[III.4]}$$

où $\varepsilon\varepsilon_o$ correspond à la permittivité électrique totale du milieu ($80 \times 8{,}8.10^{-12}$), e est la charge électrique élémentaire ($1{,}6.10^{-19}$ C), cette expression est considérée valable pour des densités de charges de surface modérées (~25 mV) selon l'approximation de Debye Huckel.

Dans cette expression, le potentiel de surface Ψ_0 est identifié au potentiel zêta ζ. Le terme κ correspond à l'inverse de la largeur (ou épaisseur) de la couche diffuse (appelée aussi longueur de Debye). Cette longueur correspond à la distance pour laquelle le potentiel électrostatique créé par les surfaces chargées deviendra peu important. Cette distance correspond en fait à la portée des répulsions électrostatiques et en ce sens revêt un rôle fondamental dans la stabilité des colloïdes. Ce paramètre est fonction de la force ionique du milieu selon l'expression :

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\varepsilon\varepsilon_0 kT}{e^2 \sum_i \rho_i z_i^{\,2}} \right)^{1/2} \qquad \text{[III.5]}$$

où ρ_i représente la densité en nombre de chaque espèce ionique i (nombre d'ions i par unité de volume).

Ainsi dans le cas de suspensions aqueuses à 25°C, la relation approchée liant la force ionique à la largeur de la couche diffuse est (pour un sel 1 : 1) :

$$\kappa^{-1} \approx \frac{0,3}{\sqrt{I}} \qquad \text{[III.6]}$$

Lorsque deux particules se rapprochent l'une de l'autre, c'est l'interpénétration des couches diffuses qui occasionne la répulsion. La portée de cette répulsion pouvant être modulée par la force ionique du milieu, on peut jouer sur la teneur en électrolyte pour favoriser selon les applications recherchées ou l'agrégation ou le maintien en dispersion des particules.

iii Théorie de Derjaguin, Landau, Verwey et d'Overbeek D.L.V.O.

Bien que la théorie D.L.V.O. présente quelques limitations avérées, celle-ci reste encore aujourd'hui à la base de l'interprétation du comportement des colloïdes. L'un des aspects les plus critiques de cette théorie, basée sur une approche continue du solvant, est de considérer les espèces ioniques comme des charges ponctuelles et de négliger les interactions solvant-surface, solvant-ion et ion-surface. Ainsi cette théorie s'est révélée inefficace pour expliquer des résultats expérimentaux obtenus à forte teneur en électrolyte et à faible distance de séparation. Cependant elle reste largement acceptable pour des forces ioniques modérées et pour une gamme étendue des distances d'interaction.

Selon cette théorie, la stabilité des suspensions colloïdales est déterminée par l'équilibre entre l'énergie attractive de Van der Waals et l'énergie de répulsion électrostatique. En considérant une interaction de paires entre des particules identiques de rayon a, le potentiel total d'interaction est :

$$V_T(d_p) = V_A(d_p) + V_R(d_p) \qquad \text{[III.7]}$$

L'énergie attractive, indépendante de la force ionique, augmente fortement dès que les particules s'approchent l'une de l'autre, alors que l'énergie répulsive change de façon plus modérée. En général

la courbe de l'énergie totale d'interaction passe par un maximum V_{max} qui constitue une barrière d'énergie contre l'agrégation des particules pour des très faibles distances (de l'ordre de quelques Å) La répulsion entre les électrons présents à la surface des atomes constituants les particules donne lieu à une croissance aiguë de l'énergie répulsive au contact, connue sous le nom d'énergie répulsive de Born.

Si deux particules s'approchant l'une de l'autre franchissent la barrière énergétique, elles s'attirent alors fortement et l'énergie totale chute fortement dans un minimum primaire (ou puits de potentiel), on parle de coagulation. Les particules dans une dispersion ont, en général, une énergie thermique moyenne de l'ordre de kT. Si la barrière est très supérieure à l'énergie thermique, relativement peu de particules rentrent au contact et leur majorité reste dispersée dans le milieu. L'un des moyens pour abaisser cette barrière est de diminuer la contribution de répulsion. Pour cela, on peut soit réduire directement les charges superficielles en abaissant le pH (le potentiel de surface sera plus faible) soit diminuer la portée des répulsions électrostatiques, terme κ^{-1}, en augmentant la force ionique du milieu. Cela revient à écranter les répulsions entre les particules, de sorte que pour des distances d'interaction suffisamment proches, le terme attractif peut alors prédominer.

Le plus souvent la courbe de l'énergie totale d'interaction présente un minimum secondaire à une distance appréciable. Quand ce minimum est de l'ordre de kT il provoque la floculation. Le caractère de cette association est bien différent de celui obtenu avec le minimum primaire : les flocs sont des agrégats réversibles et une simple agitation peut les disperser.

Ces effets se traduisent par une énergie potentielle d'interaction qui correspond à l'énergie qui doit être fournie pour amener la particule de l'infini à une distance donnée de la particule. Plus cette énergie sera importante, plus les particules seront stables. La Figure III-4 représente les profils d'énergie calculés (eq. [III.7]) en fonction de la distance à la surface de la particule pour les particules de latex étudiées, présentés précédemment à une concentration en KCl de 0,1 M. Sur celle-ci on voit que le potentiel d'interaction augmente graduellement à l'approche de la particule et atteint un maximum situé à quelques Å de la particule. Plus proche de cette distance, le potentiel d'attraction de Van Der Waals devient prédominant et fait diminuer le potentiel total d'interaction qui s'annule lorsque la distance à la particule est de l'ordre de 1 Å.

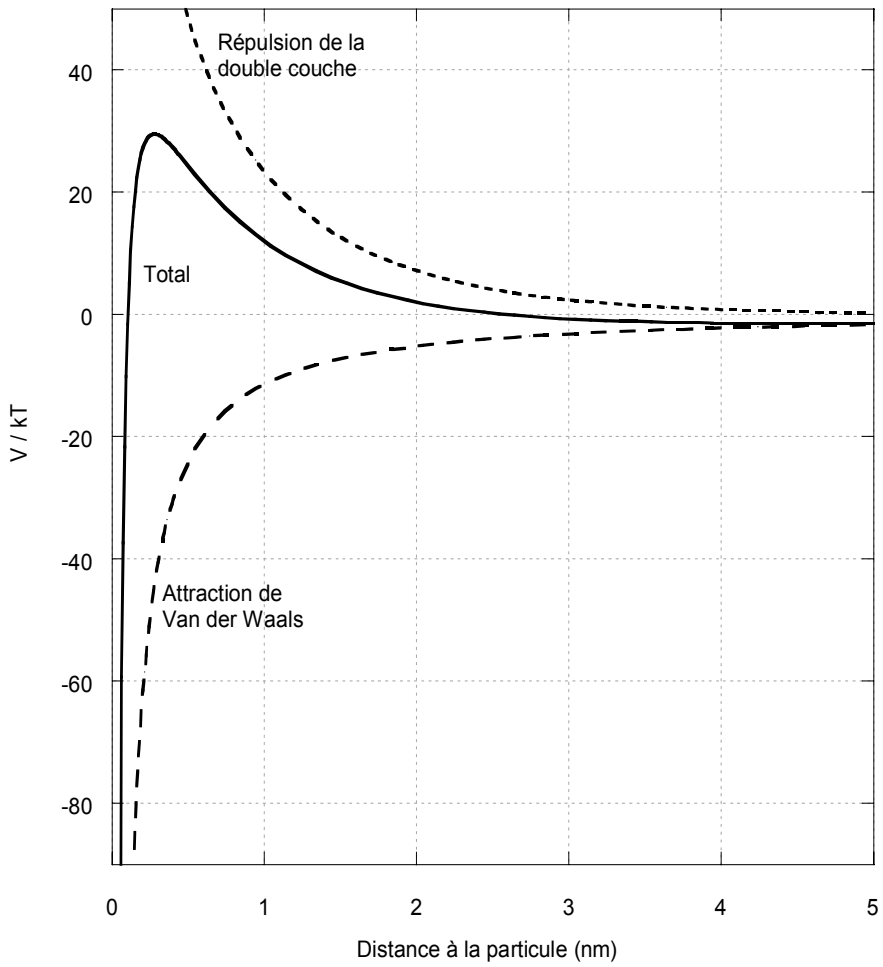


Figure III-4 : Représentation des profils d'énergie en fonction de la surface de la particule pour une concentration en sel de 0,1 M, et les données du latex : zêta de -74 mV, diamètre de particule de 124 nm.

La théorie DLVO permet d'estimer la concentration critique de coagulation (ccc) qui représente la concentration minimale en électrolyte pour laquelle on assiste à une coagulation irréversible des particules, donnant lieu le plus souvent à une sédimentation des agrégats produits (Figure III-5).

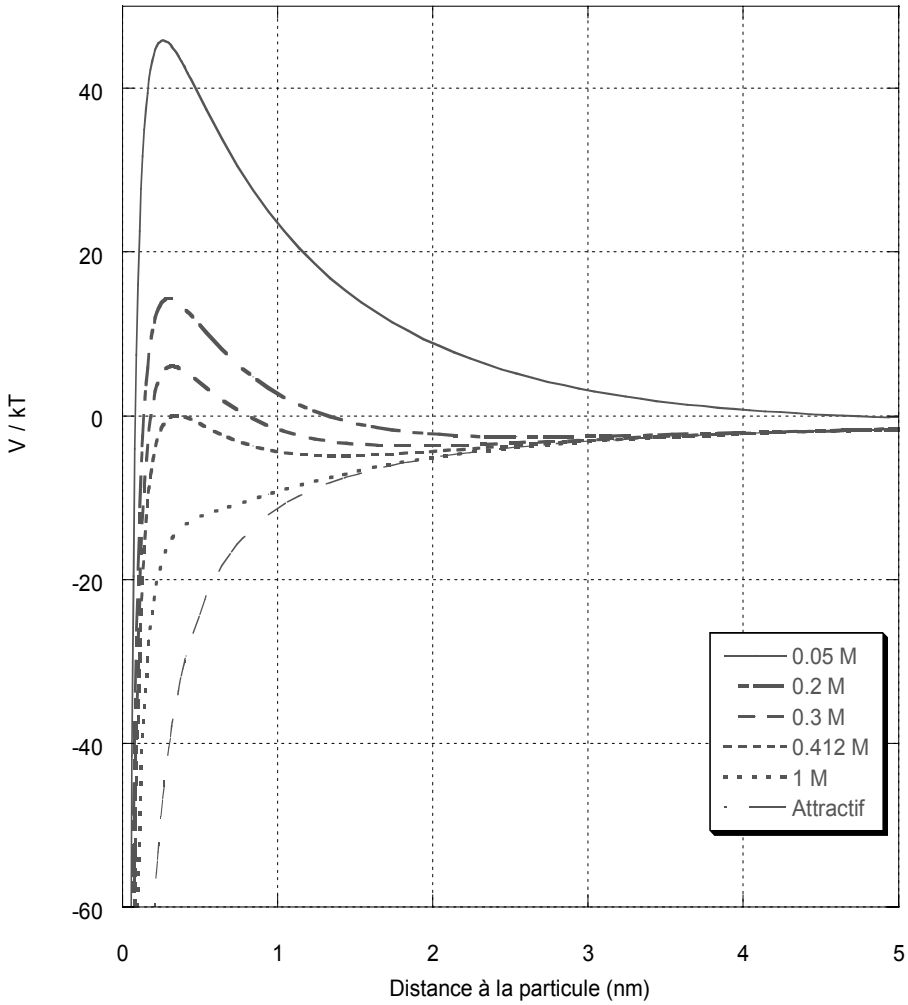


Figure III-5 : Schémas du profil d'énergie en fonction de la distance à la surface de la particule pour des latex avec une taille de 124 nm et un potentiel zêta de -74 mV à différentes concentrations comprises entre 0,05 M et 0,1 M. (0.05 M) : les surfaces se repoussent fortement. (0,2 M) : les surfaces sont en équilibre dans le minimum secondaire si il est suffisamment profond. (0,3 M) : la barrière de potentiel devient faible, les colloïdes coagulent lentement. (0,412 M) : la c.c.c. est dépassée il n'y a plus de potentiel répulsif ; les surfaces rentrent dans le minimum primaire ou adhèrent. (1 M) : coagulation rapide.

iv Calcul de la c.c.c.

Théoriquement, la c.c.c. (coagulation critique de coagulation) est atteinte lorsque le maximum de la courbe d'énergie potentielle d'interactions V_T en fonction de la distance à la particule ($dV_T / dr = 0$) est égal à 0 (V_T=0). La solution analytique répondant à ces deux critères est à 25°C la suivante :

$$ccc = 4.10^{-39} \times \frac{\tanh^4(ze\psi_0 / 4kT)}{A^2 \cdot z^6} \text{ [mol.L}^{-1}\text{]} \qquad \text{[III.8]}$$

Ce résultat permet d'expliquer qualitativement pourquoi il est observé expérimentalement que la c.c.c. diminue avec la valence, z, des électrolytes (règle de Schulze–Hardy)

Du point de vue cinétique, la ccc correspond à la transition entre un régime d'agrégation lente (fonction de la concentration en électrolyte) caractérisé par une constante de vitesse k_S, et un régime d'agrégation rapide (indépendant de la force ionique) caractérisé par une constante de vitesse k_R. Le rapport de stabilité W_c est défini comme le rapport du nombre total de collisions entre les particules sur le nombre de collisions efficaces se traduisant effectivement par une coagulation. Par définition ce terme a pour expression :

$$W_c = \frac{k_r}{k_s} = 2a \int_{2a}^{\infty} e^{\frac{V_T}{kT}} \frac{dr}{r^2} \qquad \text{[III.9]}$$

2a est le diamètre de la particule, et V_T le potentiel d'interaction sphère/sphère présenté précédemment. Le facteur de stabilité est calculé en intégrant l'exponentielle du potentiel d'interaction de l'infini jusqu'à 2a. Il est à noter que pour une valeur de 1000 du taux de stabilité, sur 1000 collisions, il n'y en a qu'une qui engendre une coagulation : l'inverse du facteur de stabilité correspond à l'efficacité des collisions.

Sur la Figure III-6 est représenté W_c calculé en fonction de la force ionique du milieu (i.e. : égale à la concentration en KCl). La valeur théorique de la c.c.c. est donc atteinte pour une concentration en KCl de 0,33 mol.L^{-1} pour laquelle $W_c = 1$.

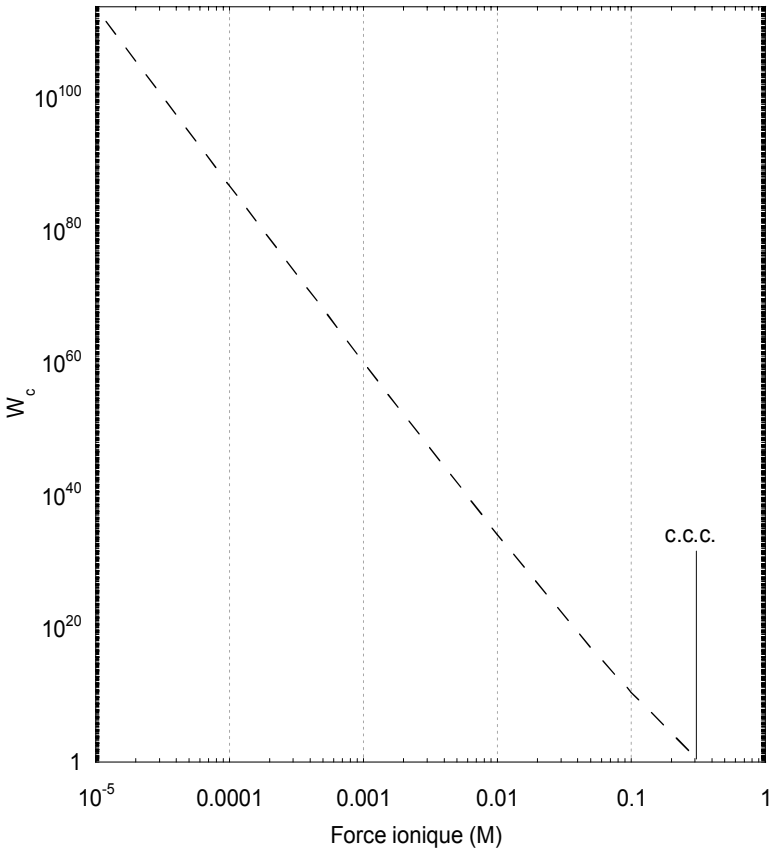


Figure III-6 : Représentation du facteur de stabilité W_c calculé en fonction de la concentration en KCl pour des particules de diamètre de 115 nm et de potentiel zêta de -74 mV.

Il a été démontré dans les études de Bacchin et al. 1995[26] que la mesure du facteur de stabilité peut être reliée au flux critique.

b) Matériel et méthode

Le principe est ici d'ajouter un volume donné de solution de latex dans des solutions de concentration en KCl connues (1 M ; 0,3 M ; 0,1 M ; 0,03 M ; 0,01 M), puis de suivre l'évolution de la stabilité des dispersions au cours du temps (48 h). Les expériences sont faites dans des éprouvettes (250 mL) avec 1 mL de suspension mère de latex (34 % massique).

c) Résultats

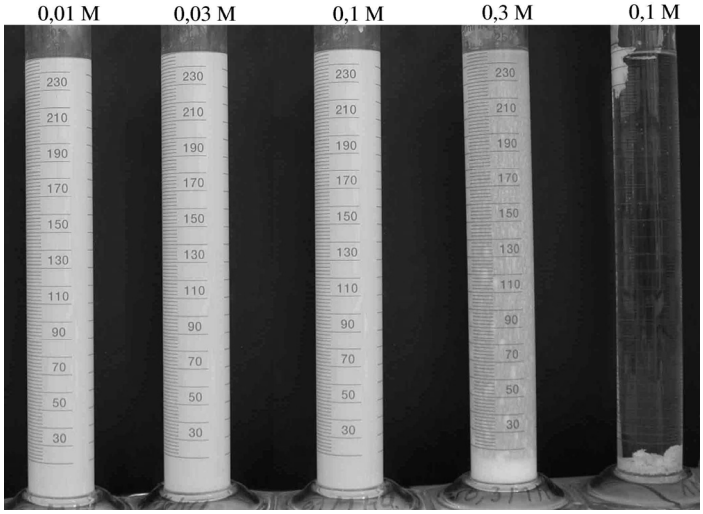


Figure III-7 : 48h après addition de suspension de latex dans des solution de KCl de concentration différentes ; respectivement de gauche à droite 0,01 M ; 0,03 M ; 0,1 M ; 0,3 M ; 1 M

Sur la Figure III-7 on voit les tubes 48 heures après introduction de la solution de latex. Pour le tube situé à droite à 1M, la coagulation a eu lieu immédiatement après introduction de la suspension de latex dans l'éprouvette. Sur celui à sa gauche (0,3 M) le sédiment est net mais il n'est pas apparu immédiatement mais après une trentaine d'heures. Sur la suspension du milieu à 0,1 M la solution paraît homogène. Les deux éprouvettes de gauche (0,03 M et 0,01 M) sont stables.

On considère donc que la concentration critique de coagulation expérimentale se situe entre 0,1 M (ou aucun sédiment n'est visible) et 0,3 M (ou le sédiment apparaît après une trentaine d'heures). Cette observation expérimentale coïncide avec les résultats théoriques obtenus qui donnent une c.c.c. de 0,33 M.

Cette expérience permet de déduire la concentration maximale en sel à ne pas dépasser durant les filtrations et les mesures de pression osmotique où l'on souhaite éviter un phénomène d'agrégation. Pour plus de sécurité, la concentration maximale en sel utilisée durant toutes les expériences de filtration et de compression osmotique est de 1.10^{-2} mol.L^{-1}.

d) Intérêt et limitations

La c.c.c. a l'avantage d'être une mesure relativement simple et rapide pour connaître la stabilité d'une suspension. Cette mesure permet de connaître les doses optimales de coagulant à ajouter pour obtenir une coagulation rapide (largement utilisée en traitement de l'eau). D'autre part, les stabilités des suspensions pourront être comparées vis-à-vis d'un électrolyte donné.

Cependant, la c.c.c. ne donne qu'une vison réductrice de la stabilité de la solution car on ne peut distinguer que deux états différents : stable ou instable ; la c.c.c. ne permet pas de relater de façon continue le comportement des solutions colloïdales en fonction de la force ionique.
L'autre limitation est liée à la gamme de concentration particulaire dans laquelle peut être utilisée la c.c.c. (i.e. : en régime dilué), ce qui pose des problèmes pour décrire la stabilité des suspensions qui sont utilisées en application industrielle (hautes concentrations, faible salinité, comme les couches concentrées en filtration proche de la membrane).

2. Rhéologie de la suspension de latex

Cette étude se limite à la mesure de la viscosité à une seule fraction volumique en latex pour différents ajouts de sel jusqu'à la limite de stabilité de la suspension (i.e. : 0,1 M). L'objectif de ces mesures est de mettre en évidence l'effet des interactions de surface sur la rhéologie de la suspenion.

a) Matériel et considérations théoriques

L'appareil utilisé est un Rhéomat 115 (Contraves) de type viscosimètre de Couette. Dans ce viscosimètre, la solution est placée entre les deux cylindres concentriques, l'un est immobile et permet de mesurer le couple et l'autre impose une vitesse de rotation uniforme. Il permet de mesurer la contrainte σ et le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$.

Le gradient de vitesse peut être mis sous forme adimensionnelle avec le nombre de Peclet qui représente le rapport de l'effet hydrodynamique sur le mouvement Brownien (Coussot et al. 1999[49]) :

$$Pe = \frac{6\pi\mu a^3 \dot{\gamma}}{kT} \qquad \text{[III.10]}$$

où a est le rayon des particules en suspension.
En présence d'un fluide à seuil, aucun écoulement n'apparaît tant que la contrainte critique σ_c n'est pas dépassée.
Les mesures sont analysées grâce à une loi rhéologique approchée qui relie la contrainte et la déformation. La loi de Herschel–Bulkley combine l'effet de seuil et les lois de puissance :

$$\sigma \leq \sigma_c \ : \ \dot{\gamma} = 0 \qquad \text{[III.11]}$$

et

$$\sigma > \sigma_c : \ \sigma = \sigma_c + K\dot{\gamma}^n \qquad \text{[III.12]}$$

avec K la consistance et n l'indice de gradient de Herschel – Bulkley.

b) Résultats

Les expériences de rhéologie ont été réalisées avec les mêmes procédures d'agitation en diluant la suspension mère de latex jusqu'à une fraction volumique de 0,26 avec des solutions de différentes salinités toujours inférieures à la c.c.c. pour éviter l'agrégation. Les valeurs expérimentales de la

viscosité sont représentées en fonction du nombre de Peclet sur la Figure III-8. Des variations significatives mais relativement faibles sont observées en fonction de la force ionique. Les valeurs de la consistance, de l'indice de gradient et de la contrainte seuil ont été ajustées à partir des valeurs expérimentales (représentées sur la Figure III-8) par la méthode des moindres carrés afin de minimiser l'écart avec l'expérience.

Dans un premier temps, de façon générale, il est observable que les suspensions n'ont pas le même comportement rhéologique avec l'ajout de sel en solution. Les suspensions à 0,1 M et sans sel ont des comportements rhéofluidifiants, par contre les autres sont plutôt rhéoépaississants (Figure III-8).

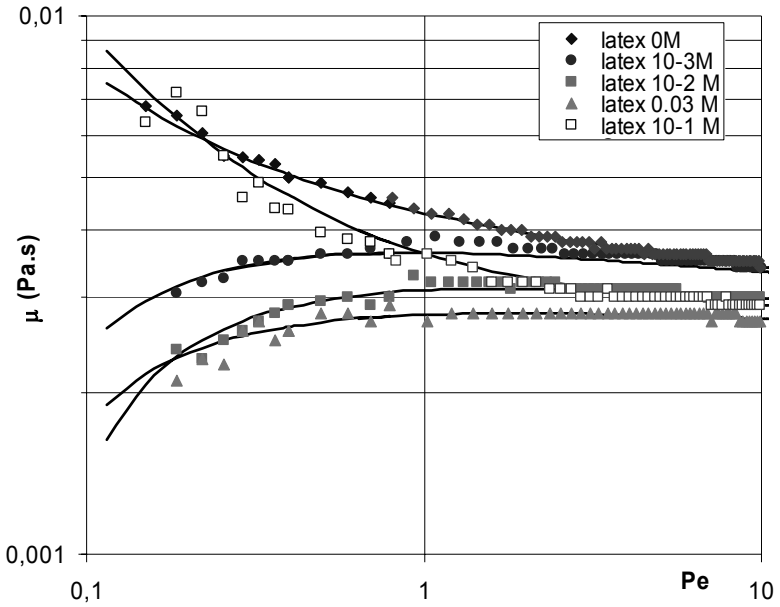


Figure III-8 : Représentation des valeurs expérimentales de la viscosité en fonction du Peclet pour différentes concentrations en KCl ajouté. Les courbes correspondent à un ajustement avec l'équation[III.12].

Lorsque la force ionique augmente, la consistance K diminue (Figure III-9), ce qui de façon simplifiée traduit une diminution de la viscosité du fluide, et l'indice de gradient augmente et tend vers 1, traduisant l'évolution de la rhéologie vers un comportement Newtonien. Il est intéressant de noter que l'échelle est éclatée et que, donc, il est possible de conclure que le fluide étudié à une fraction volumique de 0,26 est quasi Newtonien étant donné que son indice de gradient varie de 0,93 à 0,98. De plus, il est possible de comparer les valeurs de viscosité aux valeurs calculées à l'aide de la relation pour l'estimation de la viscosité en fonction de la fraction volumique. La loi d'Eiler-Chong (Kissa 1999[50]) permet le calcul suivant :

$$\frac{\mu(\phi)}{\mu_b} = \left[1 + \frac{1,25\phi}{1 - \frac{\phi}{\phi_{HC}}}\right]^2 \qquad \text{[III.13]}$$

où μ_b correspond à la viscosité du sein de la suspension et ϕ_{HC} à la compacité d'un réseau hexagonal compact (soit 0,74). Pour une valeur de fraction volumique de 0,26, la valeur de la viscosité de la dispersion calculée est $\mu = 2,25.10^{-3}$ Pa.s, cette valeur est proche des valeurs expérimentales (Figure III-8).

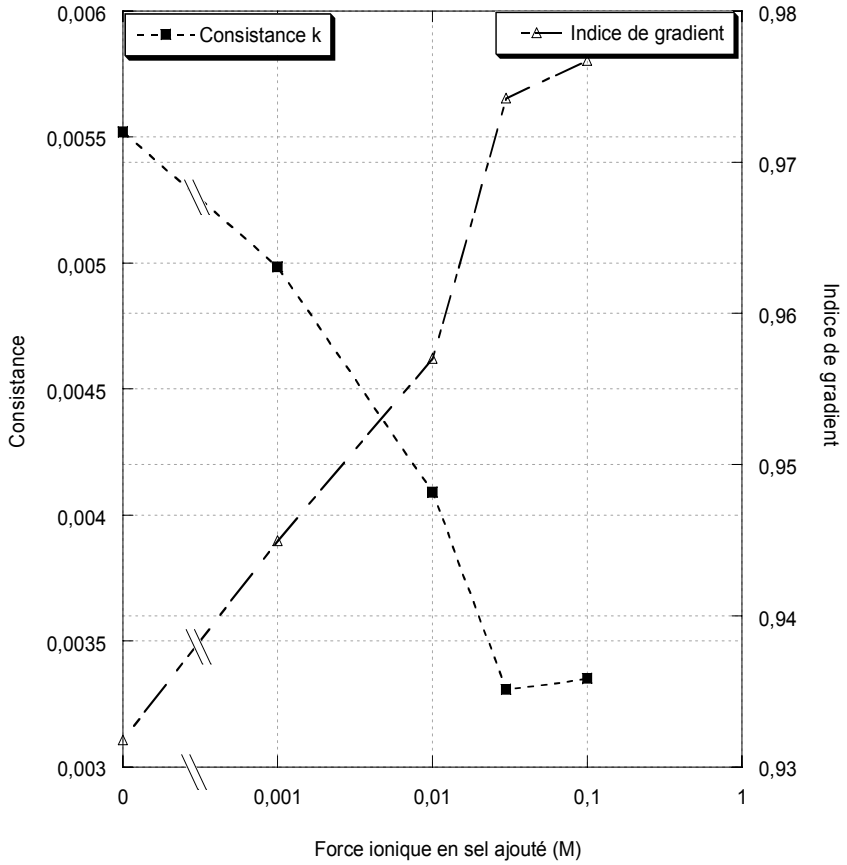


Figure III-9 : Evolution de l'indice de gradient et de la consistance d'Herschel–Bulkley en fonction de la concentration en KCl ajoutée en solution.

En approfondissant l'analyse des résultats, on voit sur la Figure III-10 que la variation de la contrainte seuil n'est pas monotone en fonction de la force ionique de la solution. Il est intéressant de constater que lorsqu'on n'a pas ajouté de sel, une contrainte seuil existe. Cela montre la présence de forces interparticulaires importantes dans la solution qui créent un réseau de particules et demande de l'énergie pour être déstructuré.

Ces forces diminuent dès que la concentration (en sel ajouté) est de 10^{-3} M. En confrontant ces mesures à celles des compressions osmotiques (présentées dans le chapitre suivant), on voit bien que les forces interparticulaires répulsives sont diminuées (π~1100 Pa à 0 M, à π~200 Pa à 10^{-3} M). Il est possible que les particules ne forment plus un « réseau » structuré à 10^{-3}M et donc soient plus faciles à mettre en mouvement d'où une contrainte seuil plus faible. Le même phénomène est observé lorsque la concentration passe de 10^{-3} M à 10^{-2} M (π~100 Pa) suivant ainsi la même tendance que celle des compressions osmotiques.

On observe ensuite une augmentation de la contrainte seuil de 3.10^{-2} M à 10^{-1}M dénotant une restructuration ou l'apparition de nouveaux objets en solution. Au vu des résultats de c.c.c. qui est comprise entre 0,1 et 0,3 M, l'hypothèse la plus vraisemblable est l'apparition en solution de petits agrégats, dont la taille augmente avec la concentration en KCl, qui demandent une certaine contrainte avant d'être mis en mouvement (Coussot et al. 1999[49]).

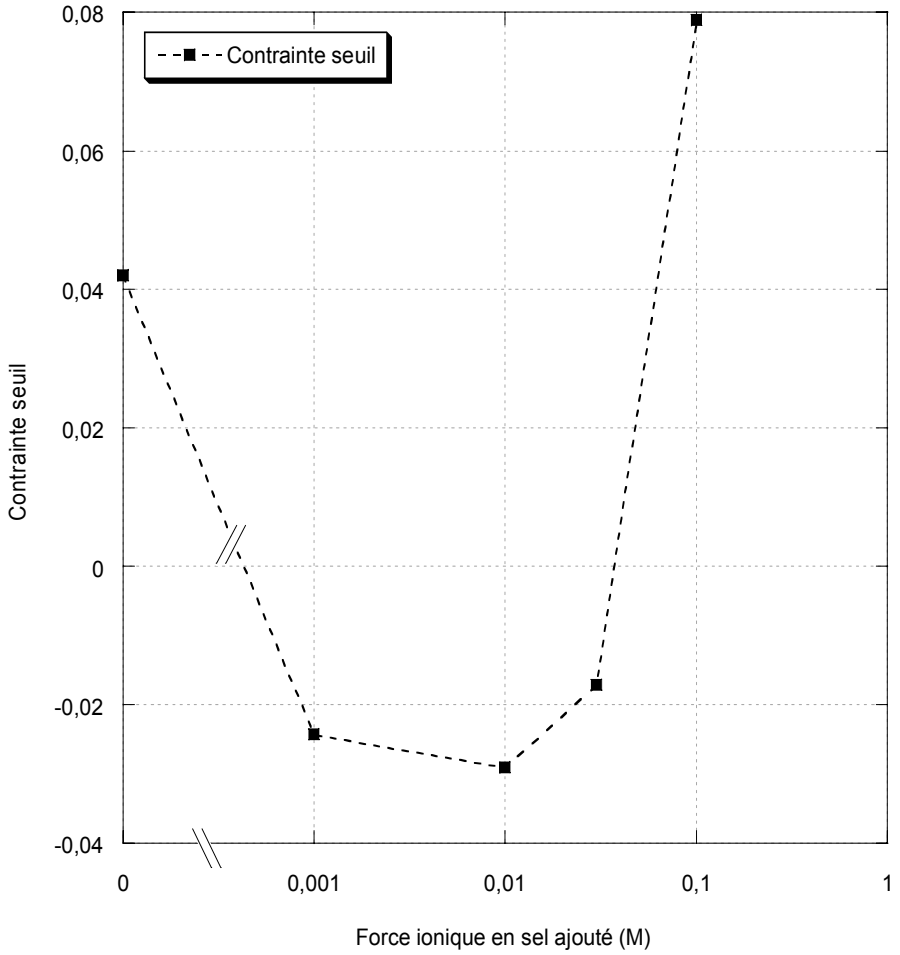


Figure III-10 : Evolution de la contrainte seuil pour différentes concentrations en KCl en solution avec une fraction volumique en particules de latex de 0,26.

Il apparaît que certaines valeurs de la contrainte seuil sont négatives alors que celles-ci devraient être nulle ce phénomène peut être imputé à un mauvais réglage du zéro du couple dans le viscosimètre ou au choix d'une loi de viscosité inappropriée.
Les mesures de rhéologie permettent d'analyser de façon qualitative l'évolution du comportement des suspensions.
Dans la suite de l'étude (dans la partie simulation), étant donné que l'indice de gradient est très proche de 1, le comportement rhéologique sera considéré comme Newtonien et décrit par la relation d'Eilers-Chong. En effet la mesure expérimentale de la viscosité en fonction de la fraction volumique et de la force ionique est très coûteuse en temps et ne fait pas directement partie des priorités de cette thèse dont l'objectif est de se focaliser sur la mesure et l'intégration dans le modèle de simulation de la pression osmotique. L'étude et l'intégration des variations de viscosité en fonction de la force ionique et de la fraction volumique en particules sont dans les perspectives à court terme.
La pression osmotique, contrairement à la rhéologie, permet d'effectuer des mesures quantitatives directement reliées à des grandeurs thermodynamiques ; cet aspect va être présenté dans le prochain paragraphe.

C. Pression osmotique

La pression osmotique est une grandeur thermodynamique parfois utilisée pour décrire des solutions de sels ou de molécules. L'utilisation de la mesure de pression osmotique pour les dispersions colloïdales, beaucoup plus récente, fait toujours l'objet de nombreuses études afin de la relier aux interactions de surface et de caractériser la complexité des dispersions concentrées dans les transitions de phases de la matière. Cette mesure sera appliquée ici pour étudier la stabilité des suspensions colloïdales qui est potentiellement reliée à la filtrabilité d'une suspension. La méthode consiste en une concentration des particules (compression) par dialyse jusqu'à la transition liquide/solide. Ce chapitre présente de façon générale la pression osmotique, les différentes méthodes permettant de la mesurer et les mesures expérimentales.

1. Généralités

C'est en 1748, que l'abbé Jean Antoine Nollet (1700-1770) qui décrit les phénomènes de diffusion à travers les membranes, découvre l'osmose en montrant qu'il existe une différence de pression, de part et d'autre de la membrane, due à une différence de concentration. En 1827, René Dutrochet (1776-1847) construit le premier osmomètre permettant la mesure des pressions osmotiques et la détermination des masses moléculaires.
L'intérêt de la pression osmotique dans le cadre de notre étude est multiple mais de façon très générale elle apparaît comme le seul moyen de mesurer de façon directe les interactions interparticulaires qui relatent la stabilité des suspensions. Dans ce cadre, et afin de ne tenir compte que de la pression osmotique due à la contribution des particules et non des sels dissous en solution,

on utilise des membranes perméables aux ions (comme la membrane d'ultrafiltration utilisée dans le chapitre IV) et ainsi ne mesure pas la pression des sels dissous. La pression osmotique exprime la résistance à la surconcentration des particules, phénomène à la base de l'accumulation de matière à la surface de la membrane. Nous disposons d'autre part d'un modèle de simulation de l'ultrafiltration de suspensions colloïdales qui utilise comme données sur la suspension les courbes de pression osmotique en fonction de la fraction volumique en particules (chapitre V). En effet, la variation de la pression osmotique en fonction de la fraction volumique des particules permet de déduire le coefficient de diffusion des particules, et ainsi de simuler le profil de concentration en latex proche de la membrane.

Nous allons aborder dans ce chapitre la pression osmotique de façon très générale, puis passer en revue les différentes façons de la mesurer.

Enfin nous présenterons deux modèles théoriques, et les comparerons avec les résultats obtenus.

a) Définition et mise en évidence de la pression osmotique

Considérons une cuve remplie en partie par une solution colorée (solvant et soluté), ajoutons ensuite très doucement au-dessus une couche de solution (même solvant pur), le tout sans perturber la surface. Au début, la séparation des liquides va être très nette ; après un certain temps celle-ci va devenir floue et la transition de couleur se fera de façon continue sur toute la hauteur de la cuve. Cette opération de mélange est due à la diffusion moléculaire.

Séparons maintenant verticalement les deux solutions par une membrane semi-perméable ne laissant passer que le solvant. Un transfert de solvant va apparaître afin d'équilibrer les potentiels chimiques des deux compartiments.

Encadré 4 : Phénomène d'osmose et pression osmotique

Tout transfert de solvant à travers une membrane sous l'action d'un gradient de concentration est appelé osmose.

Si une pression P est appliquée par l'intermédiaire d'un piston sur le compartiment solvant, une pression P +ΔP devra être appliquée sur le compartiment contenant le solvant et le soluté pour arrêter le flux de solvant a travers la membrane.

La pression ΔP nécessaire pour arrêter le transfert de solvant à travers la membrane est appelée, à l'équilibre, pression osmotique de la solution et est notée π. A titre d'exemple, on peut noter que la pression osmotique de l'eau de mer est de l'ordre de 3.10^6 Pa.

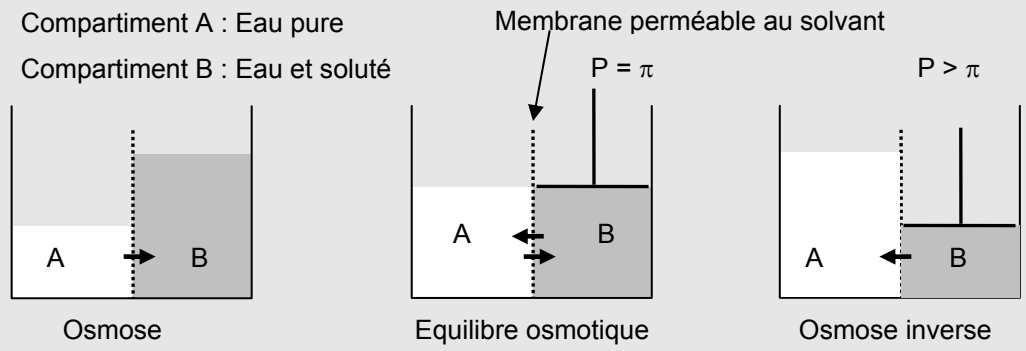


Figure III-11 : Définition de la pression osmotique

L'osmose est un phénomène important dans la nature ; c'est ainsi que les plantes absorbent l'eau à partir du sol. Un arrosage à l'eau de mer, un excès d'engrais, ou toute solution hypertonique peut inverser le rapport des concentrations et par voie de conséquence inverser le phénomène d'osmose ; cela se traduit alors par un dessèchement de la plante (dégonflement des cellules). Au contraire les globules rouges sanguins placés dans un milieu hypotonique se gonflent et éclatent.

Dans un cas simple (eau plus sel), et lorsque les solutés ont une forte pression osmotique, la mesure se fait comme précédemment mais avec deux compartiments « ouverts », le solvant passe de l'un à l'autre à travers la membrane jusqu'à ce qu'ils soient en équilibre thermodynamique (voir Figure III-12).

$\pi = P - P_{atm.} = \rho.g.h_L$

où ρ est la masse volumique de la solution, et h_L la hauteur de solution.

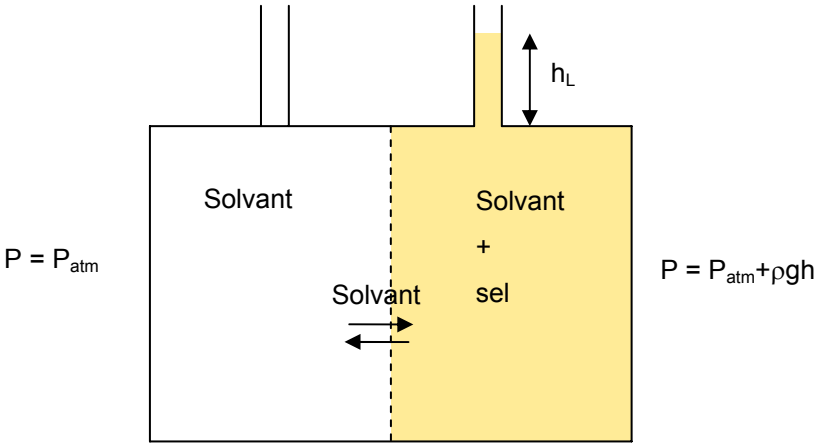


Figure III-12 : Détermination expérimentale de la pression osmotique à l'équilibre dans un cas simple.

b) Techniques de mesure de la pression osmotique pour des suspensions colloïdales

Basé sur le même principe que précédemment, il est possible de mesurer des pressions osmotiques de solutions colloïdales. La mesure expérimentale de la pression osmotique peut se faire, dans le cas où la suspension est diluée, par mesure de diffusion de lumière. Cependant cette technique ne permettant pas de mesurer la pression osmotique de milieux opaques, elle est limitée aux faibles fractions volumiques en particules.Toutes les autres techniques de mesure sont basées sur la technique de compression osmotique.

Pour cela, il est nécessaire d'avoir une membrane semi-perméable qui laisse passer les ions et les petites molécules afin que la pression des sels et des petites espèces en suspension ne soit pas prise en compte (Figure III-13).

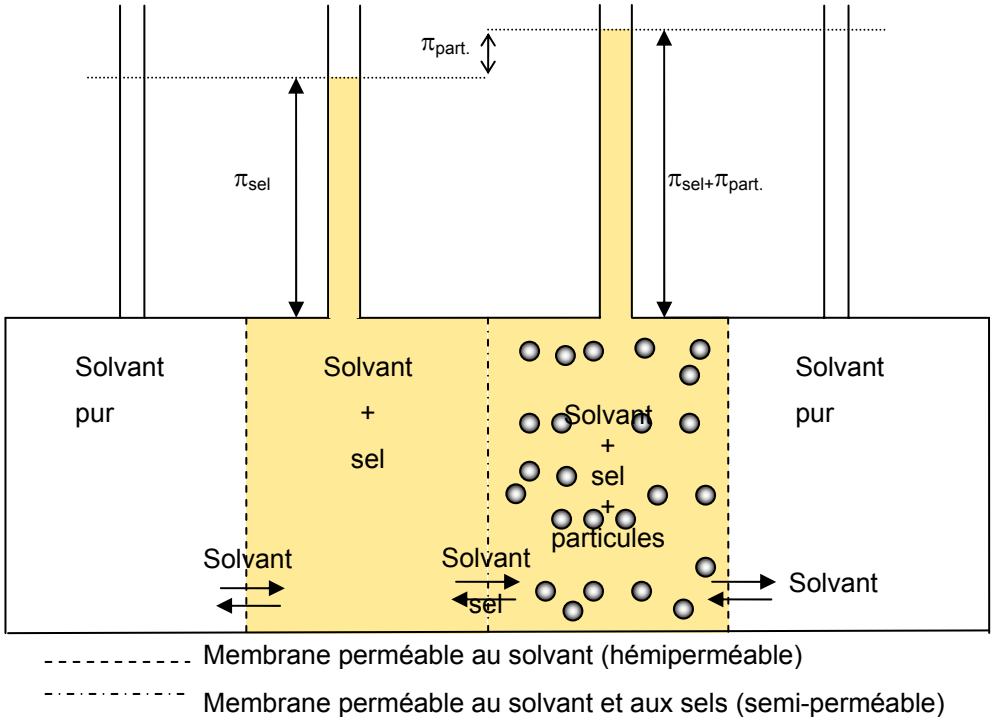


Figure III-13 : Cas d'une suspension avec des sels et des particules.

La suspension mère de latex a une fraction volumique de l'ordre de 0,3, et comme il est important de connaître la pression osmotique jusqu'à la transition liquide/solide (~0,6), il faudra concentrer la suspension à étudier. La surconcentration se fait par le biais d'une compression qui pourra être de type mécanique ou chimique. Différentes méthodes utilisées dans la littérature vont maintenant être présentées.

Les précurseurs de ce genre de mesures sont Sei Hachisu et al. 1973[51] qui observent la transition de phase et la présence d'ordre dans des suspensions de latex en fonction de leurs fractions volumiques et aussi de la force ionique de la suspension.

Pour la compression, un système mécanique est utilisé (Annexe 2), des poids sont posés directement sur des sacs semi-perméables (laissant passer les sels) immergés dans des béchers. Cette méthode paraît peu précise dans l'évaluation de la pression effectivement appliquée par les poids posés sur des sacs remplis de suspension. Les fractions volumiques sont par conséquent fonction du poids posé sur les sacs, plus le poids est important, plus la suspension est concentrée. La fraction volumique atteint au maximum, 0,55 % volumique pour des suspensions dont le volume à l'état initial est de l'ordre de 200 mL. La réduction à 1/3 du volume initial dure entre 20 et 30 jours. La présence d'ordre est détectée lors de l'apparition de reflets irisés dans la suspension et permet de tracer des diagrammes ordre/désordre en fonction de la fraction volumique des particules et de la concentration en sel dans la suspension.

Reus et al. 1995[52] ont développé un système de mesure de pression osmotique par montée hydrostatique (principe de la Figure III-13) composé de deux circuits séparés par une membrane d'ultrafiltration (annexe 2). L'équilibre est atteint après un temps compris entre quelques minutes et quelques heures. Cependant ce système permet seulement la mesure de pression osmotique pour des faibles concentrations (max : 0,07 % volumique) et ne permet pas de comprimer les suspensions.

L'équipe de Homola et al. 1976[53] a développé un appareillage avec de petits volumes de latex (2,2ml) placés entre une membrane et une colonne de mercure gérant la pression appliquée. Les procédures de compression sont de l'ordre de 6 heures. Une décompression est effectuée après les compressions afin de vérifier la réversibilité de l'opération, en vue de mettre en évidence si un colmatage est apparu sur la membrane.

Rohrsetzer S. et al. 1986[54] ainsi que Bonnet-Gonnet et al. 1994[55] développent des mesures avec des compressions chimiques consistant à plonger des tubes (ou sacs, Figure III-14) semi-perméables dans une solution de polymères de pression osmotique connue. Ainsi lorsque l'équilibre est atteint (entre une et trois semaines), c'est-à-dire quand la pression osmotique est la même à l'intérieur du tube qu'à l'extérieur, la fraction volumique à l'intérieur (en particules) et à l'extérieur (en polymères) peut être déterminée et ainsi des courbes de pression osmotique en fonction de la fraction volumique des particules peuvent être tracées.

Dans un article récent, Ottewill et al. 2000[56] présentent deux types de cellules de compression, une pour les faibles pressions osmotiques et une pour les hautes fractions volumiques. Les équilibres sont atteints entre 12 heures et trois jours. La compression se fait ici par l'intermédiaire de mercure (annexe 2).

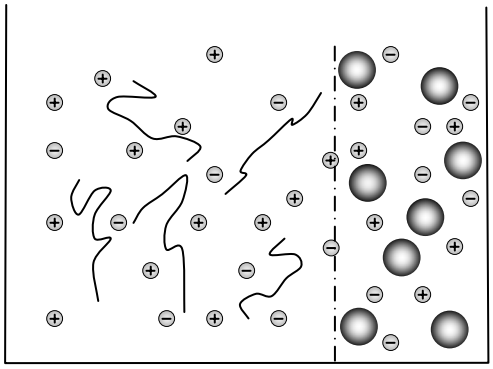


Figure III-14 : Principe de la compression osmotique avec des polymères stresseurs.

Dans notre travail le type de méthode de compression chimique est privilégié, celle-ci étant précise, ne nécessitant pas de matériel spécifique et étant relativement facile à mettre en œuvre. Elle relate en outre ce qui se passe à la surface de la membrane, permettant de visualiser les concentrations élevées ainsi que la transition liquide/solide. La méthode et le matériel utilisés vont être maintenant présentés plus en détail.

2. Matériel et méthode

Cette méthode consiste en une compression des particules enfermées dans un sac semi-perméable par des polymères « stresseurs » placés autour de ce sac.

a) Choix du polymère

Le polymère sert à fixer la pression osmotique appliquée sur les dispersions ; pour cette raison il est souvent appelé polymère stresseur. Comme le polymère stresseur servira à fixer le potentiel chimique, il ne doit pas être influencé, ou le moins possible par l'ajout de sel, les variations de température ou de pH, et sera par conséquent neutre.

Un polymère répondant à ces critères est un sucrose, du dextran T110 de masse molaire 100 000 $g.mol^{-1}$ (Fluka) (LeNeveu et al. 1976[57], Bonnet-Gonnet 1993[22]). La pression osmotique (π en Pa) de ce dextran en fonction de sa concentration (en % massique) est donnée dans la bibliographie (Bonnet-Gonnet 1993[22]) et est de la forme suivante :

$$\pi_{d110} = 286.c_{110} + 87.c_{110}^{2} + 5.c_{110}^{3} \qquad \text{[III.14]}$$

où π est en Pascal et c_{110} en % massique.

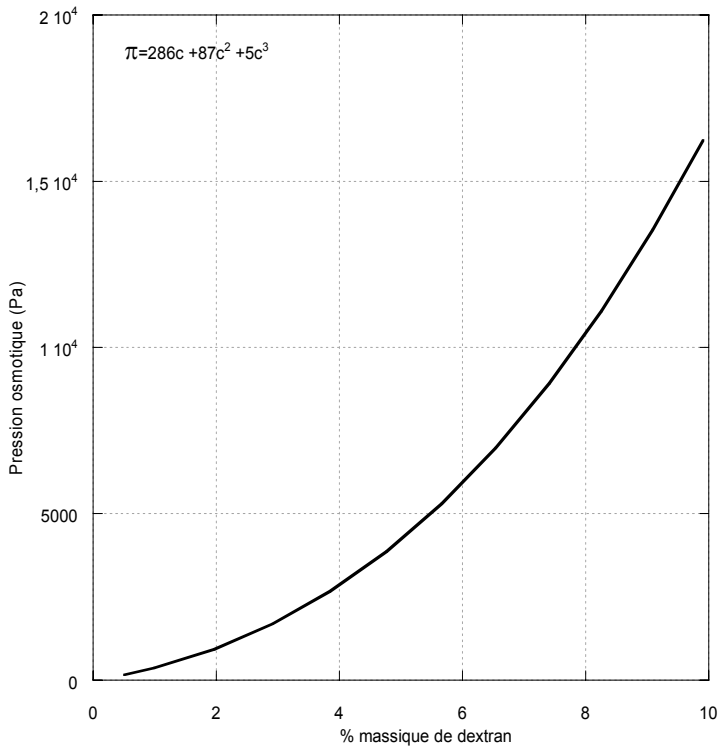


Figure III-15 : Représentation de la pression osmotique (Pa) en fonction de la fraction massique en dextran (en %).

Cette pression a été déterminée grâce à un osmomètre à membrane pour les faibles fractions volumiques (de 0,5 % à 4,5 % massique) puis par diffusion élastique de la lumière dans les hautes pressions jusqu'à 15 % massique. Au-delà de 15 % massique en dextran, la turbidité trop importante de la suspension ne permet pas de faire des mesures (à cause de problèmes de diffusion multiple de la lumière).

b) Choix du sac à dialyse

Le conteneur du latex est ici un sac de dialyse de seuil de coupure de 12 à 14 kD (Specta/Por®, Spectrum, Rancho Dominguez, USA) qui laisse passer l'eau, les sels, les surfactants et les petites molécules mais qui ne laisse pas passer les particules de latex. Le seuil de coupure est choisi pour être du même ordre que celui des membranes utilisées lors de la filtration tangentielle. En effet, le principe est d'évaluer la stabilité (par le biais de la résistance à la surconcentration) des particules retenues par la membrane d'ultrafiltration utilisée. Par conséquent les seuils de coupure doivent être aussi proches que possible pour la membrane de dialyse et de filtration tangentielle. Le diamètre du sac est de 1cm, et la longueur utilisée de 10 à 15 cm.

c) Méthode

Le protocole opératoire de mesure de pression osmotique est directement inspiré des travaux de Bonnet-Gonnet 1993[22]. L'étape initiale de pré-dialyse des suspensions de latex est supprimée car les volumes de solution de polymère stresseur utilisés dans cette thèse sont bien plus importants. Pour limiter toute prolifération bactérienne durant les expériences, toute la verrerie utilisée dans la préparation des solutions est soigneusement lavée à l'alcool.

Avant l'expérience, les sacs sont rincés dans de l'eau distillée, et sont ensuite trempés 20 h dans une solution de même force ionique que celle qui sera utilisée pour les compressions.

Les solutions de dextran sont préparées par pesée dans des béchers de 200 mL, et dissous dans une solution de concentration en sel de 10^{-2}, 10^{-3} ou 10^{-4} M à pH 6,3. La solubilisation du dextran étant longue, les béchers sont placés sur un agitateur orbital pendant 24 h et régulièrement fortement agités par renversement pour éviter tout gradient de concentration sur la hauteur du bécher.

Les volumes de solution de dextran (200 mL) utilisés sont beaucoup plus importants que ceux des dispersions de latex (10 mL), de plus la solution de dextran est changée après une dizaine de jours, ainsi, la concentration en ions ou impuretés du latex dans la solution de dextran est faible. La force ionique (i.e. : la concentration en sel KCl) permettant de fixer le taux de déstabilisation du système doit elle aussi être homogène tant dans la solution de dextran que dans le sein des sacs de latex.

Les sacs de dialyse sont fermés d'un coté par une pince à dialyse ensuite remplis avec la dispersion mère de latex à (34 % vol) puis l'autre extrémité est à son tour fermée avec une autre pince. La quantité de latex introduite dans les sacs est fonction de la solution de dextran ; si ils sont amenés à se gonfler, ceux-ci sont peu remplis, et inversement, si ils sont amenés à se dégonfler, ceux ci sont bien remplis. Ils sont ensuite placés dans les béchers de dextran fermés hermétiquement pour éviter toute pollution bactérienne (Figure III-16).

La forme finale des sacs ne doit être ni trop gonflée ni trop aplatie afin que le potentiel chimique soit le même à l'intérieur du sac et dans la solution de dextran et que la résistance des sacs de dialyse n'intervienne pas. Pour que la résistance des sacs soit minimale, ceux-ci doivent avoir en coupe la forme de globules rouges, aplatis au centre et gonflés sur les cotés (Bonnet-Gonnet 1993[22]).

En moyenne un premier équilibre est atteint en une dizaine de jours. Ensuite, les sacs trop gonflés sont sortis de la solution et vidés, et les sacs trop comprimés sont remplis avec la suspension mère puis remis en solution. Une semaine plus tard, pour les sacs qui ont (vue en coupe) la forme d'un globule, la solution de dextran est changée et les sacs restent encore une semaine en solution. Les sacs n'ayant pas la bonne forme sont vidés, ou remplis une autre fois.

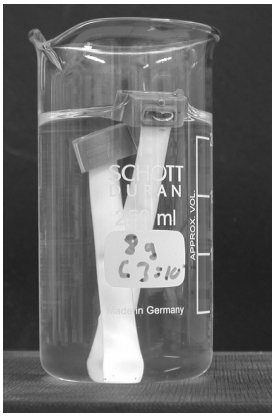


Figure III-16 : Sac de dialyse rempli d'une suspension de latex immergés dans une solution de dextran.

Une fois que l'équilibre thermodynamique est atteint, le contenu des sacs est analysé. Les sacs sont vidés et leur fraction massique est déterminée par extrait sec avec une balance dessicatrice (Halogen moisture analyser, HR73, Mettler Toledo, Greifensee, Suisse) à une température de 140°C. La concentration des dextrans est vérifiée par la mesure de leur indice de réfraction des solutions. La pression osmotique exercée par le dextran est connue ainsi que la fraction volumique du contenu des sacs car ρ_{latex} = 1,105 g.cm^{-3}. Il est donc possible de tracer des courbes de pression osmotique en fonction de la fraction volumique. La pression osmotique est étudiée jusqu'à la fraction volumique critique (correspondant à la transition liquide/solide), les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

3. Résultats.

Les courbes de pression osmotique en fonction de la fraction volumique ont été réalisées pour différentes forces ioniques (sans addition de sel à 10^{-2} M et 10^{-3} M en KCl) à pH de 6,3. Les résultats sont rassemblés sur la Figure III-17.

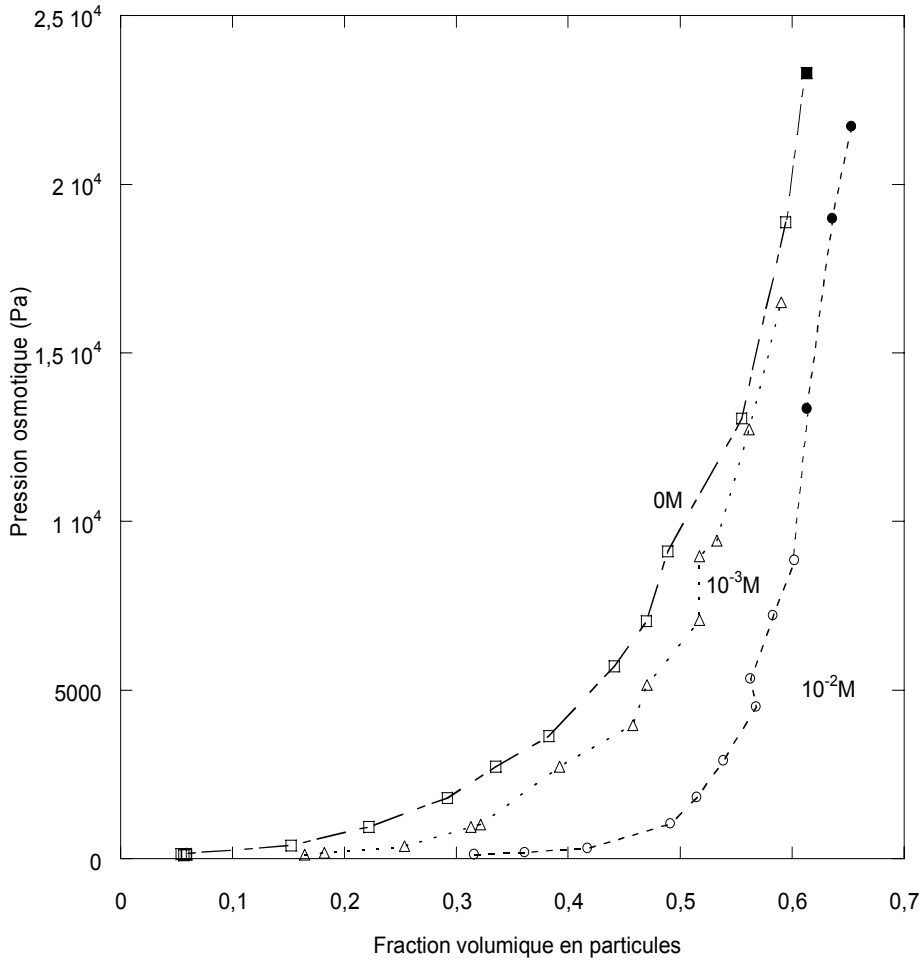


Figure III-17 : Pression osmotique (Pa) en fonction de la fraction volumique en particules de latex PVC pour trois forces ioniques différentes ; (□=sans sel ajouté ~ 10^{-4} M, △=10^{-3} M, ○=10^{-2} M en KCl). Les marques pleines correspondent à des latex dans une phase solide.

La pression osmotique des latex augmente avec la fraction volumique (ϕ). En effet, les particules étant de plus en plus proches, elles ressentent de plus en plus les interactions électrostatiques. Lorsque la compression est suffisamment importante, un changement de phase est observé dans le sac de dialyse et se matérialise expérimentalement par un bloc de latex solide qui se casse et s'effrite sous une contrainte mécanique. Ce changement est dû, on l'a vu précédemment, au passage d'une barrière de potentiel des particules qui s'agrégent pour former une phase solide. On observe que le changement de phase a lieu pour des fractions volumique autour de 60 %. Cette valeur est importante car lors de la simulation d'une filtration, elle sera reprise comme limite maximale à la concentration interfaciale d'apparition d'un dépôt, cela permettra de fixer les bornes de la simulation.

Cette transition dépassée, la résistance à la concentration ne sera plus liée à la pression osmotique à proprement dit mais plus exactement à la résistance d'un solide à la compression due aux frottement des particules au contact.

D'autre part, on peut observer que l'ajout de sel entraîne une baisse de la pression osmotique (Bonnet-Gonnet et al. 1994[55]) pour une même ϕ, ou que pour une même pression exercée sur les particules la fraction volumique sera plus élevée en présence de sel ajouté.

Regardons le cas d'une pression appliquée de 100 Pa (Figure III-18); il faudra ~ 5 % volumique de particules de latex sans sel alors qu'il en faudra ~ 30 % à 10^{-2} M pour résister à la pression appliquée. Les particules devront être plus proches (plus concentrées) pour créer la même pression osmotique (Figure III-18). En présence de sel, la portée des interactions répulsives est moindre, ainsi, la fraction volumique en particules devient plus grande pour résister à la même pression osmotique. A 10^{-2} M, la suspension manifestera donc moins de résistance à la compression.

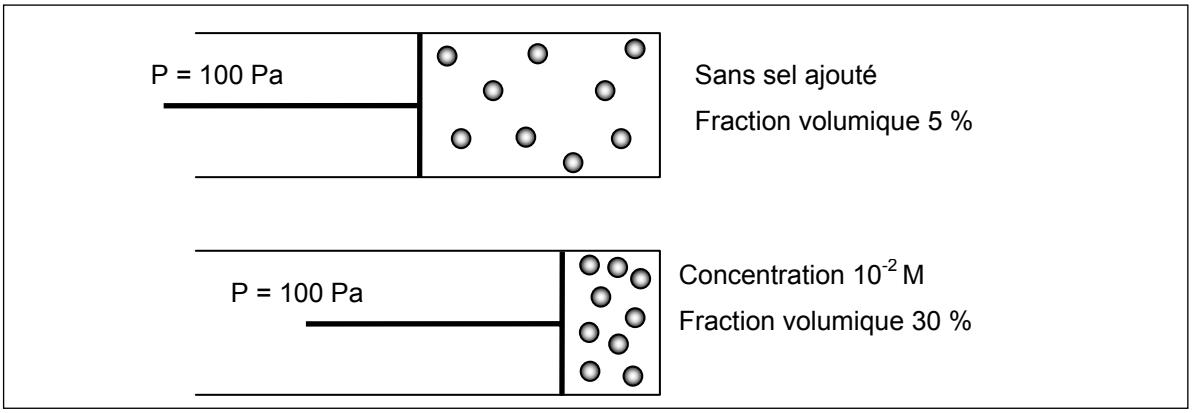


Figure III-18 : Représentation schématique des interactions particulaires et de la résistance à la compression des particules en fonction de la force ionique.

La transition entre liquide et solide étant difficile à évaluer, une méthode de mesure de l'irréversibilité de la transition développée durant ce travail va être présentée.

4. Redispersion de latex compressés.

La mesure de la réversibilité à la compression, développée durant dette étude, parait importante à étudier. En effet, lors de la filtration des latex, un banc de filtration a été mis au point afin de déterminer la formation de dépôt irréversible à la membrane (Chapitre IV). Il apparaît donc important de quantifier le degré d'irréversibilité de la transition liquide/solide observée dans les sacs de dialyse.

a) Protocole :

Comme décrit précédemment, il est possible à l'issue de la compression, de noter la consistance de la suspension de latex. Cependant il est impossible de quantifier précisément le taux de particules agrégées et non agrégées. Il est donc apparu intéressant de mesurer le taux de redispersion de ces

latex après la compression. Une partie du contenu (environ 1 g) des sacs de dialyse est pesée précisément puis diluée dans 200 mL d'eau distillée. En tenant compte de la masse de latex et de sa fraction massique, ainsi que du volume d'eau introduite dans le bécher, on calcule la concentration en latex de la suspension.

Ces suspensions sont agitées sur un agitateur orbital pendant 24 h puis, retournées manuellement et sont laissées à sédimenter pendant quelques minutes. Ensuite le surnageant de la suspension est analysé par turbidimétrie ainsi que par granulométrie.

Afin de relier la turbidité à la concentration, une courbe d'étalonnage est faite à partir de la suspension mère. Une analyse granulométrique est effectuée sur les échantillons afin de vérifier si la distribution de taille est analogue à la suspension mère, car la turbidité est aussi fonction de la taille des objets en suspension. L'analyse montre que la distribution de taille est la même que celle de la suspension mère et est centrée sur 120 nm (sans sel) pour toutes les compressions, cela permet ainsi de valider la mesure de turbidité.

Les fractions volumiques calculée et mesurée sont confrontées et la différence de concentration est attribuée à des agrégats qui ont sédimentés au fond du bécher. La partie en suspension est considérée comme la partie de la compression non agrégée durant la compression osmotique. Cela permet de remonter à un degré d'irréversibilité calculé de la façon suivante:

$$Taux\ d'irréversibilité = 1 - \frac{\phi\ surnageant}{\left(\frac{m_s \phi_s}{V_{total}}\right)} \qquad \text{[III.15]}$$

où ϕ_s est la fraction volumique de la suspension du sac de dialyse considéré et m_s la masse de cette même suspension introduite dans le bécher, et V_{total} le volume total (eau + suspension de latex).

b) Résultats et discussion :

Cette opération a été effectuée pour les dispersions compressées à 10^{-3} M en KCl sur la gamme des fractions volumiques, jusqu'à la fraction volumique critique (transition solide/liquide).

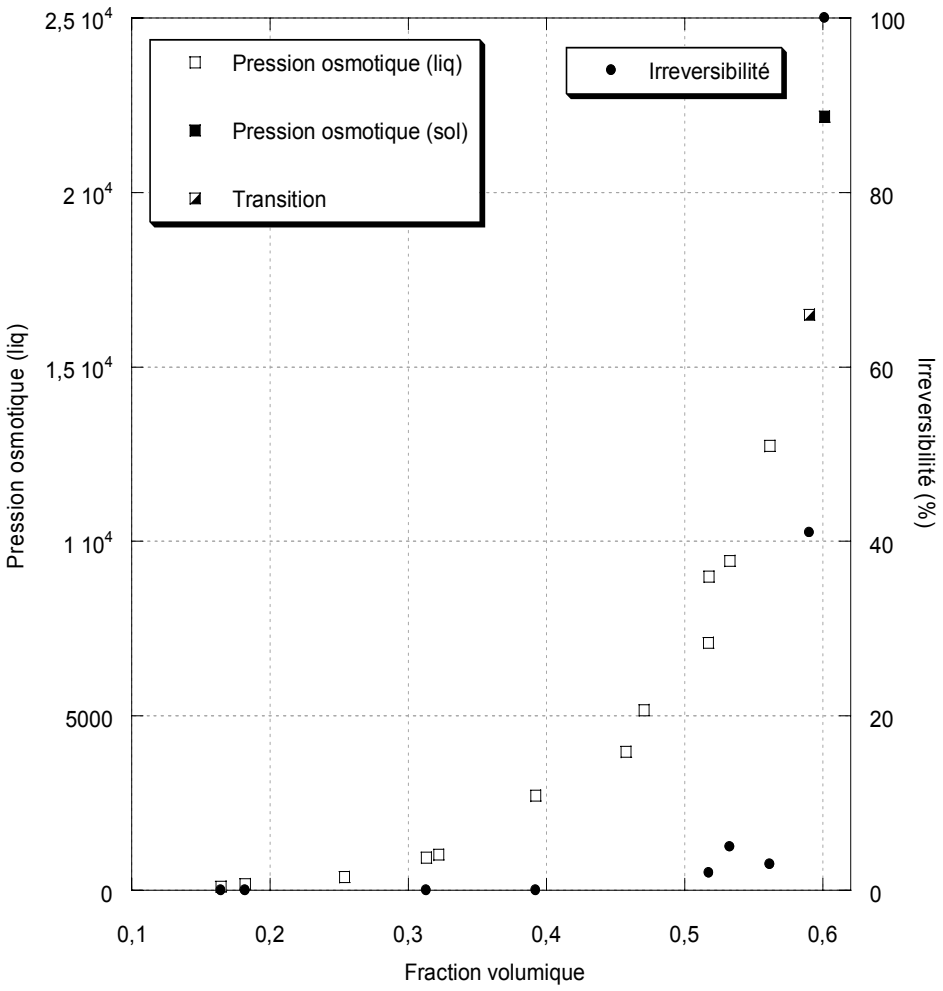


Figure III-19 : Evolution du degré d'irréversibilité de la compression de la pression osmotique à 10^{-3} M de la suspension de latex en fonction de sa fraction volumique.

Les concentrations calculées et mesurées sont relativement proches pour tous les points sauf pour celui précédant la transition liquide/solide. Le contenu du sac compressé à 60 % volumique qui est au dessus de la fraction volumique critique ne se disperse pas dans l'eau.

On voit donc que pour ces latex, la transition solide/liquide est nette, seul le point comprimé jusqu'à 59 % volumique est dans un état de transition avec 40 % des particules qui se sont agrégées. Ces mesures confirment donc que la transition a bien lieu pour une fraction volumique très resserrée, ce qui exclu donc tous les phénomènes d'agrégation significatifs jusqu'à des fractions de 0,55. L'idée de flux critique qui représente une transition rapide entre la couche de polarisation et le dépôt à la surface de la membrane est elle aussi confortée par les résultats expérimentaux qui montrent une transition brutale entre les phases liquide et solide.

Les mesures de pression osmotique expérimentales présentées précédemment vont être confrontées au modèle afin de vérifier sa pertinence et ses limites étant donné qu'il peut être utilisé dans la modélisation de la couche de polarisation et du dépôt en filtration.

5. Modélisation de la pression osmotique

L'objectif de ce paragraphe est d'étudier la sensibilité et les limites d'une modélisation de la pression osmotique, puis de la comparer dans un second temps aux résultats expérimentaux des deux précédents paragraphes. Différentes approches permettent de modéliser les pressions osmotiques. La méthode choisie initialement dans cette étude, calcule la pression osmotique par l'addition de différentes composantes. Les différentes contributions de la pression osmotique sont : entropique, électrostatique et attractive (Van Der Waals). Une autre approche, dite Poisson Boltzmann Réseau sera comparée avec la méthode précédente.

L'expression de la pression osmotique totale prenant en compte toutes les interactions particulaires est résumée de la façon suivante :

$$\pi = \pi_{ent} + \pi_{elec} + \pi_{vdw} \qquad \text{[III.16]}$$

La contribution entropique π_{ent} est approximée par Hall (1972) pour les sphères dures par l'équation suivante :

$$\pi_{ent}(\phi) = \left(\frac{3\phi}{4\pi_{3,14} a^3} \right) kT \frac{\left(1 + \phi + \phi^2 - 0,67825\phi^3 - \phi^4 - 0,5\phi - X\phi^6\right)}{1 - 3\phi + 3\phi^2 - 1,04305\phi^3} \qquad \text{[III.17]}$$

Avec

$$X = 6,2028.\exp\left[\left(\phi_{HC} - \phi\right)\left(7,9 - 3,9\left(\phi_{HC} - \phi\right)\right)\right] \qquad \text{[III.18]}$$

Et $\phi_{HC} = \pi_{3,14}\sqrt{2/6}$ lorsque le type de maille est hexagonal compact. On peut noter que pour des faibles concentrations, l'équation [III.18] devient l'équation traditionnelle de Van't Hoff (conditions des gaz parfait) suivante $\pi = RTC$, avec R la constante des gaz parfaits, et C la concentration molaire en particules.

La contribution de Van Der Waals π_{vdw} est obtenue en différenciant l'énergie libre de Van der Waals par rapport au nombre de molécules de solvant et cela donne (Jonsson et al. 1996[58])

$$\pi_{vdw}(\phi) = -\frac{z_n A}{48\pi_{3,14} a^3} \frac{\phi^3}{\left(\phi_{HC} - \phi_{HC}^{1/3}\phi^{2/3}\right)^2} \qquad \text{[III.19]}$$

Où z_n est le nombre de particules voisines dans la maille du réseau (12 dans le cas d'un réseau hexagonal) et A est la constante d'Hamaker.

Quand les particules sont chargées, des interactions électrostatiques apparaissent entre les particules. Leurs contributions sont incluses dans les calculs de la pression osmotique en utilisant l'approche de Wigner Seitz et la solution linéarisée de l'équation de Poisson Boltzmann (Bacchin et al. 2002[8]):

$$\pi_{elec}(\phi) = \frac{\chi}{z_n} N_A kTI \left[\cosh\left(\frac{\kappa a \zeta^*}{\kappa a \phi^{1/3} \cosh\left(\kappa a \left(1-\phi^{1/3}\right)\right) + \sinh\left(\kappa a \left(1-\phi^{1/3}\right)\right)} - 1 \right) \right] \quad \text{[III.20]}$$

Avec $$\zeta^* = ez\zeta / kT \quad \text{[III.21]}$$

Où ζ^* correspond au potentiel zêta normalisé, κ au paramètre de Debye Hückel, N_A le nombre d'Avogadro, I la force ionique et la constante $\chi = 32\pi_{3,14}\sqrt{2}\left(\frac{3}{4\pi_{3,14}\sqrt{2}}\right)^{2/3}$.

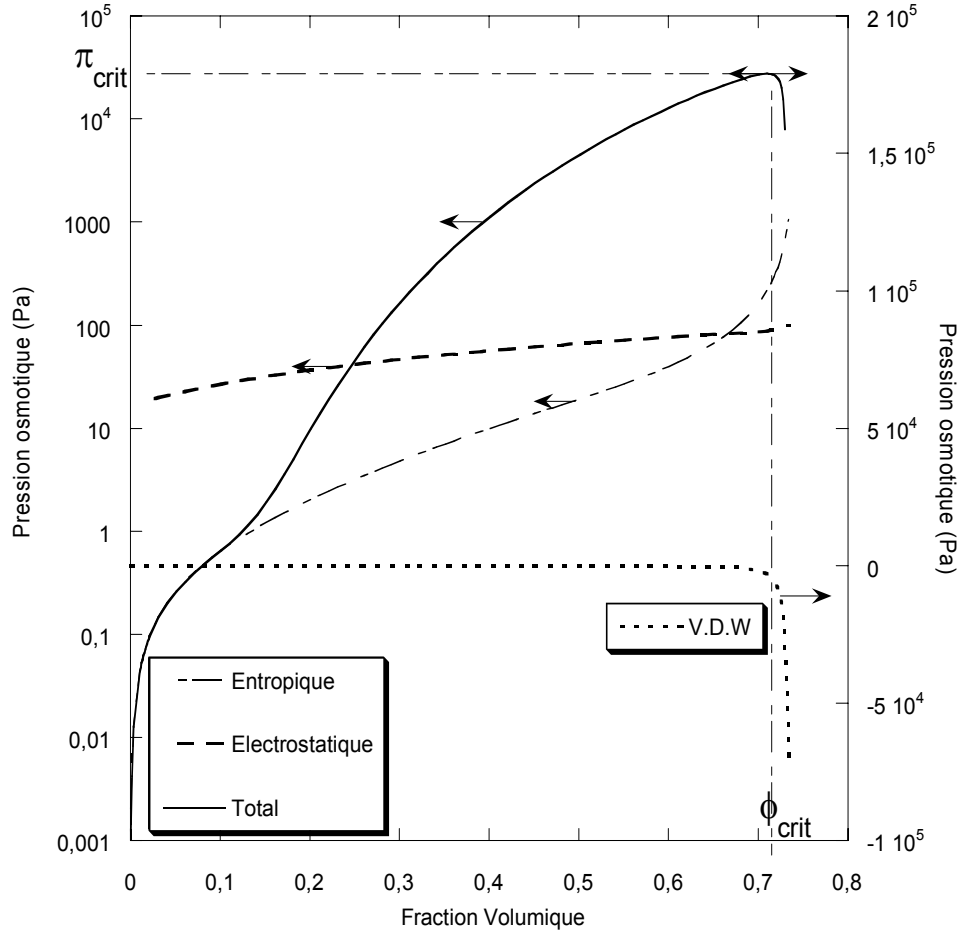


Figure III-20 : Evolution de la pression osmotique en fonction de la fraction volumique en particules pour les différentes contributions : entropique, électrostatique, Van Der Waals (échelle de droite), et total ; rayon 60 nm zêta = -74 mV.

La Figure III-20 présente les résultats de modélisation de la pression osmotique et des différentes contributions qui la créent. Lorsqu'on parcourt l'axe des ϕ, la contribution entropique est la première à augmenter pour des particules de relativement petite taille, puis est dépassée par la contribution

électrostatique au-delà d'une fraction volumique de 0,15. Au-delà de cette valeur, la pression osmotique est gérée par les contributions électrostatiques. On peut noter que pour une fraction volumique de l'ordre de 0,7, un maximum de pression apparaît du à l'augmentation de la contribution de la fraction volumique. Ce maximum, appelé la pression osmotique critique, est lié à la fraction volumique critique qui correspond à une discontinuité physique : passage d'une suspension liquide à un solide. Expérimentalement les valeurs de ϕ_{crit} sont de l'ordre de 0,6 et correspondent à un brusque changement d'état de la matière (Figure III-19). Quels sont les effets des différents paramètres du modèle les plus importants dans la pression osmotique ? Le prochain paragraphe se veut être un éclairage de cette question.

a) Etude de la sensibilité du modèle

Les différents paramètres étudiés dans ce paragraphe permettent d'analyser la sensibilité du modèle vis-à-vis de la force ionique, de la taille des particules et finalement du potentiel zêta.

i Effet de la force ionique

La Figure III-21 présente l'évolution des pressions osmotiques en fonction de la fraction volumique en particules pour différentes forces ioniques.

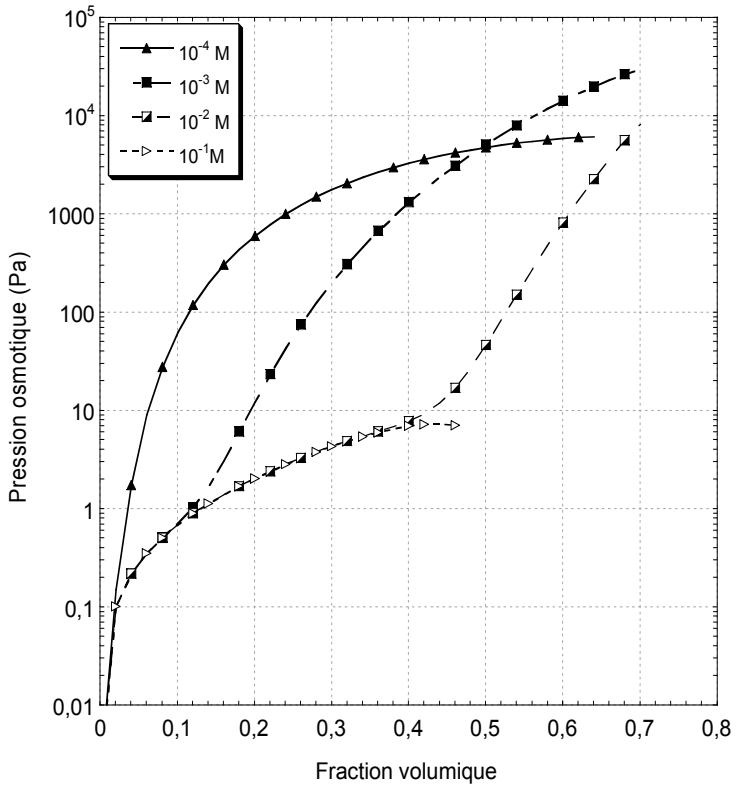


Figure III-21 : Evolution de la pression osmotique en fonction de la fraction volumique en particules (a = 60 nm ξ = - 75 mV) pour différentes forces ioniques.

On constate sur cette figure que pour ϕ < 0,5, la pression osmotique, donc les interactions répulsives, augmentent avec la diminution de la force ionique. Le fait que π soit plus importante pour des faibles fractions volumiques est le reflet des interactions inter particulaires longues distances. On voit que pour ϕ = 0,05, la pression osmotique diminue de plus d'un ordre de grandeur entre 10^{-4} M et 0,1 M. Ce comportement du modèle reflète bien l'augmentation de la portée des interactions avec la diminution de la force ionique.

Dans la gamme de 0,1 M à 10^{-3} M en diminuant la force ionique, π_{crit} augmente ce qui est comme précédemment dû à l'augmentation des répulsions interparticulaires. Des limitations dans la description des effets électrostatiques apparaissent cependant lorsque la force ionique passe de 10^{-3} à 10^{-4} M pour $\phi > 0,5$ en deux points qui sont une diminution de π_{crit} et de ϕ_{crit} . En effet l'augmentation des interactions (en diminuant la force ionique) ne devrait à priori pas entraîner une diminution de π dans cette zone.

L'effet de la force ionique est étudié avec le modèle Poisson Boltzmann Cell (Reus et al. 1997[59], Reus et al. 1995[52]) et donne les résultats récapitulés sur la Figure III-22. La valeur de la charge structurale dans le cadre de cette étude n'a pas été mesurée expérimentalement, car celle-ci s'est avérée importante vers la fin de l'étude et que sa détermination demande du temps et que, dans l'objectif de développer à terme un outil pour l'ingénieur, une mesure rapide basée sur le potentiel zêta nous a paru plus intéressante. Ce type de modèles est basé sur la densité de charge particulaire et non sur un potentiel de surface comme Wigner Seitz. La charge structurale des particules a donc été prise égale à 3000 e à partir des valeurs de la littérature pour des particules du même type. Cette valeur affecte très peu la valeur de la pression osmotique lorsque les systèmes sont chargés (Reus et al. 1995[7]).

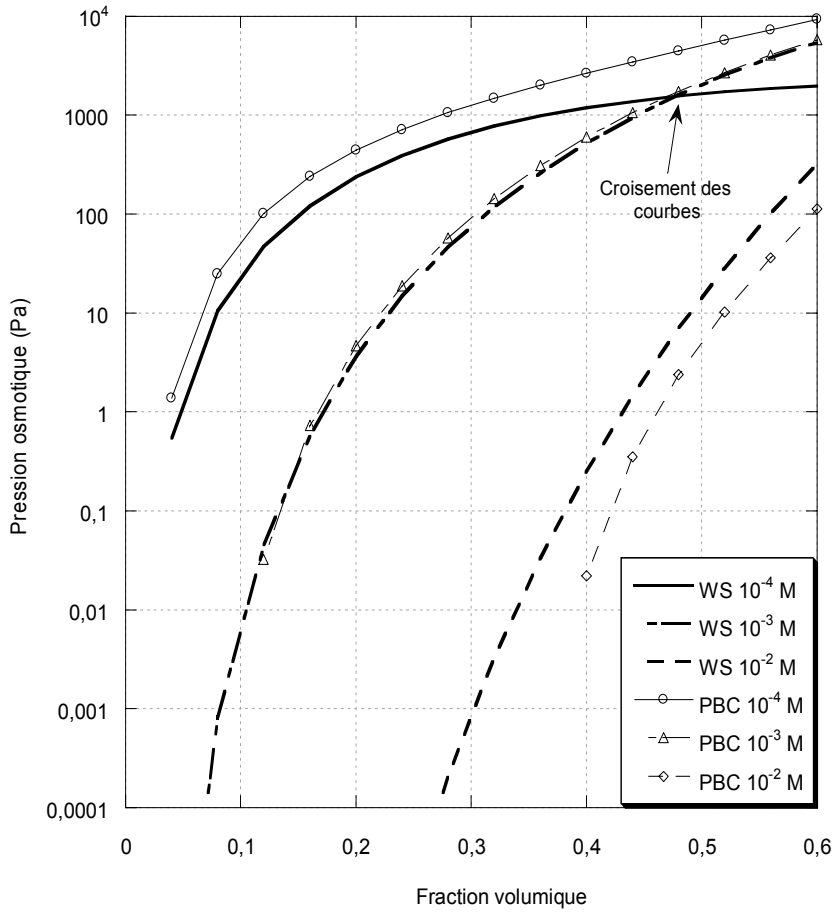


Figure III-22 : Evolution de la contrainte répulsive de π simulée en fonction de ϕ pour trois différentes forces ioniques pour le modèle PBC (ligne continue) et Wigner Seitz (en pointillés) ; a = 60 nm ζ = -74 mV ; charge structurale 3000 e.

On voit sur la Figure III-22 que les modèles de Wigner Seitz et de PBC donnent des résultats relativement similaires, pour 10^{-3} M et 10^{-4} M. Par contre, à 10^{-2} M, la simulation donne des valeurs moins importantes avec PBC qu'avec Wigner Seitz. On observe, comme mentionné précédemment pour la Figure III-21 (mais de façon moins flagrante) que les courbes de Wigner Seitz correspondant à des forces ioniques de 10^{-4} et 10^{-3} M se croisent, ce qui correspond à une diminution de la pression osmotique critique avec la diminution de la force ionique. Cette diminution n'est pas observée avec le modèle PBC. Avec PBC, la pression osmotique critique ne fait qu'augmenter avec la diminution de la force ionique ce qui parait plus logique avec un système physique. Cette observation va dans le sens d'un problème de validité du modèle de Wigner Seitz lorsque la force ionique est très faible. A 10^{-4} M, le modèle Wigner Seitz ne sera par conséquent pas utilisé pour la comparaison avec les mesures expérimentales. Le modèle de PBC permet pour une taille donnée de particules de décrire de façon plus continue la pression osmotique avec la diminution de force ionique, cependant, celui-ci n'a pas

été choisi pour deux raisons. La première, est que la valeur de la charge structurale est une valeur difficile à mesurer, par rapport à une mesure de potentiel zêta et que dans le cadre de la création d'un outil pour l'industrie, il est plus intéressant d'utiliser les mesures les moins contraignantes et les moins longues. La seconde est relative au temps de calcul nécessaire beaucoup plus long pour le modèle de type PBC. Le modèle Wigner Seitz sera donc utilisé durant tout le reste de cette étude.

ii Effet de la taille des particules

La taille a un effet important sur la pression osmotique des particules. L'étude de l'influence de ce paramètre est abordée dans ce paragraphe.

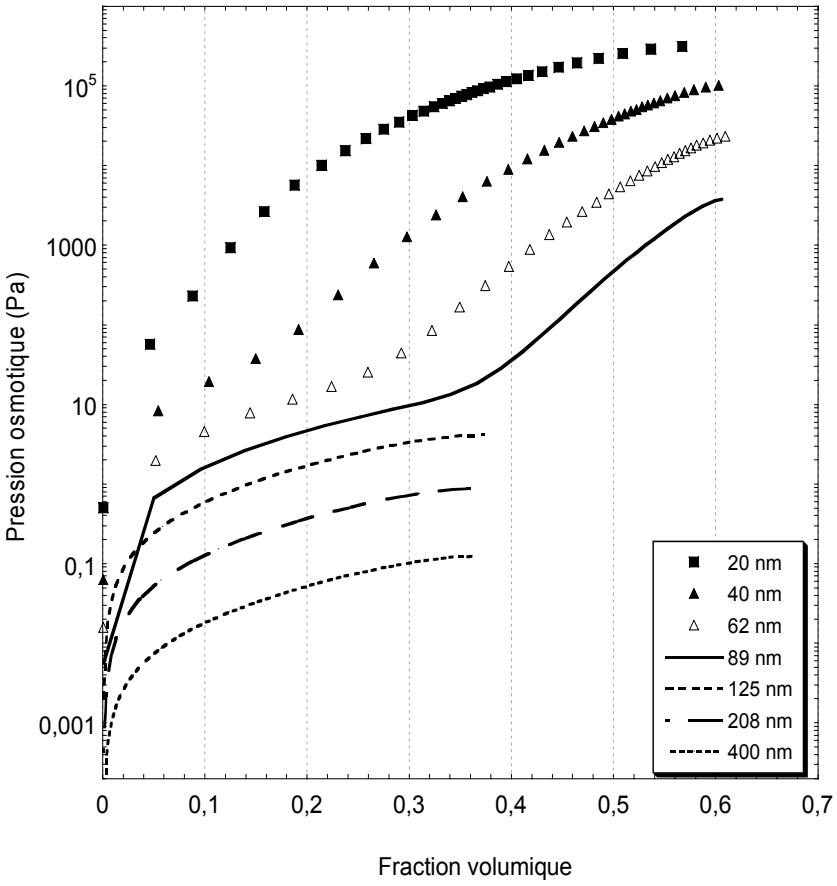


Figure III-23 : Evolution de la pression osmotique en fonction de la fraction volumique des particules pour différents diamètres de particules en nm (ξ = -75 mV, force ionique 10^{-2} M).

Cette simulation de pression osmotique présente deux aspects différents d'évolution de pression osmotique en fonction de la taille. On peut constater sur la Figure III-23 que la fraction volumique critique est constante pour des particules de 40 à 89 nm (les trois courbes s'arrêtent au même ϕ de 0,6). Entre 89 et 125 nm, on constate que la fraction volumique critique passe brusquement de 0,6 à

0,3. Cette transition est expliquée par la diminution des forces de répulsions électrostatiques entraînant le passage par un maximum de pression osmotique (Figure III-24).

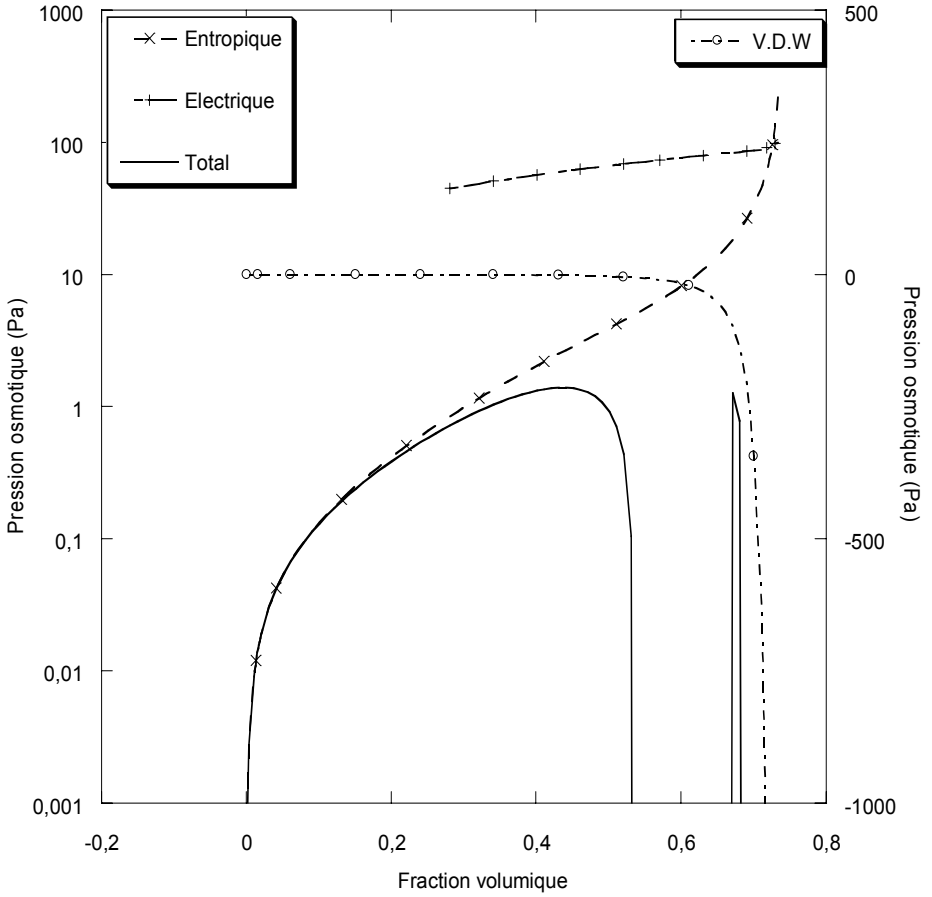


Figure III-24 : Evolution de la pression osmotique totale, et des différentes contributions en fonction de la fraction volumique des particules, (a = 104 nm, ξ = -75 mV, 10^{-2} M).

La Figure III-24 présente le cas relatif à une particule de 208 nm de diamètre présenté sur la Figure III-23 traité avec les valeurs concernant chaque contribution de la pression osmotique. On constate que la contribution électrostatique n'est pas suffisante pour vaincre les forces attractives de Van der Waals et entraîne le passage de la pression osmotique totale par un maximum à une fraction volumique de 0,45. Le modèle de simulation de filtration considère tout maximum comme une transition entre liquide et solide ce qui explique la brusque diminution de la fraction volumique critique avec l'augmentation de la taille (Figure III-23). La pression osmotique totale augmente à nouveau autour de ϕ = 0,65, à cause d'une augmentation importante de la contribution électrostatique de la pression osmotique puis diminue ; si physiquement ce phénomène était observé, cela correspondrait à une séparation de phases entre particules agrégées avec une fraction volumique de 0,65 et des particules à une fraction volumique de 0,3.

Sur la Figure III-25 (échelle linéaire), on observe que la pression osmotique critique maximale dans le cas des particules 10 nm et vaut environ 2.10^4 Pa pour une ϕ_{crit} 0,4. L'augmentation de la taille entraîne une diminution des courbes de pression osmotique sur toute la gamme de fraction volumique. La variation la plus importante est constatée lorsque la taille varie de 10 à 50 nm.

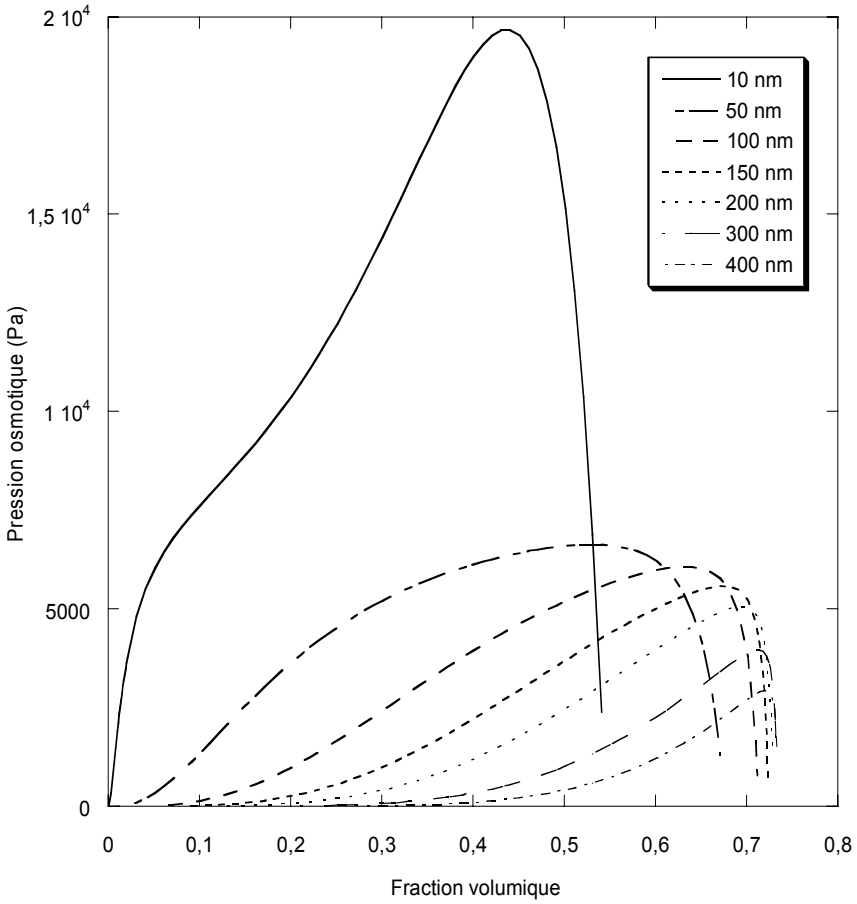


Figure III-25 : Evolution de la pression osmotique en fonction de la fraction volumique en particules pour différents diamètres de particules (ξ = -75 mV, force ionique 10^{-4} M)

Sur la Figure III-25, on constate que π_{crit} diminue et que ϕ_{crit} augmente avec la diminution de la taille des particules ; π_{crit} varie de 2.10^4 Pa à 2.10^3 Pa, et ϕ_{crit} de 0,4 à plus de 0,7 lorsque la taille varie de 10 à 400 nm. La diminution de ϕ_{crit} lorsque la taille des particules diminue peut s'expliquer par le raisonnement suivant. En considérant une distance interparticulaire critique (d_{crit}) pour laquelle les particules s'agrégent, la fraction volumique critique pour un empilement cubique centré est donnée par Harmant 1996[60]:

$$\phi_{crit} = \sqrt{3}\pi_{3,14}\left(\frac{a}{d_{crit}+2a}\right)^3 \qquad \text{[III.22]}$$

donc lorsque le rayon des particules diminue, la fraction volumique critique diminue.

iii Effet du potentiel zêta

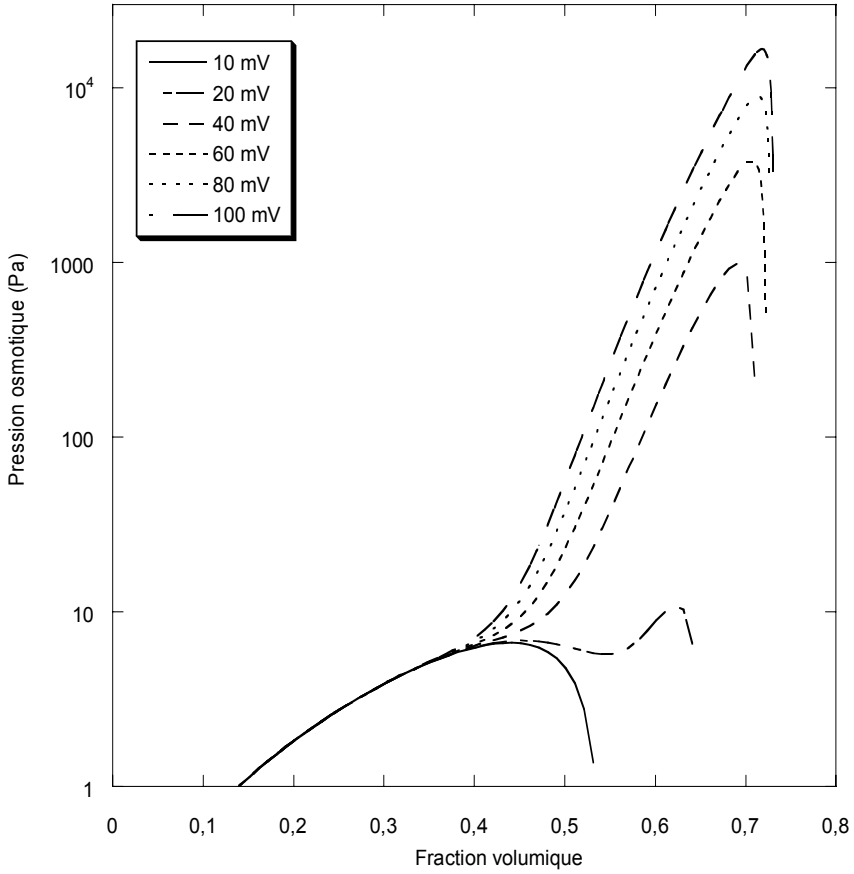


Figure III-26 : Pression osmotique simulée en fonction de la fraction volumique pour différents potentiel zêta en mV (force ionique de 10^{-2} M et 124 nm de diamètre).

Sur la Figure III-26, on observe une augmentation de la pression osmotique ainsi que de la fraction volumique critique (maxima observés) avec l'augmentation du potentiel zêta, la variation d'un ordre de grandeur du potentiel zêta entraîne une augmentation de la pression osmotique de plus de 3 ordres de grandeur, ce qui montre la grande sensibilité du modèle et de la pression osmotique vis-à-vis du potentiel zêta. Dans ce cas il est intéressant de constater que la fraction volumique critique suit une tendance qui parait logique, la diminution du potentiel zêta entraîne une diminution de ϕ_{crit}. Donc dans des conditions données, la diminution de la stabilité des particules va de pair avec la diminution de la ϕ_{crit}.

6. Comparaison expérience / modèle

a) Comparaison expérience / modèle Wigner Seitz

Il est facilement concevable lors d'une filtration que des particules de stabilités différentes, soumises à une force de traînée ne se filtrent pas du tout de la même façon. D'autre part, dans un élément de volume donné et sous contrainte de compression donnée, le nombre de particules augmentera avec la force ionique. Pour essayer de mieux comprendre les paramètres clefs permettant une description correcte de la pression osmotique, il est important de la comparer à des modèles théoriques fonction de paramètres microscopiques.

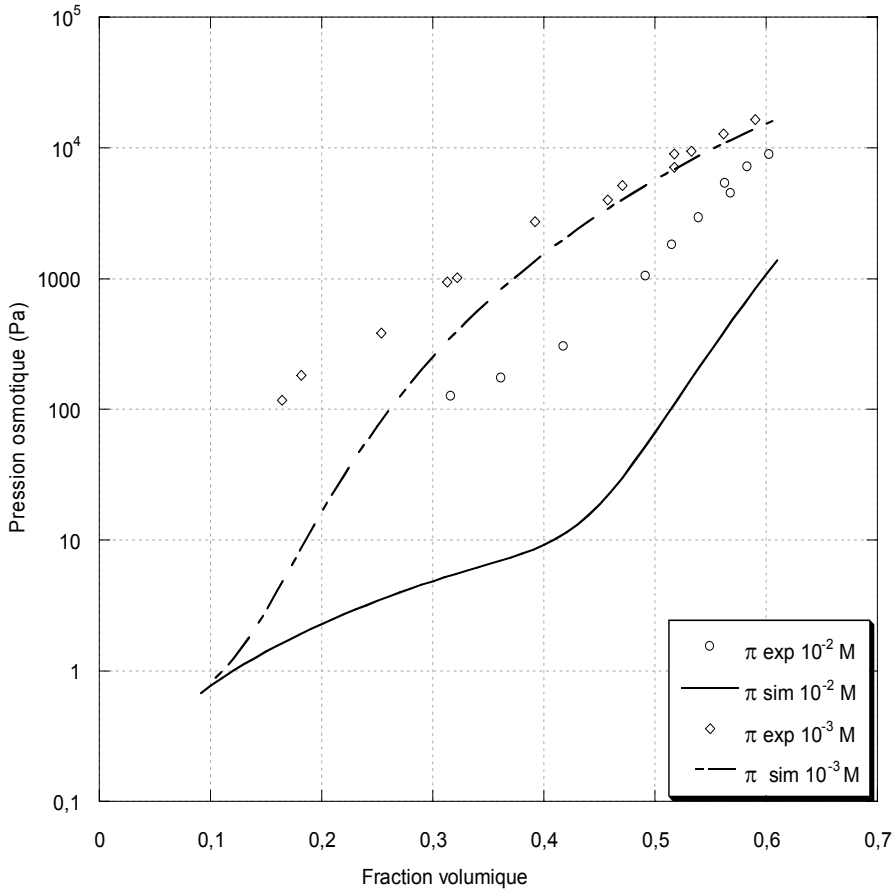


Figure III-27 : Evolution de la pression osmotique en fonction de la fraction volumique pour deux forces ioniques ; comparaison expérimentale (cercles et losanges vides) avec le modèle Wigner - Seitz (ξ = -74 mV diamètre 115 nm).

Sur la Figure III-27 les courbes de pression osmotique sont comparées à l'approche théorique de type Wigner Seitz pour des particules qui ont une population de taille centrée sur 115 nm sans distribution de taille pour deux forces ioniques.

On voit que les courbes modélisées et expérimentales diffèrent au moins d'environ un ordre de grandeur à 10^{-2} M et à 10^{-3} M pour des fractions volumiques inférieures à 40 %. Par contre dans les hautes fractions volumiques, la modélisation et l'expérience sont du même ordre pour la suspension à 10^{-3}M. Il est possible que la différence soit due à un problème du modèle Wigner Seitz qui ne soit pas adéquat pour ce type de particules, mais il est aussi possible que cette différence soit liée au fait que la simulation est effectuée à partir d'une population monodisperse de particules. En effet, plus la taille des particules est faible, plus la diffusion est importante, et la pression osmotique élevée. Il a été montré dans le chapitre précédent qu'il existe une taille moyenne de particules à laquelle est associée une distribution de taille. La non prise en compte de cette distribution est peut être l'explication de la différence entre valeurs de pression osmotique mesurées expérimentalement et valeurs simulées. L'intégration d'une distribution de taille de particules dans le modèle ainsi que sa comparaison avec les valeurs expérimentales vont maintenant être présentées.

b) Comparaison expérience / modèle intégrant une distribution de taille

Il est apparu intéressant de tenir compte de la pression osmotique de toutes les particules en considérant la distribution de taille donnée par le granulomètre, étant donné la sensibilité de la pression osmotique à la taille des particules (Figure III-23). Le calcul de la distribution se fait à partir des données du granulomètre, et à partir de ces données, une taille moyenne et un écart type sont trouvés. Les modélisations présentées sur la Figure III-28, tiennent compte d'une distribution monomodale des particules de latex telle que celle donnée par l'analyse en nombre dont les valeurs caractéristiques sont représentées dans le Tableau III-3.

Force ionique (M)	Taille moyenne (nm)	Ecart type
10^{-2}	102	21
10^{-3}	98	22

Tableau III-3 : Données utilisées dans la simulation des pressions osmotiques.

La distribution est ensuite coupée tous les 10nm et pour chaque taille, la pression osmotique est calculée. Le total de la pression osmotique est calculé en faisant l'ajout de la pression osmotique de chaque taille (x) pondéré par la distribution normalisée (d_n) de la taille en nombre :

$$\pi = \sum_i \pi_i . \left(d_n\right)_i \qquad \text{[III.23]}$$

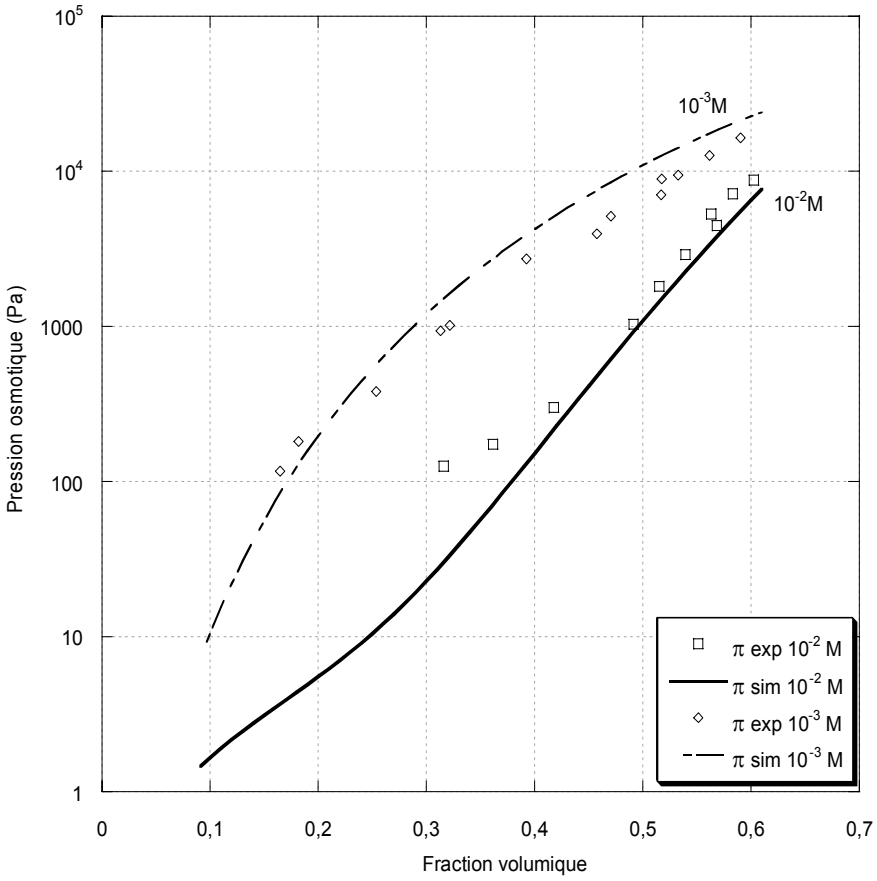
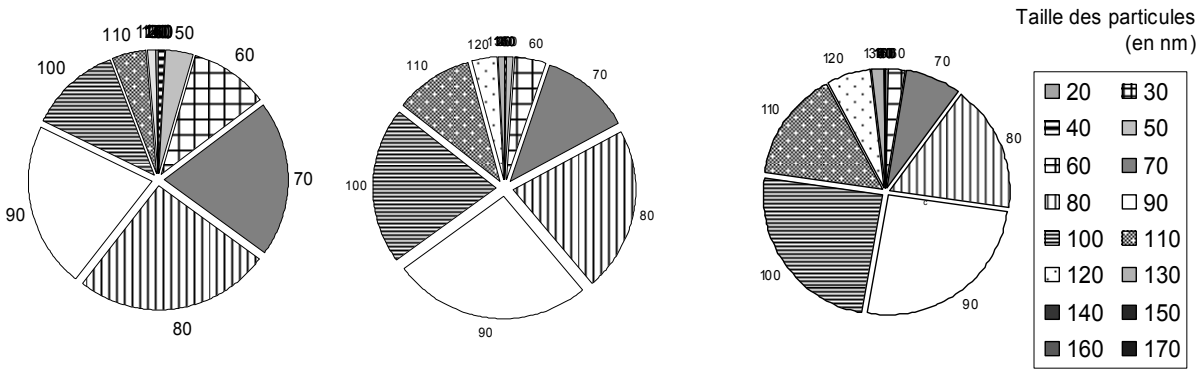


Figure III-28 : Comparaison entre expérience et théorie pour une distribution de taille (en nombre) des latex (représentée dans le Tableau III-3).

On voit que la distribution de taille a un effet important sur la simulation de la pression osmotique, effet accentué pour les forces ioniques importantes. Cette analyse permet d'obtenir une meilleure concordance entre le modèle et l'expérience pour les fractions volumiques élevées à une concentration de 10^{-2} M. Par contre, on voit que cette description est moins fine dans les faibles forces ioniques à haute fraction volumique tout en restant du même ordre de grandeur que les données expérimentales aux faibles fractions volumiques.

La Figure III-29 montre la contribution de chaque type de tailles sur la pression osmotique pour différentes fractions volumiques en particules. Le rayon moyen des particules moyen est environ de 100 nm (Tableau III-3), il apparaît que 50 % des plus petites particules (en dessous du diamètre moyen) contribuent pour 88 % de la pression totale pour une fraction volumique de 0,2, de 75 % à ϕ de 0,4 et 65 % à ϕ de 0,6. La présence des particules de faible taille joue donc un rôle très important dans la pression osmotique surtout pour les dispersions diluées.



Fraction volumique de 0,2 **Fraction volumique de 0,4** **Fraction volumique de 0,6**

Figure III-29 : Représentation de la contribution de chaque catégorie de diamètre de particules dans la participation globale de la pression osmotique pour une suspension à 10^{-3} M.

Cette distribution de taille permet donc d'expliquer partiellement la pression osmotique expérimentale à l'erreur de simulation près. Cependant il ne faut pas exclure la présence d'autres espèces de faible taille dans la suspension de latex retenues par la membrane de dialyse qui pourraient contribuer de façon non négligeable dans les faibles ϕ.

Pour ces suspensions de latex, les limites de la description de la pression osmotique apparaissent et sont dues principalement aux hypothèses du modèle, et à la difficulté de caractériser le milieu entourant les particules de latex.

D. Conclusions :

Des mesures de caractérisation de la suspension de latex ont été présentées. Les particules en PVC de taille moyenne de 114 ± 2 nm (avec un écart type de 21 ± 2 nm), sont fortement chargées négativement avec un potentiel zêta autour de -74 mV. La concentration critique de coagulation a été mesurée et est comprise entre 0,1 et 0,3 M de KCl. L'étude portant essentiellement sur la compréhension de l'effet des interactions de surface entre particules sur les propriétés de la suspension, toutes les expériences de filtration sont donc réalisées à des concentrations inférieures à 10^{-2} M pour s'assurer de ne pas faire de caractérisation de particules dont certaines propriétés physiques (par exemple : la taille) seraient changées par un phénomène d'agrégation.

L'analyse rhéologique montre des différences sensibles de comportements rhéologiques des fluides avec l'augmentation de la concentration en KCl et donc la réduction des interactions répulsives dans la suspension. Les comportements de la suspension sont intéressants à analyser avec une contrainte seuil pour les faibles forces ioniques qui laisse penser à une structuration dans un réseau ordonné des particules à faible force ionique et à forte concentration. Ils permettent d'autre part de constater

que l'hypothèse qui est faite dans le modèle de simulation de flux, relative au comportement Newtonien du fluide n'est pas aberrante.

Une caractérisation, moins classique, de la suspension par compression osmotique a été mise en oeuvre. Ces mesures permettent de déterminer l'évolution de la pression osmotique de la suspension en fonction de la concentration en latex. La pression osmotique déterminée expérimentalement s'avère sensible à la présence d'un électrolyte (KCl) dans la suspension. Les mesures vont dans le sens de ce qui a déjà été observé dans la littérature : l'ajout de sel déstabilise la suspension et fait baisser conséquemment la pression osmotique de la suspension. A titre d'exemple, une pression de 100 Pa compresse une suspension de latex avec une concentration en sel de 10^{-2} M jusqu'à 30 % volumique de particules alors qu'elle compresse jusqu'à 5 % vol de particules seulement une suspension contenant une concentration en sel de 10^{-4} M. Cette différence s'explique physiquement par le fait que dans les suspensions de latex à faible salinité, la présence d'interactions répulsives entre particules de latex confère à la suspension une plus grande résistance à la compression. La mesure de compression osmotique s'avère donc une mesure utile pour caractériser de façon indirecte la stabilité d'une suspension .

L'étude de la sensibilité du modèle Wigner Seitz a montré les limites pour les faibles forces ioniques (10^{-4} M), sa comparaison avec un modèle de type PBC a permis de vérifier la concordance des deux modèles pour la taille moyenne des particules étudiées.

Il a été vu qu'en utilisant les données précédentes, la simulation de la pression osmotique par le biais du modèle de type Wigner Seitz pour des forces ioniques de 10^{-2} M et 10^{-3} M n'arrive pas à décrire correctement la pression osmotique. La prise en compte de la distribution de taille réelle (en nombre donnée par le granulomètre) permet d'améliorer grandement la description de la pression osmotique. On constate dans ce cas l'importance des petites particules dans la contribution de la pression osmotique de l'ensemble des particules, et surtout dans les faibles fractions volumiques. Cette description permet de donner une idée de la stabilité des suspensions mais n'est pas encore assez fine pour décrire la pression osmotique sur toute la gamme de fraction volumique et permettre de modéliser une opération de filtration. Les limites des modèles montrent donc à la fois la nécessité et l'intérêt de la mesure expérimentale pour décrire la pression osmotique d'une dispersion colloïdale. Cependant, il existe des méthodes permettant d'avoir des mesures en quelques heures ce qui est intéressant pour des mesures in situ dans des industries, mais cette technique demande un certain temps de conception. Ce travail nous a permis de caractériser la suspension de latex et d'obtenir une donnée macroscopique d'importance : la pression osmotique. La détermination de pression osmotique d'une suspension colloïdale s'avère très intéressante car :

- C'est une grandeur thermodynamique directement mesurable
- Elle caractérise la stabilité de la suspension en quantifiant de manière globale les interactions de surface entre particules dont l'influence sur le fonctionnement d'une opération (de filtration) est reconnue

- Elle est reliée à la résistance à la surconcentration d'une suspension

La mesure de pression osmotique doit par le biais de sa dérivée en fonction de la fraction volumique nous permettre de fournir des données nécessaires à la simulation d'un profil de concentration bidimensionnel fruit d'un équilibre entre convection et diffusion au niveau de la membrane. De façon plus générale, la mesure expérimentale de pressions osmotiques quantifie la stabilité de suspensions colloïdales en fonction de la concentration et doit donc être une mesure extrêmement importante pour les procédés mettant en oeuvre une concentration de la suspension (filtration, couchage, séchage ...). Cette mesure pourrait donc devenir dans le futur un outil de choix pour le dimensionnement et la conduite de procédés mettant en oeuvre la concentration d'une suspension colloïdale.

Ce chapitre a présenté différentes manières de caractériser et de simuler des stabilités de suspensions afin de simuler la filtrabilité d'une suspension, la partie filtration expérimentale va être abordée dans le chapitre suivant, en étudiant la filtrabilité des suspensions dans différents états de déstabilisation et de conditions opératoires.

IV. Filtration

Ce chapitre a pour objet l'étude du colmatage et plus particulièrement du flux critique lors de la filtration d'une suspension de latex pour différentes conditions de stabilité présentées dans le chapitre précédent ainsi que dans différentes conditions opératoires de filtration. L'objectif est de comparer dans le chapitre VI les résultats expérimentaux aux résultats de simulation de filtration.

Dans un premier temps, la partie technique de la boucle de filtration et sa mise au point sont présentées. Le colmatage durant la filtration est étudié avec une méthode innovante par le biais d'échelons de pression. Cette méthode permet de caractériser finement l'apparition du premier flux critique (qui correspond à l'apparition d'un dépôt irréversible sur la membrane) présenté dans le chapitre II. L'interprétation complète d'une expérience de filtration tangentielle de particules de latex est présentée en fonction de différents paramètres mesurés et calculés (pression, flux…). L'analyse permet de décorréler la part de résistance réversible/irréversible et de déterminer de façon rigoureuse la valeur du flux critique. Les effets de la vitesse de balayage tangentielle et de la déstabilisation du milieu par l'ajout de sel seront présentés et analysés dans ce chapitre, l'effet de la concentration en latex sera présenté dans les annexes (Annexe 3).

A. Mise au point technique d'une méthode de détection de flux critique

1. Boucle de filtration

La boucle de filtration est présentée sur la Figure IV-1. Cette boucle est composée d'une membrane anisotrope Carbosep de 15 kD (Orelis, Miribel) à peau interne composée d'une matrice de carbone sur laquelle est déposée une couche active (imposant le seuil de coupure de la membrane) d'oxyde de titane et d'oxyde de zirconium. La taille des pores est choisie de telle façon que les latex utilisés lors des filtrations soient entièrement retenus par la membrane. La surface totale de la membrane est de 0,0226 m^2, son diamètre hydraulique est de 6 mm et sa longueur est de 1,2 m.

Le module d'ultrafiltration peut contenir une membrane d'ultrafiltration ou de microfiltration, il possède deux sorties coté perméat : une est utilisée pour la mesure du flux, et l'autre est utilisée pour le rétrolavage de la membrane. Le rétrolavage est réalisé avec de l'eau distillée avec un contrôle de la pression (en passant par un réservoir), la pression maximale de rétrolavage est de 1,2 bar pour éviter le décollement de la peau de la membrane et donc sa détérioration.

Le perméat est pesé avec une balance (Adventurer Ohaus) reliée à un ordinateur qui fait l'acquisition des données avec une fréquence réglable de 0,1 s à quelques minutes. La pression est contrôlée par un transformateur courant – pression (CPT, Rosemount) de précision 0,02 bar (200 Pa) qui est régulé

par l'intermédiaire d'un PID (proportional integrator derivative). La vitesse tangentielle est mesurée avec un débitmètre Endress-Hausser Promag avec une précision de 3 %. La pompe permet de faire varier de façon précise la vitesse de circulation tangentielle du fluide de 0,29 $m.s^{-1}$ (30 $L.h^{-1}$) à 1,28 $m.s^{-1}$ (130 $L.h^{-1}$) correspondant à des nombres de Reynolds de 1952 à 8458. Le réservoir contenant la suspension a un volume de 5,7 L et est alimenté afin de fonctionner à volume constant dans la boucle par un bac d'alimentation de 10 L. Le latex étant entièrement retenu par la membrane, ce mode de fonctionnement permet d'opérer la filtration avec une concentration en latex constante (hors dépôt).

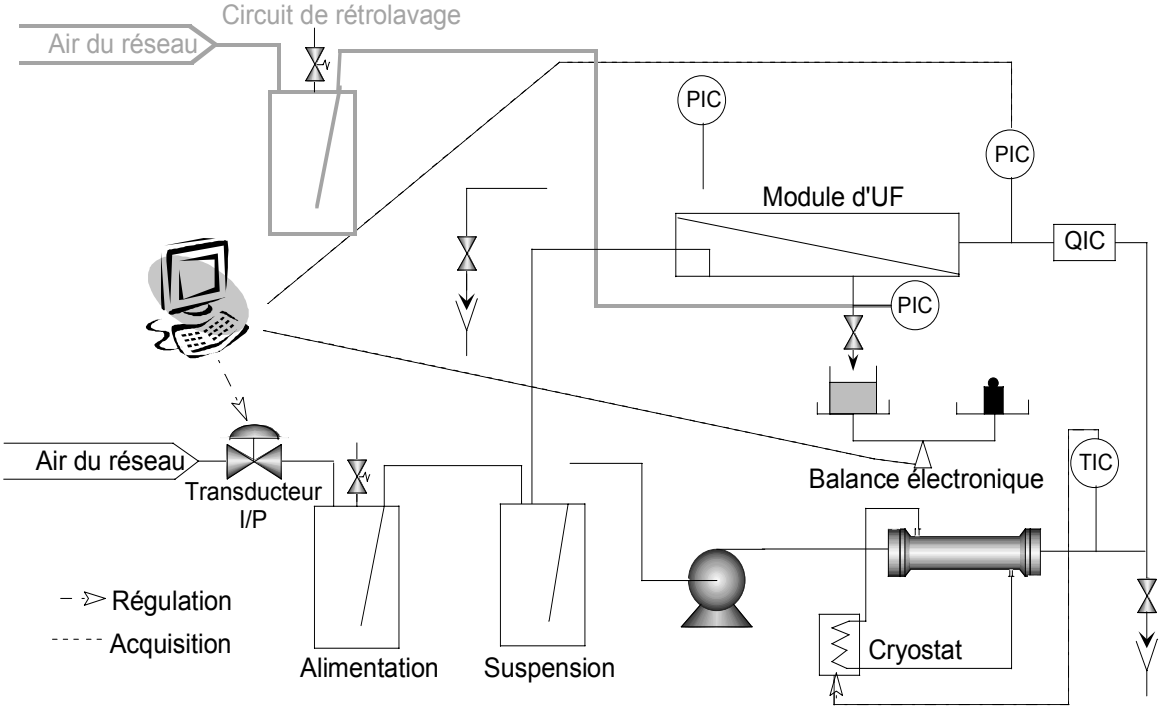


Figure IV-1 : Schéma du montage d'ultrafiltration.

Le contrôle de la température est assuré par un cryostat (HS40, Huber) possédant une sonde interne et une sonde intégrée dans la boucle de filtration, la variation de température dans la boucle est de ±0.5°C à 25°C.

2. Régulation et acquisition

Le logiciel Regflux 1.61 développé par la société Dralam Automatismes (Toulouse, France) permet d'acquérir la masse de perméat au cours du temps et d'imposer des consignes de pression successives en fonction du temps. L'intérêt du logiciel réside dans la possibilité de pouvoir créer des échelons de pression et d'imposer les critères d'arrêt qui permettent le passage d'un échelon à un autre. Les critères peuvent fonctionner selon deux modes : un mode automatique qui détecte la stabilité de flux et un mode manuel dans lequel la durée des séquences est imposée. La précision de la mesure de temps est de 0,1 seconde. Dans le premier cas, l'utilisateur choisit la durée de ses

échelons de pression dont la durée est modulable de 1 à 9999 s. Dans le second cas, c'est le logiciel qui décide de changer d'échelon selon le principe des moyennes de flux. Le flux moyen est calculé sur un certain temps (par ex : 300 s) et un flux dit instantané est calculé sur une période plus courte (par ex 60 s). Lorsque le flux instantané est égal au flux moyen ± x % (avec x imposé), le logiciel considère que le flux stationnaire est atteint, il change alors d'échelon de pression.

Cette méthode de détection automatique pose encore certains problèmes sur des très longues durées de filtration étant donné que des variations dues aux erreurs de la balance peuvent faire changer d'échelon alors que le flux n'est pas encore constant. Le mode de fonctionnement manuel est alors généralement choisi lorsque les filtrations sont longues.

Les données fournies par le logiciel sont la pression, la masse et le temps ainsi que des débits de perméation moyens et instantanés en $g.s^{-1}$. Les flux sont recalculés à partir de la masse et du temps de filtration puis filtrés pour éviter de prendre en compte les points extrêmes. Il arrive en effet que des variations de flux instantanés importantes apparaissent lorsque la mesure est prise avant ou après la chute d'une goutte surtout lorsque les flux sont faibles.

3. Apport des retours de pression

Comme il a été vu précédemment beaucoup de méthodes de mesure de flux critique ont déjà été publiées. Que ce soit à pression ou à flux constant, ces méthodes posent le problème de connaître précisément la réversibilité du colmatage à l'origine du flux critique. Les méthodes basées sur des échelons croissants de pression permettent de connaître l'évolution du flux en fonction de la pression mais, lorsqu'une baisse de flux apparaît par rapport au flux à l'eau sur un échelon, il n'est pas possible de savoir si la baisse est due à la couche de polarisation ou à un dépôt. Rappelons que le flux critique est défini comme la valeur de flux au delà de laquelle un colmatage irréversible apparaît. Le terme « colmatage irréversible » est défini ici comme un colmatage qui perdure lorsque la pression du système diminue et qui nécessite donc un rétrolavage ou un nettoyage chimique. Donc, connaître précisément la part de diminution de flux liée à la pression osmotique et celle liée au colmatage est essentiel pour mesurer de façon rigoureuse le flux critique.

Les diminutions observées de flux par rapport au flux à l'eau, dues à la couche de polarisation et au colmatage réversible (dans ce cas éventuellement lié à une érosion du dépôt présentant une certaine cinétique) seront appelées colmatage réversible. Une perte de flux liée à l'apparition d'un dépôt irréversible sera dite « colmatage irréversible ».

Bien connaître la pression de la transition entre colmatage réversible et irréversible, soit, le flux critique, est important car cela permet de définir deux zones de fonctionnement distinctes dans un procédé : une où les lavages de la membrane sont limités et une où les nettoyages et rétrolavages doivent être plus fréquents.

La méthode développée durant cette thèse a consisté à mesurer des flux de perméation (à l'état stationnaire) en fonction de la pression transmembranaire par palier successif. Le principe est

d'alterner des échelons de pression avec des variations de pression positives puis négatives comme présenté sur la Figure IV-2. En comparant le flux à l'état stationnaire sur les échelons 1 et 4, il est possible de savoir si une limitation de flux qui apparaît sur le palier 3 est due à un phénomène de colmatage réversible ou irréversible. En effet, considérons une baisse de flux sur l'échelon 3, avec une méthode de détermination de flux critique classique, il n'est pas possible de savoir si cette diminution est due à un colmatage réversible ou à un dépôt. En diminuant la pression sur l'échelon suivant (4), on mesure si le flux a la même valeur qu'a l'échelon 1. Si c'est le cas, la diminution est due à un dépôt réversible. Si le flux est moins important qu'au 1er échelon, alors la perte de flux est imputée à l'apparition d'un dépôt irréversible en un point donné de la membrane. Localement, le flux critique a donc été dépassé à l'échelon 3.

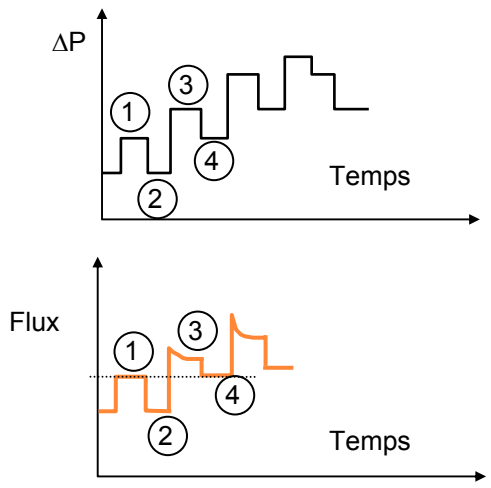


Figure IV-2 : Présentation schématique du principe des échelons de pression

Cette technique permet donc de connaître la part de limitation de flux due à une accumulation de matière réversible ou irréversible

B. Matériel & Méthodes

1. Matériel d'analyse

Différents types d'analyse sont effectués sur les échantillons avant et après la filtration. Le turbidimètre Hach (modèle Ratio/XR) permet avec une droite d'étalonnage de connaître la concentration de la boucle en début et en fin d'expérience. La masse déposée sur la membrane durant la filtration est déduite par un bilan de matière. Le pH-mètre (CG 832, Schott Geräte) et le conductimètre (LF 537, WTW, avec une sonde Tetracon 96) permettent de vérifier l'évolution du pH et de la conductivité entre le début et la fin de filtration.

2. Méthode

La boucle de filtration est tout d'abord rincée à l'eau distillée avant toute manipulation. Elle est ensuite remplie d'une solution d'eau distillée et de sel puis thermostatée à 25°C. L'air de la boucle est évacué et la vitesse de circulation qui sera utilisée pour faire la filtration de latex est réglée. Lorsque la température de la solution du circuit est à 25°C, le flux à l'eau est effectué avec une rampe de 10 échelons de 500 secondes de 0,2 à 2 bar. Cette mesure permet de connaître la perméabilité à l'eau de la membrane avant chaque filtration. Ensuite la vanne du perméat est fermée et la solution mère de latex est introduite dans le circuit ; l'agitation se fait par la pompe de circulation. La durée de cette

agitation est de 15 ± 5 minutes. L'air présent dans la boucle est à nouveau évacué, un échantillon de solution est prélevé et le logiciel d'acquisition–contrôle est lancé. Quel que soit le mode de fonctionnement (automatique ou manuel), la durée de chaque palier est adaptée au temps de stabilisation du système. Par conséquent, lorsque aucune diminution de flux au cours du temps n'est observée, un échelon dure environ 1000 s. Lorsqu'un colmatage apparaît, la durée des échelons augmente jusqu'à ce que le flux devienne stationnaire (ce qui peut prendre quelques heures). Durant la filtration, la balance ayant une capacité maximum de 3,1 kg, le bêcher de perméat doit être régulièrement vidé, et le réservoir d'alimentation d'une capacité de 10 L rempli. En fin de manipulation un échantillon de perméat et de retentât sont prélevés.

Un rinçage à l'eau du réseau est fait immédiatement après la manipulation et est suivi d'un rétrolavage à 1 bar avec de l'eau distillée.

Après l'expérience, et selon l'état de colmatage de la membrane, un lavage chimique est fait selon une procédure inspirée de celles utilisées en industrie :

Déroulement des séquences	Produit utilisé	Conc.	Temp. (°C)	Durée (min)	PTM (bar)	Recyclage	Rejet égout
Rinçage puis vidange	Eau		15-50		-		X
Lavage basique	NaOH HClO	20 $g.L^{-1}$ 300ppm	80-85	60	2	X	
Rinçage jusqu'à neutralité	Eau		15-50		2		X
Lavage acide	HNO_3	5ml/L à 0,1 M	55-60	60	2	X	
Rinçage jusqu'à neutralité	eau		15-25		2		X

Tableau 4 : Procédure de nettoyage chimique utilisée.

Maintenant que le matériel et les procédures ont été présentés, une filtration complète et l'analyse des résultats obtenus vont être présentées.

C. Exploitation et analyse d'une filtration

Lors des expériences de filtration, deux flux de perméation sont à considérer : celui relatif à la filtration d'eau appelé « flux à l'eau » et celui relatif à la filtration d'une suspension aqueuse de latex. Le flux de perméation se référera à défaut à ce dernier.

1. Flux en fonction du temps

Une fois les données traitées, il est possible de tracer un graphique du flux de perméation et de la pression en fonction du temps. Ce type de graphique renseigne rapidement sur le déroulement de la filtration. On constate sur la Figure IV-3 que la filtration commence par des échelons de pression dont la durée est constante (1000 s) puis se poursuit par des échelons dont la durée augmente avec l'augmentation de la pression.

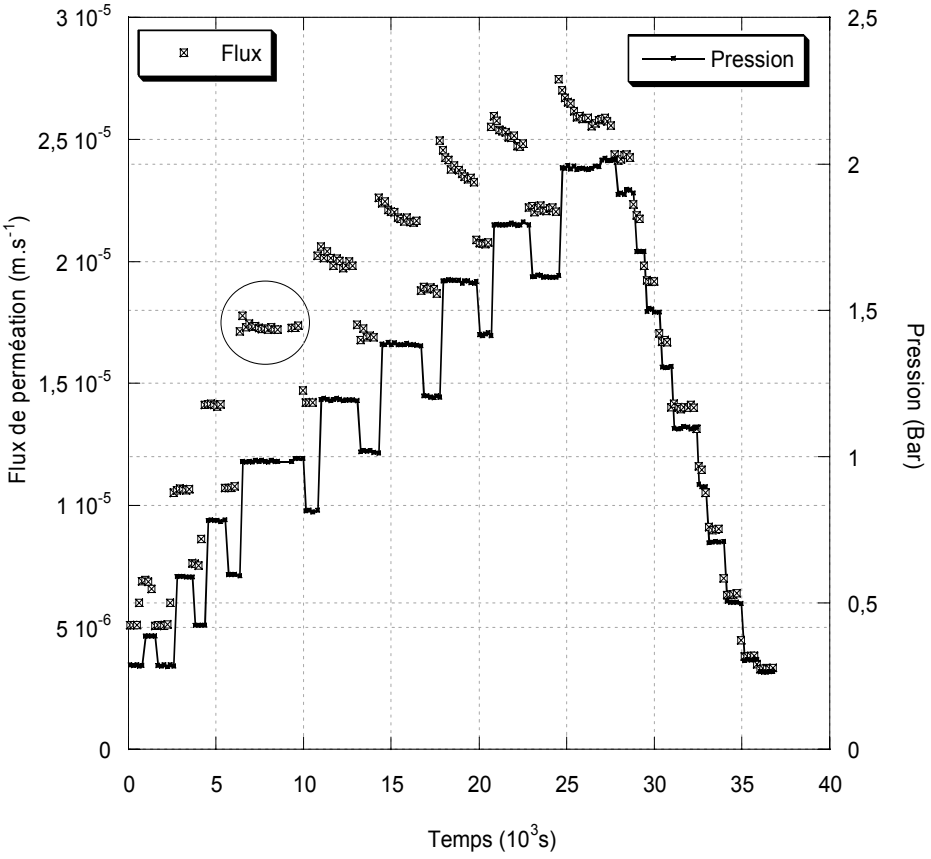


Figure IV-3 : Flux et pression en fonction du temps pour une concentration de latex de 0,7 g.L^{-1}, sans sel ajouté, à une vitesse de balayage tangentielle de 0,98 m.s^{-1}.

Pour les flux en dessous de la zone entourée, on constate que le flux de perméation reste stable. Par contre, une variation sensible du flux de perméation est observée dans cette zone. Du fait d'une diminution du flux de perméation, le logiciel fait un échelon qui dure le temps de la stabilisation du flux. Cette stabilisation du flux est due à l'établissement de la couche de polarisation et/ou à la croissance du dépôt en épaisseur et sur la longueur de la membrane comme il sera détaillé et modélisé au chapitre V. Les retours de pression suivant un échelon montant sont d'une durée moindre du fait de la réponse rapide du système (i.e. l'état d'équilibre est rapidement atteint) et ont souvent une pression légèrement supérieure à l'échelon n-2 (effet de la régulation). Avec l'augmentation de la pression, la

diminution de flux est plus importante et le régime met plus de temps à s'établir car la déstabilisation du système est plus importante. Les échelons de pression descendants en fin de manipulation permettent de voir l'érosion et la cohésion du dépôt à la membrane lors d'une diminution de pression importante.

La représentation du flux instantané en fonction de la pression et en fonction du temps est intéressante pour visualiser de façon globale l'expérience, et pour vérifier si l'état stationnaire a bien été atteint pour chaque échelon de pression. Par contre, la présentation des données de flux et de la pression en fonction du temps ne permet pas de comparer des résultats entre les différentes filtrations. Le flux de perméation à l'état stationnaire est calculé en faisant la moyenne des valeurs sur les 5 dernières minutes de chaque échelon. Il est ainsi possible de passer à une représentation graphique du flux stabilisé en fonction de la pression qui ne fait plus intervenir le temps.

2. Flux en fonction de la pression

Présenter les données en terme de flux stationnaire en fonction de la pression permet de mieux visualiser l'écart du flux de perméation de la suspension de latex par rapport au flux à l'eau.

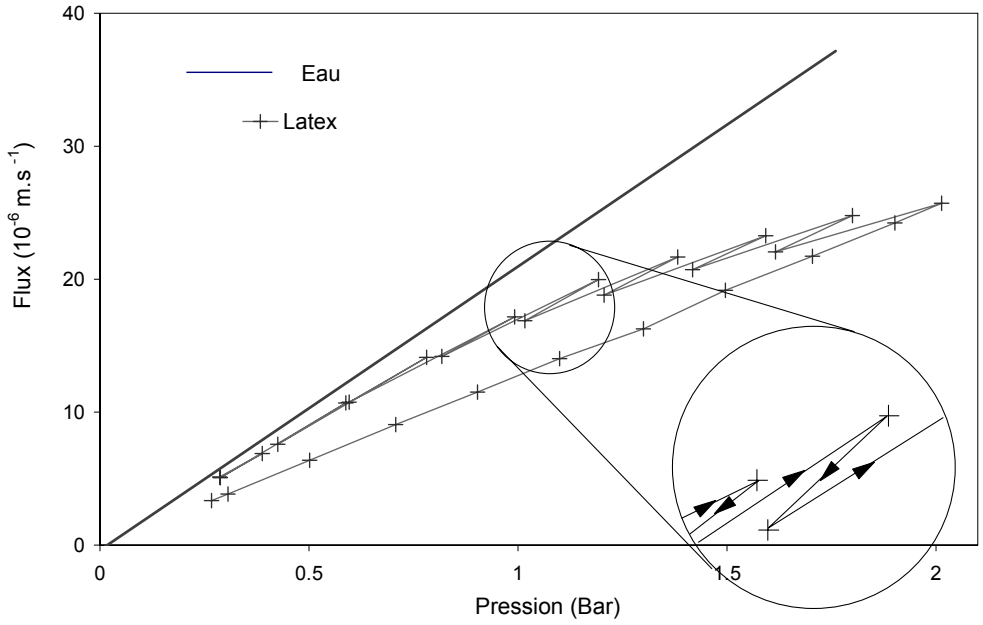


Figure IV-4 : Représentation du flux en fonction de la pression pour le flux à l'eau (droite pleine) et le flux de la suspension de latex (croix) à une concentration de 0,7 g.L^{-1}, sans sel ajouté et à une vitesse de balayage tangentielle de 0,98 m.s^{-1}.

La Figure IV-4 montre la variation du flux à l'eau qui est croissante et linéaire avec l'augmentation de la pression (permettant de déduire la perméabilité de la membrane), et celle du flux de perméation. Ce dernier flux est linéaire dans une première zone (jusqu'à environ 0,8 bar) et commence à s'en écarter. Une zone correspondant à un échelon de pression pour lequel il apparaît un colmatage a été agrandie

et va être présentée afin de mieux la visualiser. On constate parfois un léger décalage lors du retour de pression qui peut être sensiblement supérieur à l'échelon précédent, cela est dû à la difficulté du régulateur à imposer précisément la valeur de la consigne. La pression augmente et entraîne une augmentation de flux, une fois que le flux est stationnaire, le système change d'échelon de pression.
Le type de représentation du flux en fonction de la pression permet de visualiser de façon compacte la filtration et de voir les écarts avec le flux à l'eau mais permet difficilement de mesurer exactement la valeur du flux critique. D'autre part, lorsque la perméabilité change, la comparaison de ce type de représentation n'est pas aisée d'une expérience à une autre. Une représentation plus pratique présentée dans le prochain paragraphe consiste à représenter le ratio de la résistance de colmatage sur la résistance de la membrane en fonction du flux de perméation.

3. Résistance de colmatage

La représentation de Rc/Rm permet de s'affranchir des différences de perméabilité qui existent entre les différentes filtrations car elles sont intégrées dans le ratio de la résistance de colmatage sur celle de la membrane. Ces représentations vont permettre de mieux visualiser la zone d'apparition du flux critique, par contre, elles ne sont pas aussi lisibles que les représentations précédentes.
Le ratio résistance de colmatage sur la résistance de la membrane est calculé dans un premier temps en considérant le colmatage dans son ensemble dans un terme de résistance

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(Rm + Rc)} \qquad \text{[IV.1]}$$

où Rc est la résistance totale de colmatage qui peut, à ce stade de l'étude à la fois représenter la pression osmotique et la résistance de dépôt.
Le ratio Rc/Rm peut être présenté en fonction du flux à l'eau (i.e. : à la pression appliquée), Figure IV-5, ou en fonction du flux de perméation relatif à la filtration de latex à l'état stationnaire obtenu pour une pression donnée, Figure IV-6.
La Figure IV-5 représente la résistance de colmatage sur la résistance de la membrane en fonction du flux de perméation à l'eau et de la pression appliquée. Cette représentation a l'avantage d'être proportionnelle à la pression appliquée et donne des informations intéressantes pour avoir une idée des flux à l'eau et pressions pour lesquels le colmatage apparaît.

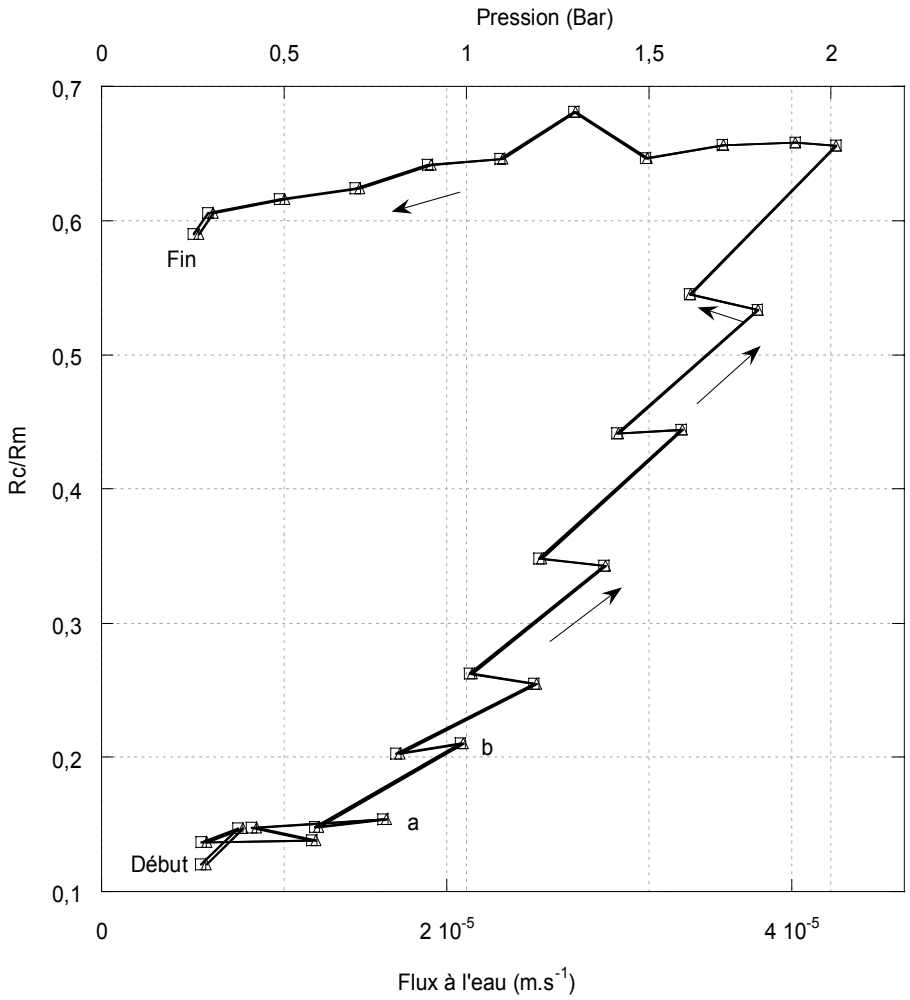


Figure IV-5 : Evolution de la résistance de colmatage sur la résistance de la membrane de la filtration d'une suspension de latex en fonction du flux de perméation à l'eau et de la pression transmembranaire appliquée ; les flèches de la figure représentent le sens chronologique de la filtration.

Cette figure se lit du premier point en bas à gauche (début) puis en suivant le chemin matérialisé par les flèches jusqu'au point final (fin) en haut à gauche de la figure. Dés le début de l'expérience, le rapport de résistances n'est pas nul, ce qui signifie qu'un colmatage initial (ou une contre pression) existe lors de l'introduction du latex. Cette résistance reste constante durant les premiers échelons. On constate une augmentation du ratio R_c/R_m en augmentant le flux jusqu'au point b, cette résistance ne diminue pas lors de la diminution de la pression. Ce palier sera analysé plus finement dans un prochain paragraphe mais il montre le caractère irréversible de la résistance apparue entre a et b.
La dernière représentation de la série est le ratio R_c/R_m en fonction du flux de perméation relatif à la filtration de la suspension de latex qui permet de déterminer le flux.

4. Détermination du flux critique

Sur la Figure IV-6 le ratio Rc/Rm est représenté en fonction du flux de perméation à l'eau (sur l'échelle du haut), et en fonction du flux de perméation mesuré lors de la filtration de la suspension de latex considérée (échelle du bas).

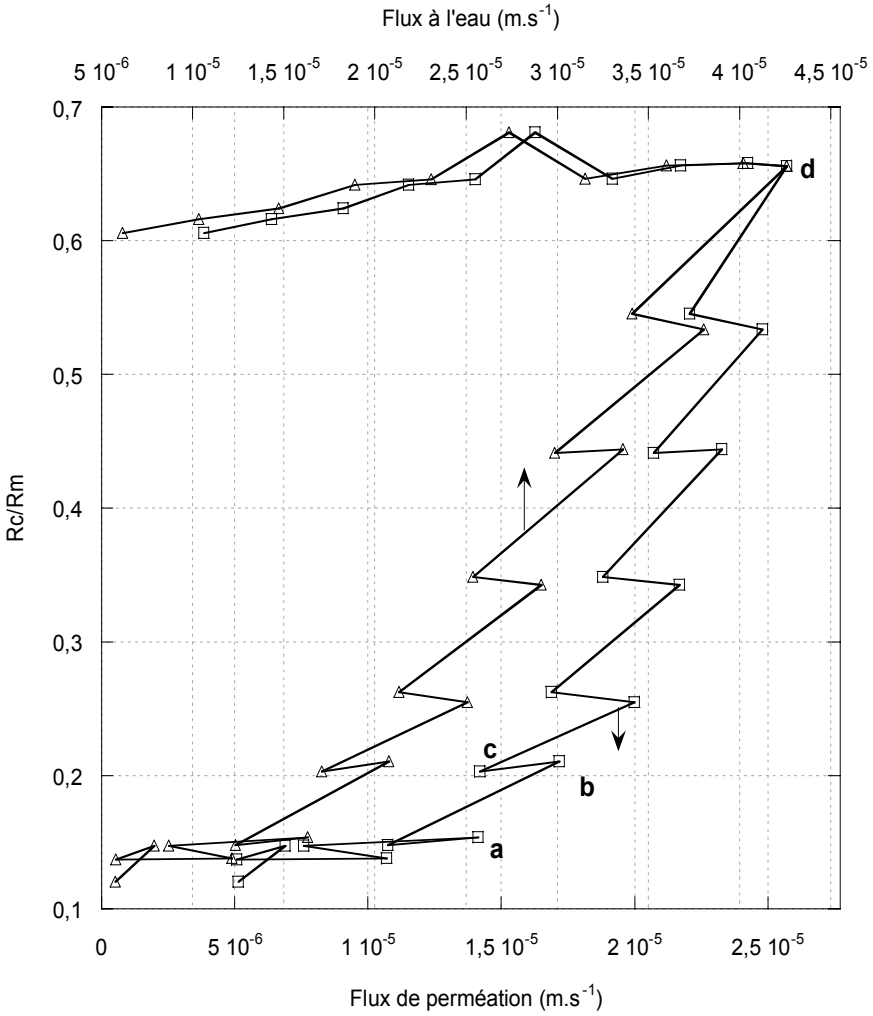
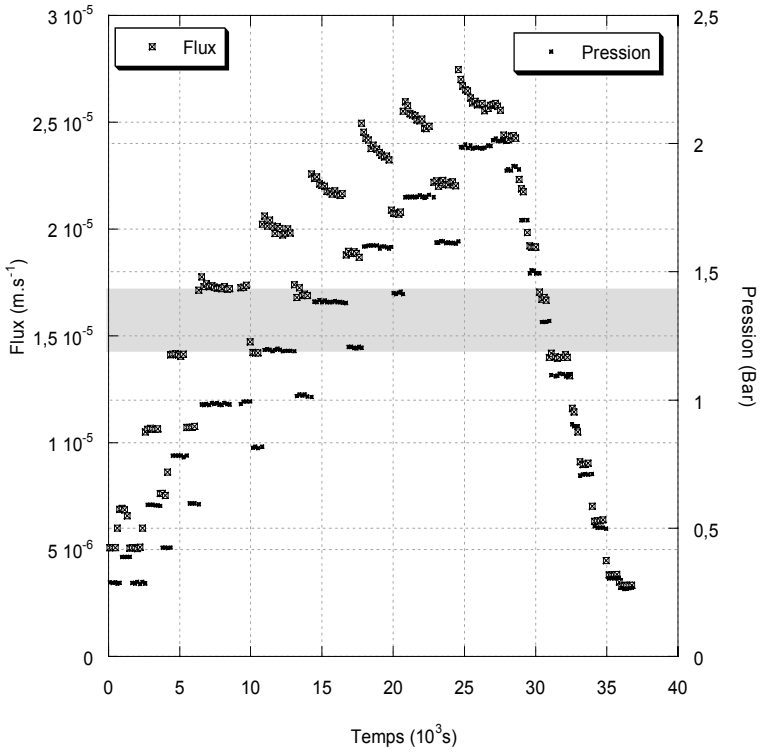


Figure IV-6 : Evolution de la résistance de la membrane sur la résistance de colmatage en fonction du flux de latex pour une suspension de latex à une concentration de 0,7 g.L^{-1}, sans sel ajouté et à une vitesse de balayage tangentielle de 0,98 m.s^{-1}.

Sur cette représentation trois zones distinctes apparaissent. Dans la première (pour des flux de perméation inférieurs à 15.10^{-6} m.s^{-1}), le ratio Rc/Rm est stationnaire avec l'augmentation du flux. Cela signifie qu'il n'y a pas de colmatage additionnel dans cette zone. Dans la seconde, entre a et d (où un changement de pente est observé) la résistance de colmatage augmente avec le flux, et on distingue de façon nette les échelons de flux. La dernière zone correspond à la diminution finale de la pression, la résistance ne diminue pas ce qui renseigne sur la cohésion du dépôt à la membrane. La

détermination du flux critique se fait entre la première et la seconde zone, lors de la cassure de pente. Le flux critique est déterminé en fonction des points a, b et c. Une augmentation nette apparaît entre le point a et le point b, c'est entre ces deux points qu'apparaît donc le flux critique. Cependant pour avoir la certitude que cette résistance est irréversible (voir définition du flux critique 2) il est nécessaire de regarder si cette résistance est toujours présente lors d'une diminution de flux au point c. On constate que la résistance reste la même ce qui montre le caractère irréversible de ce colmatage. On considère donc que le flux critique est atteint pour un flux de perméation compris entre les points a et b c'est-à-dire entre 14 et 17.10^{-6} $m.s^{-1}$. Un récapitulatif de tous les types de représentations va être présenté avec la zone d'apparition de flux critique grisée pour visualiser l'intérêt de la dernière représentation (Figure IV-7).



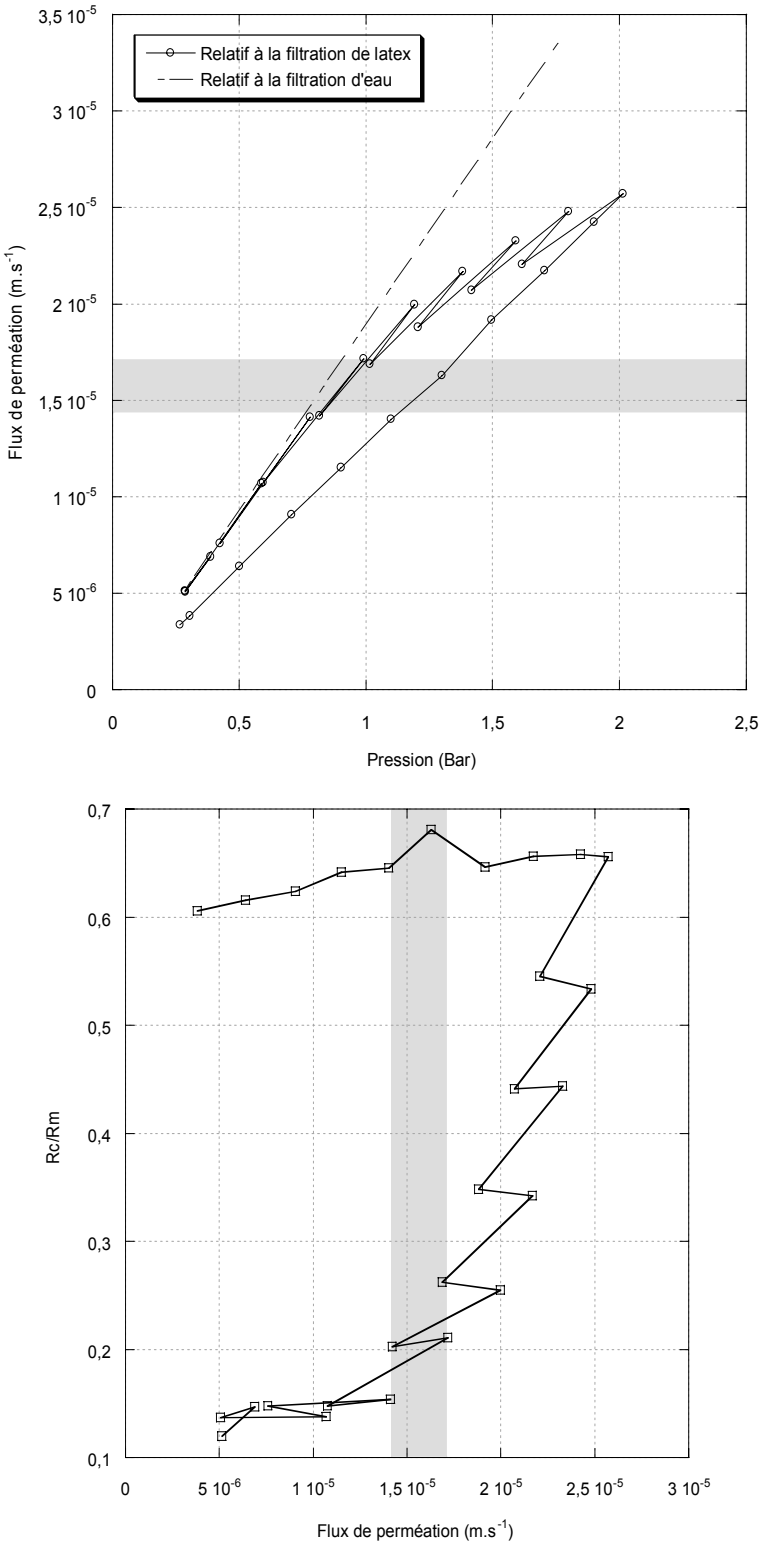


Figure IV-7 : Différentes façons de présenter une expérience de filtration avec la représentation de la zone ou apparaît le flux critique en grisée.

Maintenant que la méthode de détermination du flux critique a été présentée, intéressons-nous à la quantification du degré de réversibilité du colmatage qui est l'intérêt majeur et l'innovation de cette méthode.

5. Résistances réversibles, irréversibles et pression osmotique

L'intérêt de la procédure de filtration, mentionnée précédemment, est de mettre en évidence la réversibilité d'une résistance qui apparaît lors de la filtration. Sur la Figure IV-8-a sont représentés des échelons de pressions auxquels est associée l'évolution du flux en fonction de la pression (Figure IV-8-b) pour les mêmes échelons. Lorsqu'une diminution de flux est observée à l'échelon 3, le retour à l'échelon 4 se fait sur le segment C-D, si le retour se fait sur le point C, le colmatage est entièrement réversible, et si il se fait sur le point D, il est totalement irréversible ; entre les deux points, il est possible de déduire le degré d'irréversibilité du colmatage et la résistance irréversible de colmatage sur la membrane.

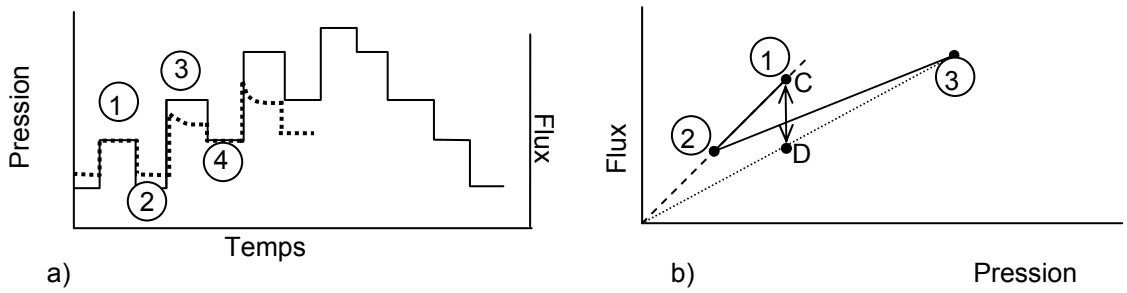


Figure IV-8 : a) Pression et flux en fonction du temps et b) Flux en fonction de la pression correspondante ; le retour de pression correspondant à l'échelon 4 est compris dans le segment C-D.

a) Analyse en terme de résistance réversible et irréversible

La loi de Darcy sera utilisée dans un premier temps de la façon suivante :

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_{irréversible} + R_{réversible})} \qquad [IV.2]$$

La résistance irréversible R_i ne pose pas de problème dans sa définition, elle définit la résistance qui ne change pas lors d'une diminution de pression. Par opposition, la résistance réversible R_r est la part de résistance qui diminue lors d'une diminution de pression. Cette diminution de résistance peut être due à différents phénomènes, le principal est lié à la diminution de la matière accumulée proche de la membrane donc de la diminution de la pression osmotique au niveau de l'interface. Un autre phénomène pourrait être l'érosion du dépôt due à la contrainte de cisaillement pariétale importante. Cependant, l'érosion du dépôt est un phénomène avec une cinétique relativement lente. Dans notre cas, la rapidité à laquelle se stabilisent les flux lors d'un retour de pression laisse penser (Figure IV-3)

à l'absence d'érosion dans ces conditions de fonctionnement. Sur la Figure IV-9 est représenté le flux en fonction de la pression et le ratio Rc/Rm en fonction du flux pour les trois mêmes échelons. Le passage de l'échelon 2 à 3 entraîne une augmentation de la résistance, et le retour au point 4 (situé sur le segment C – D) permet d'analyser la réversibilité de cette résistance.

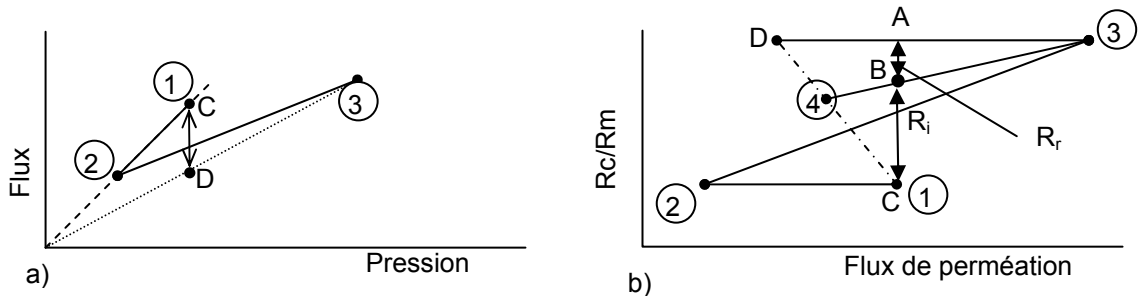


Figure IV-9 : a) Flux en fonction de la pression et b) Rc/Rm en fonction du flux de perméation ; le retour 4 est sur le segment C-D.

Pour rappel, si la résistance est totalement irréversible lors de la diminution du flux alors, dans ce cas la valeur du ratio Rc/Rm serait celle du point A ; inversement, si elle est totalement réversible, la valeur de la résistance serait celle du point C (soit le même flux qu'au point 1). La résistance irréversible (Figure IV-9-b) correspond donc à la valeur du segment BC, et celle réversible à la valeur du segment AB :

$$\frac{R_i}{R_m} = \overline{BC} \qquad et \qquad \frac{R_{rev}}{R_m} = \overline{AB} \qquad \text{[IV.3]}$$

Pour calculer la valeur du segment B-C, l'équation de la droite 3-4 est calculée. De l'équation de la droite, la valeur du ratio Rc/Rm au point B est déduite. La valeur du ratio Ri/Rm peut donc être déterminée de la façon suivante :

$$\frac{R_i}{R_m} = \left(\frac{R_c}{R_m}\bigg|_B - \frac{R_c}{R_m}\bigg|_C \right) \qquad \text{[IV.4]}$$

Sur la Figure IV-10 le ratio de la résistance irréversible sur la résistance de colmatage est représenté ainsi que Rc/Rm en fonction du flux de perméation. L'augmentation franche de la résistance irréversible sur la résistance de la membrane est observée entre le point a et b. Le flux critique apparaît donc dans cette zone où la première résistance de colmatage irréversible apparaît. La Figure IV-10 montre aussi une évolution de résistance qui n'est pas monotone au delà du point a, la première zone est peut être due à la création d'une première couche de particules à la surface de la membrane ou à l'existence de zones sur la membrane plus sensibles au colmatage et la seconde zone correspond a priori au développement du gâteau à proprement dit au delà d'un flux de 20.10^{-6} m.s^{-1}.

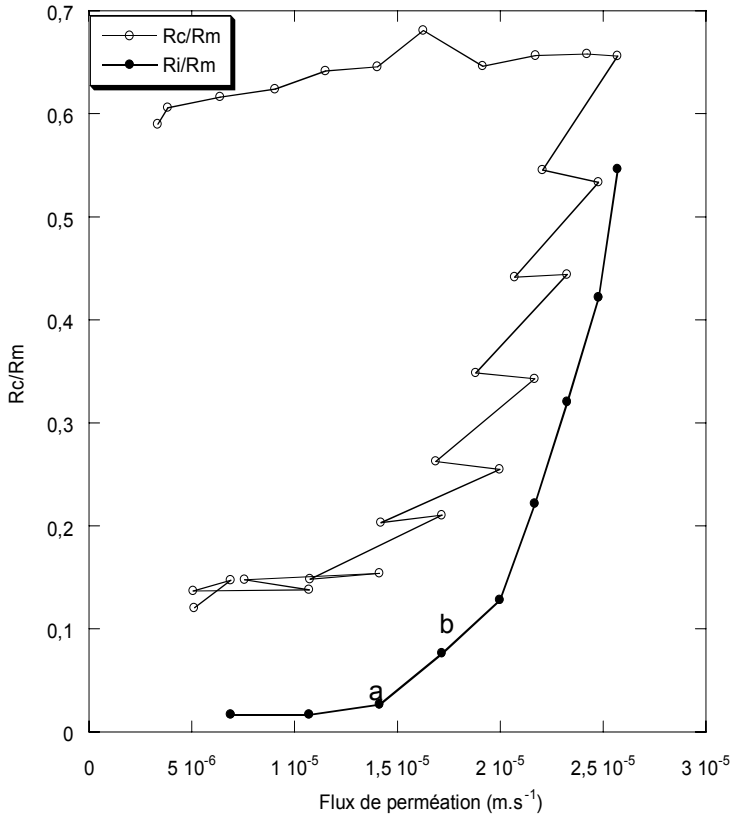


Figure IV-10 : Evolution Rc/Rm et de la résistance irréversible sur la résistance de la membrane en fonction du flux de perméation de latex à une concentration de 0,7 g.L^{-1}, sans sel ajouté et à une vitesse de balayage tangentielle de 0,98 m.s^{-1}.

Une fois la résistance irréversible calculée (et R_m déterminée par le flux à l'eau effectué avant la filtration de la suspension de latex), il est possible de déduire la résistance réversible de la façon suivante à l'échelon n+1 en ajoutant le calcul de la résistance irréversible effectué au précédent :

$$\left(\frac{R_{rev}}{R_m}\right)_{n+1} = \left(\frac{R_{rev}}{R_m}\right)_n + \left(\frac{R_c - R_i}{R_m}\right)_{n+1} \qquad [IV.5]$$

La Figure IV-11 montre que la résistance réversible n'évolue pas, elle est quasi constante durant toute la filtration.

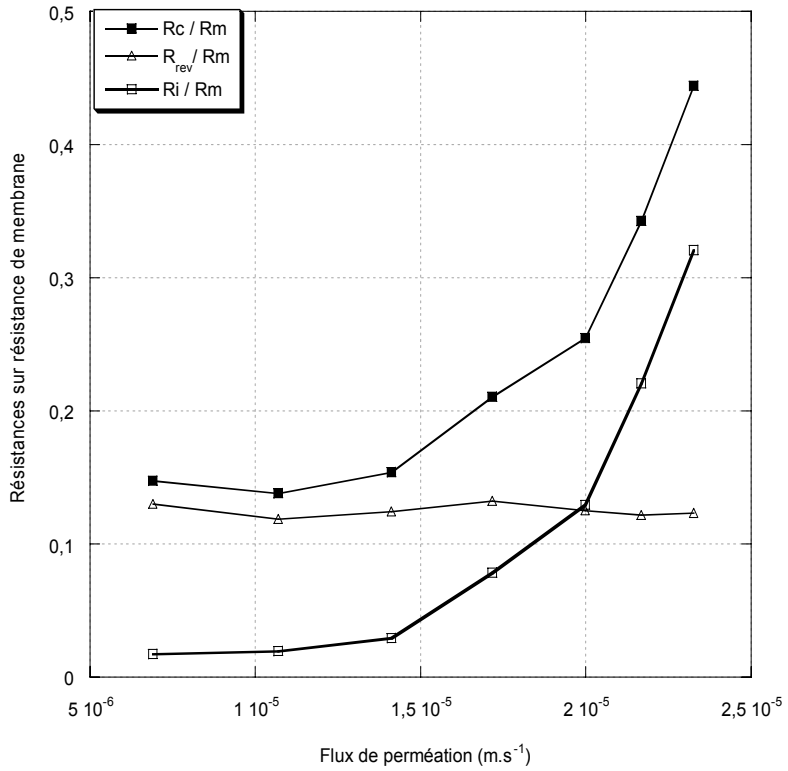


Figure IV-11 : Rc/Rm, Résistance réversible et résistance irréversible en fonction du flux de perméation.

Une fois que les résistances de colmatage réversible et irréversible ont été identifiées, il est intéressant d'étudier une des hypothèses qui attribue la résistance réversible à la pression osmotique. Rappelons que la résistance réversible peut être soit due à un dépôt qui s'érode soit à la pression osmotique correspondant à l'établissement de la couche de polarisation. Etant donné que les vitesses de circulation tangentielle ne sont pas trop élevées, on considère que le phénomène d'érosion ne peut pas avoir lieu. D'autre part, étant donné que la cinétique de diminution de la résistance est rapide l'hypothèse de la pression osmotique est privilégiée.

b) Analyse en terme de pression osmotique

Dans cette partie, maintenant que la résistance irréversible a été calculée, il est possible de décorréler la part de pression osmotique et de résistance irréversible en utilisant la loi de Darcy modifiée écrite de la façon suivante :

$$J = \frac{\Delta P - \Delta \pi}{\mu(R_m + R_c)} = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_i + R_{rev})} \qquad [IV.6]$$

D'où

$$\Delta \pi = \Delta P \left(1 - \frac{(R_m + R_i)}{(R_m + R_i + R_{rev})} \right) \qquad [IV.7]$$

Cette fois la résistance de colmatage total sera scindée en un terme de résistance irréversible et un terme de pression osmotique.

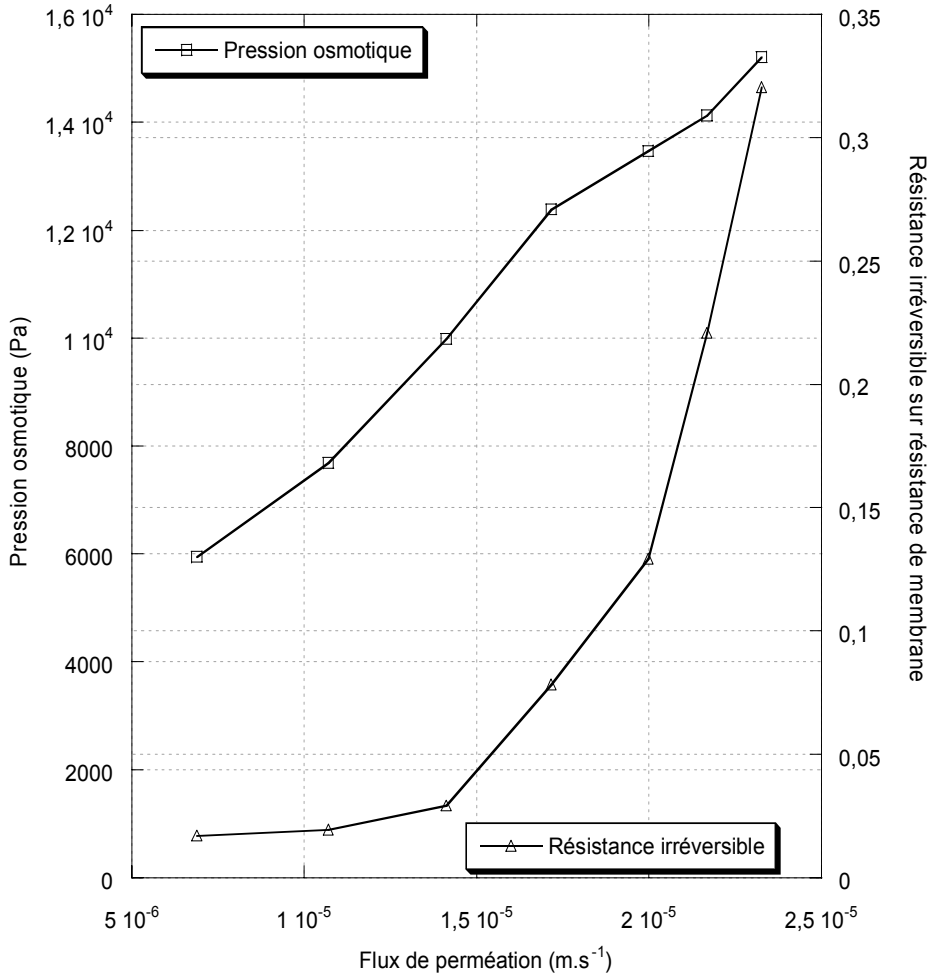


Figure IV-12 : Représentation de la résistance irréversible sur la résistance de la membrane et la pression osmotique en fonction du flux relatif à la filtration de la suspension de latex à une concentration de 0,7 g.L^{-1}, sans sel ajouté et à une vitesse de balayage tangentielle de 0,98 m.s^{-1}.

En traitant les données de cette façon il est visible sur la Figure IV-12 que la pression osmotique a une valeur initiale non nulle et croit avec l'augmentation du flux de perméation. La pression osmotique commence à augmenter alors que la résistance de colmatage reste négligeable jusqu'à 15.10^{-6} m.s^{-1}. Au delà de cette valeur, en un point de la membrane, la pression osmotique critique est atteinte et la suspension colloïdale passe de l'état liquide à l'état solide faisant ainsi apparaître une résistance de colmatage. Le flux critique est donc dépassé au delà d'un flux de perméation de 15.10^{-6} m.s^{-1}, le colmatage devient alors irréversible. La valeur maximale atteinte dans cette filtration est de l'ordre de 15000 Pa. Ce type de comportement est modélisé dans la suite figure V-13 chapitre V.

La pression osmotique est largement influencée par la taille des particules, donc étudier la granulométrie de particules qui se déposent préférentiellement sur la membrane est important et sera abordé dans le paragraphe suivant.

6. Etude d'une population de particules durant la filtration

La présence d'une distribution de taille des particules a été évoquée dans le chapitre III, il parait intéressant de voir comment se comporte cette population durant une filtration, pour savoir si une partie de la population se dépose préférentiellement ou si toutes les particules de la distribution se déposent. La manière dont les populations de particules créent un dépôt pose différentes problématiques, tout d'abord au niveau de la résistance spécifique du dépôt ; en effet si on considère différents dépôts, de grosses particules, de petites, ou d'un mélange homogène de différentes tailles, ceux-ci n'auront pas la même perméabilité. Ensuite la pression osmotique contribuant à la formation du dépôt ne sera pas la même si la population qui constitue la couche de polarisation est majoritairement formée d'une population de grosses ou de petites particules. Dans les deux cas les effets sur la filtrabilité d'une solution seront importants.

La Figure IV-13 montre une distribution de taille des particules au début et la fin d'une filtration, la masse totale initiale de latex est de 3,2 g et la masse déposée en fin de filtration sur la membrane est de 1,2 g. Cette figure montre que la distribution finale est globalement inchangée, bien que entièrement décalée de quelques nanomètres. Comme un tiers de la masse s'est déposée, il semble possible de conclure que la population n'a dans son ensemble pas changé. Il semble donc que la matière se dépose dans le gâteau sans ségrégation de taille de façon globale, au niveau local, la présence de clusters de particules d'une population de taille donnée est imaginable mais difficilement observable avec des méthodes analytiques classiques.

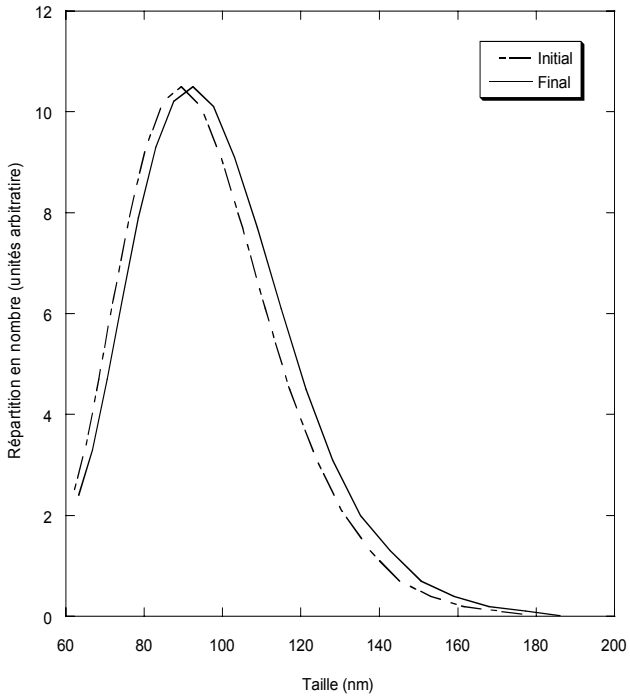


Figure IV-13 : Distribution de la taille des particules en nombre (échelle arbitraire) en fonction de la taille des particules (en nm) avant et après la filtration à 0,59 m.s^{-1} pour une concentration en sel de 10^{-3} M et une concentration en latex de 0,56 g.L^{-1}.

Maintenant qu'une filtration a été entièrement analysée, l'étude de différentes conditions opératoires va être présentée dans l'objectif de mieux connaître l'influence de la pression osmotique en filtration, et de pouvoir les comparer dans un prochain chapitre avec des modèles théoriques.

D. Etude expérimentale des conditions opératoires

Dans cette partie sont présentés les résultats des filtrations effectuées dans différentes conditions opératoires. Les paramètres étudiés sont l'effet du débit de circulation, de la force ionique et de la concentration en latex dans la solution. Les résultats sont présentés majoritairement en terme de résistance de colmatage sur la résistance de la membrane, en pression osmotique et en flux critique en fonction du flux de perméation suivant l'analyse présentée dans le paragraphe précédent.

1. Effet du débit de circulation

Dans ce paragraphe l'étude de l'effet du débit de circulation va être présentée. Différentes vitesses de circulation ont été étudiées, en régime laminaire et turbulent. Classiquement, il est admis que le régime laminaire pour l'écoulement dans un tube se termine autour d'un nombre de Reynolds de 2100 et que le régime turbulent apparaît autour d'un Reynolds de 4000. La zone des Reynolds de 2000 à 4000 correspond à un régime d'intermittence (entre laminaire et turbulent). Par contre, certains

travaux montrent qu'en présence de succion au niveau des parois, l'établissement des régimes laminaires et turbulents ne se fait pas de la même façon. La succion à tendance à stabiliser le régime laminaire. Ainsi, les travaux de Rene et al. 1991[61] montrent que pour des membranes de type Techsep (similaire à celles utilisées dans cette thèse), la transition entre les différents régimes se fait pour des Reynolds compris entre 5000 et 7000 (Figure IV-14) ce qui correspond à des vitesses de circulation de 0,83 $m.s^{-1}$ à 1,16 $m.s^{-1}$.

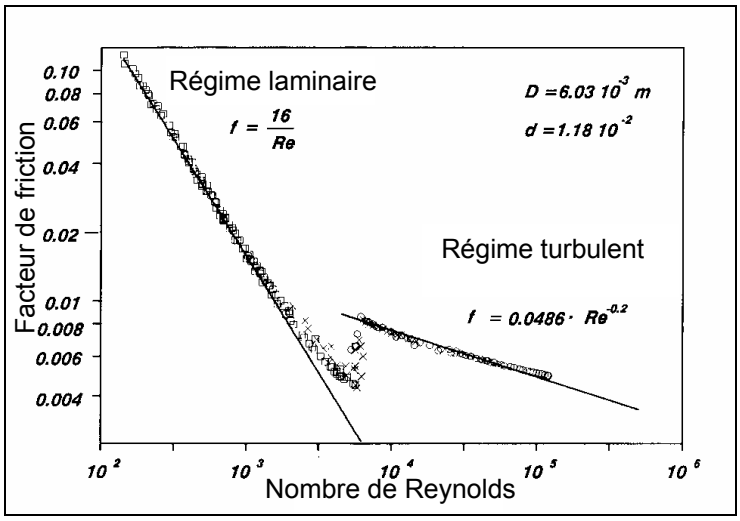


Figure IV-14 : Evolution du facteur de friction en fonction du nombre de Reynolds, Rene et al. 1991[61] pour une membrane M4 Techsep.

Les pertes de charges associées au facteur de friction sont calculées de la façon suivante :

$$\Delta P = \frac{2\rho f v^2 L}{d} \qquad \text{[IV.8]}$$

Avec d le diamètre, L la longueur, v la vitesse de circulation et ρ la masse volumique du fluide.

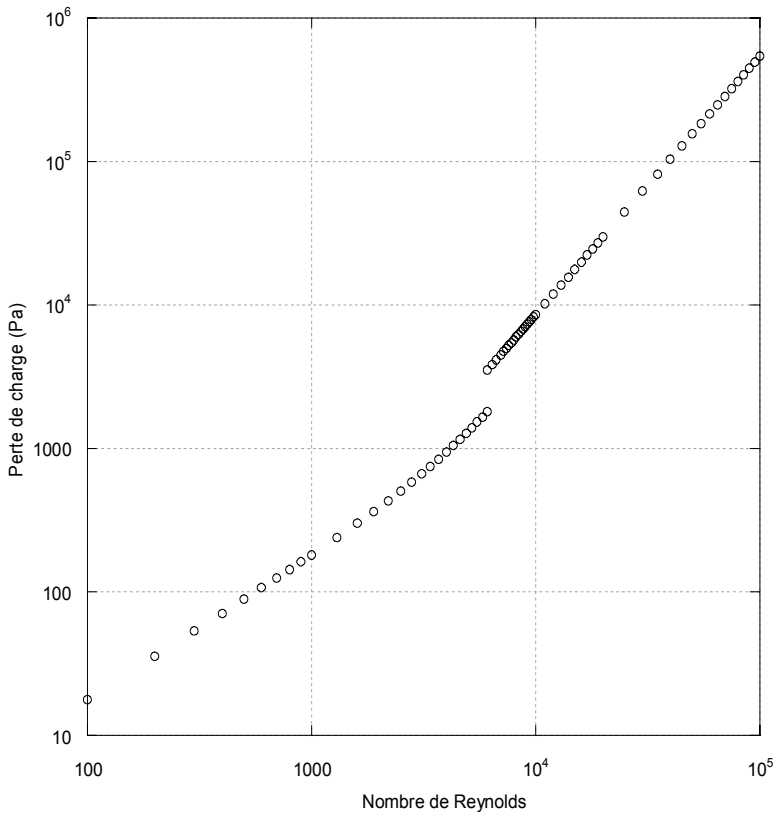


Figure IV-15 : Evolution de la perte de charge en fonction du nombre de Reynolds calculée avec le facteur de friction mesuré expérimentalement par Rene et al. 1991[61].

Dans le cas des vitesses de circulation étudiées, la perte de charge varie de 4.10^{-3} bar à 0,06 bar respectivement pour une vitesse de circulation de 0,3 (Re ~ 1800) et 1,3 $m.s^{-1}$

a) En régime laminaire.

Les résultats sont présentés en ratio R_c/R_m en fonction du flux de perméation. La Figure IV-16 présente l'évolution des résistances de colmatage en fonction de la vitesse de balayage tangentiel. Sur la Figure IV-16 on note que certains artefacts expérimentaux sont présents sur une des filtrations ; la filtration à 10^{-3} M en KCl a une résistance apparemment négative au départ, sûrement due à la température du flux à l'eau qui n'est pas exactement à 25°C.

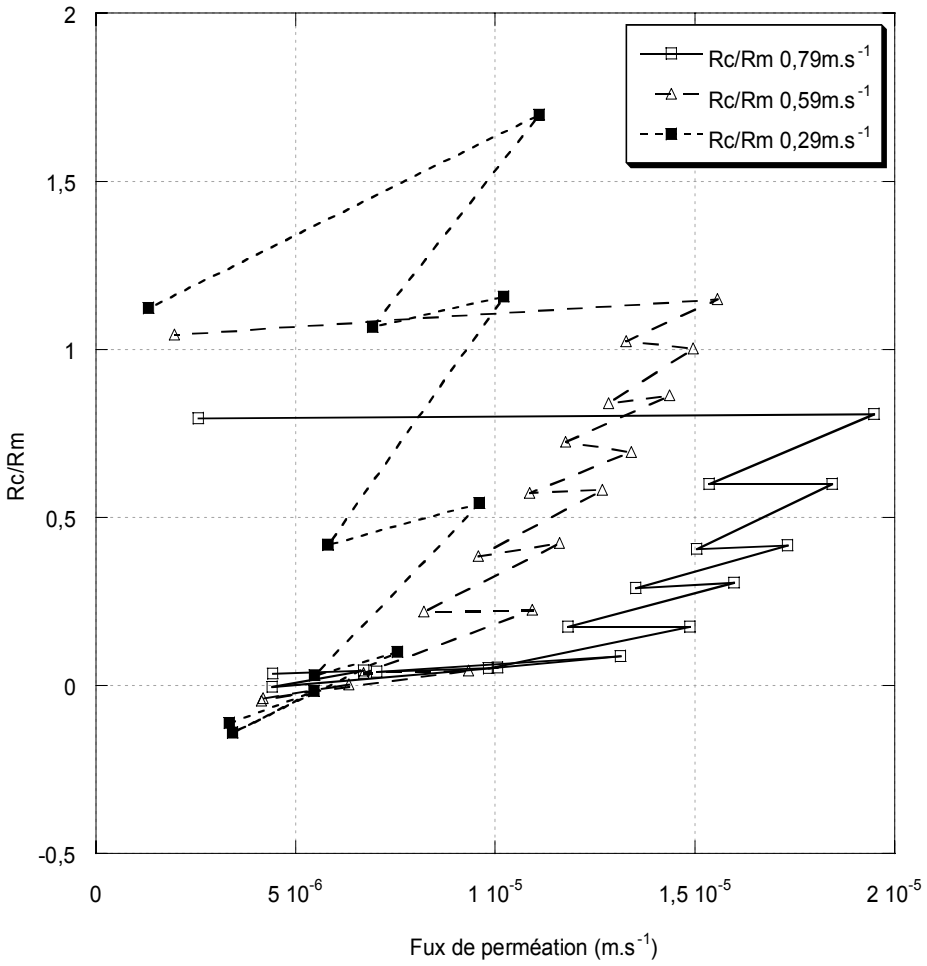


Figure IV-16 : Représentation de la résistance de colmatage sur la résistance de la membrane en fonction du flux de perméation pour une suspension de latex à trois vitesses de circulation différentes, pour une concentration en KCl de 10^{-3} M.

Comme précédemment, la résistance de colmatage augmente avec l'augmentation de la pression transmembranaire. D'autre part, la figure montre que la résistance de colmatage augmente d'autant plus rapidement que la vitesse de circulation décroît.

Vitesse de circulation ($m.s^{-1}$)	0,29	0,59	0,79
Concentration initiale en latex ($g.L^{-1}$)	0,54	0,56	0,56
Concentration finale ($g.L^{-1}$)	0,34	0,35	0,39
Masse déposée (g)	1,2	1,2	1,0
Perméabilité initiale ($m.Pa^{-1}.s^{-1}$)	$1,5.10^{-10}$	$1,7.10^{-10}$	$1,7.10^{-10}$

Tableau 5 : Présentation des données relatives aux expériences avec une concentration en KCl de 10^{-3} M.

La Figure IV-17 représente l'évolution des pressions osmotiques et des résistances irréversibles en fonction du flux de perméation. Celle-ci montre que la pression osmotique commence à augmenter

pour l'expérience qui a la plus faible vitesse de circulation. En augmentant la vitesse, la pression osmotique augmente plus lentement car en augmentant la contrainte de cisaillement, la couche de polarisation diminue et limite l'importance de la pression osmotique à la membrane.

La figure montre aussi que l'augmentation de la pression osmotique en fonction du flux, diminue sensiblement avec l'augmentation de la vitesse de circulation. Bien que les pentes soient sensiblement différentes, la pression osmotique moyenne lors de l'apparition du premier flux critique augmente avec l'augmentation de la vitesse de circulation (entre 0,59 et 0,79). Entre 0,29 et 0,59 $m.s^{-1}$, le constat est moins net lors de l'apparition du flux critique.

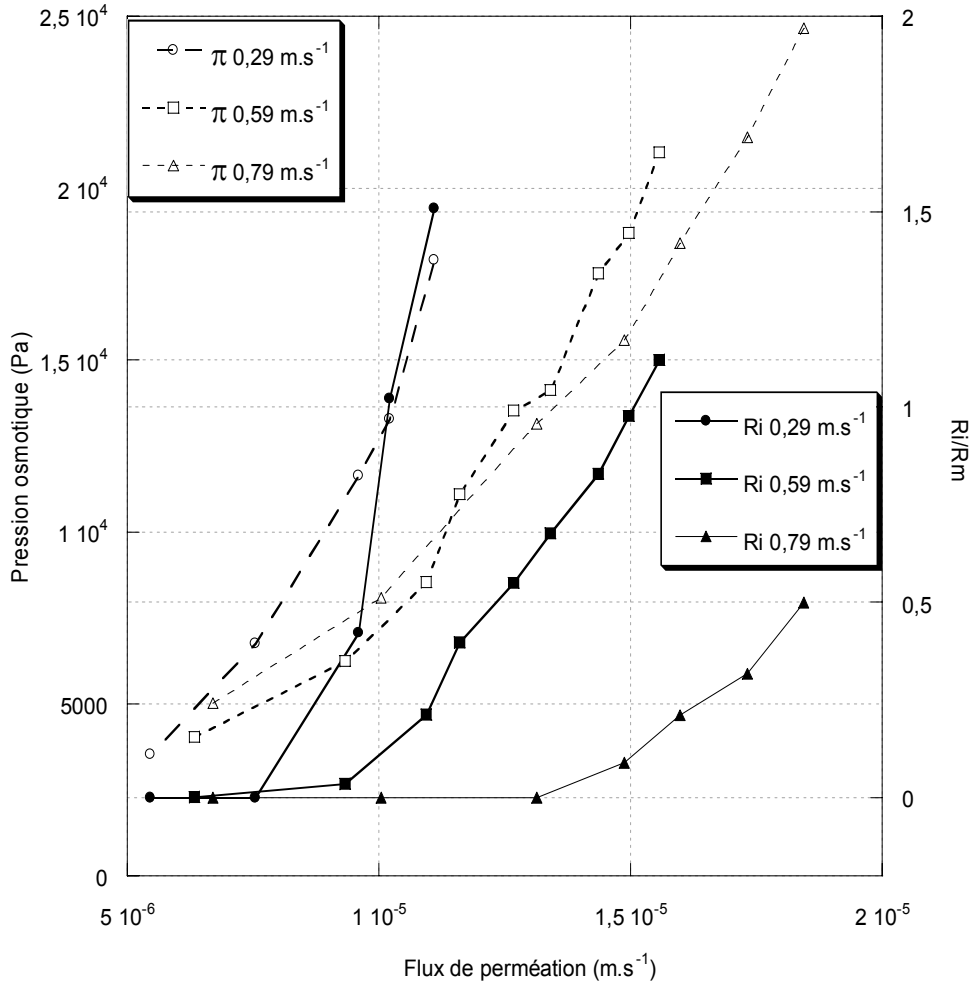


Figure IV-17 : Représentation des courbes de Rc/Rm et de pression osmotique en fonction du flux de perméation pour différentes vitesses de circulation pour une expérience à 10^{-3} M.

Etant donné que les pertes de charges sont faibles dans le module à ces vitesses de circulation, l'explication de l'écart entre l'apparition et l'évolution de la résistance et la pression osmotique peut provenir du fait que comme la vitesse de circulation augmente, le dépôt aura plus de mal à se former

à cause d'une contrainte de cisaillement plus importante ; ces remarques seront discutées plus longuement dans le chapitre modélisation.

b) En régime turbulent.

En régime turbulent la réponse du système de filtration est complètement différente et pose certains problèmes d'analyse étant donné le faible colmatage dû à l'augmentation de la vitesse de circulation. A cette vitesse comme aux vitesses moins importantes, les pertes de charges sont faibles et difficilement appréhendables avec les capteurs installés.

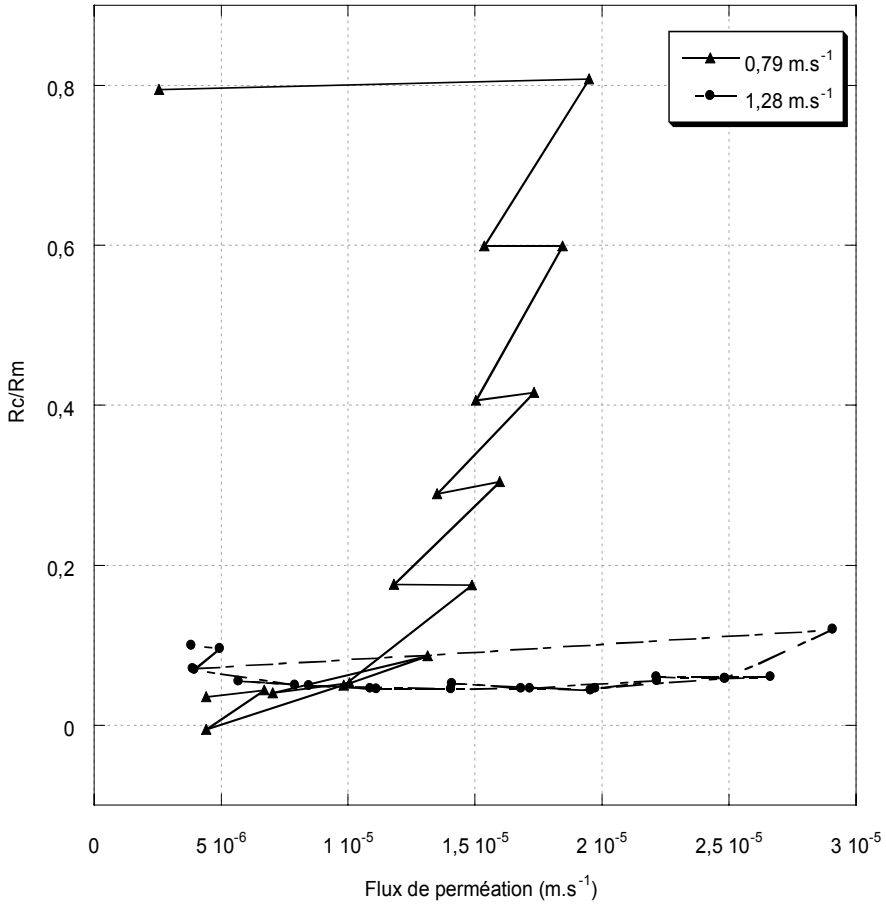


Figure IV-18 : Rc/Rm en fonction du flux de perméation, pour deux régimes hydrodynamiques à 0,79 m.s^{-1} (laminaire) et à 1,28 m.s^{-1} (turbulent) avec une salinité de 10^{-3} M en KCl.

La Figure IV-18 présente l'évolution d'une filtration à 10^{-3} M pour une vitesse de circulation en régime laminaire et une en turbulent. On observe, en régime turbulent, une décroissance du ratio Rc/Rm dans une première zone, ensuite une stabilisation de ce ratio, puis, un point (le dernier) pour lequel le ratio commence à augmenter. Ce type de décroissance sur le début de la courbe a été observé plusieurs fois en régime turbulent et sera rediscuté dans un prochain paragraphe.

Concentration initiale ($g.L^{-1}$)	Concentration finale ($g.L^{-1}$)	Masse déposée	Perméabilité ($m.Pa^{-1}.s^{-1}$)
0,57	0,47	0,47	$1,49.10^{-10}$

Tableau 6 : Paramètres relatifs à l'expérience en régime turbulent à 1,28m.s^{-1} et une concentration en KCl de 10^{-3}M (les données relatives à la filtration à 0,79 m.s^{-1} sont présentées dans le Tableau 5).

Il apparaît que le ratio Rc/Rm à 1,28 m.s^{-1} n'est pas très élevé (inférieur à 0,1) comparé à celui observé à 0,79 m.s^{-1}(environ 0,8 au maximum). La masse déposée est de 0,47 g et de 1 g respectivement à 1,27 et 0,79 m.s^{-1}. Il est observé, après filtration et après nettoyage, que la diminution de perméabilité est importante (~ 30%), alors que Rc = 0,1.Rm en fin de filtration. L'hypothèse faite pour expliquer cette diminution évoquée ici est que la filtration en régime turbulent entraîne un dépôt plus cohésif causé par des instabilités locales, entraînant une structuration du dépôt différente du régime laminaire. Lors du nettoyage chimique il est possible que le dépôt ne parte pas dans un premier temps mais se réorganise et colmate de façon plus importante la membrane. La granulométrie n'a pas été faite sur cet échantillon mais sur une filtration dans des conditions hydrodynamiques similaires ; elle n'a pas montré de différences entre l'état initial et final dans la distribution de la taille des populations.

Sur la Figure IV-18, la valeur du flux critique parait difficile à déterminer, a priori elle se trouve sur le dernier échelon mais comme le ratio Rc/Rm est plus faible qu'au début de la filtration, cette détermination pourrait être abusive, donc le flux critique sera considéré supérieur au dernier flux atteint.

Présentons maintenant les données précédentes en flux critique en fonction de la vitesse de circulation.

c) Flux critique

La Figure IV-19 montre l'augmentation du flux critique avec la vitesse de circulation en laminaire et dans la zone turbulente.

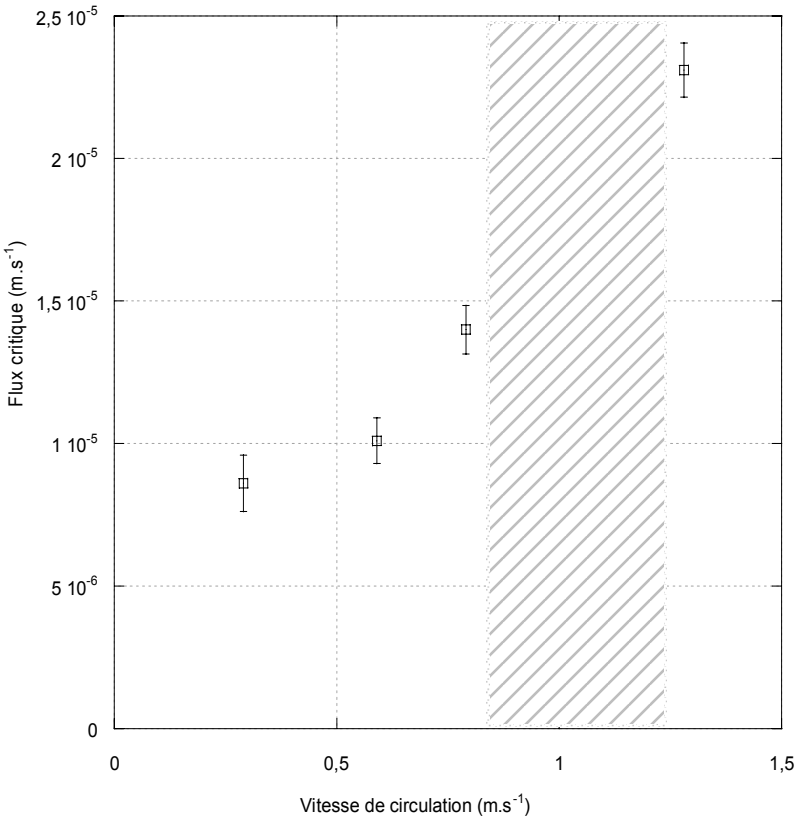


Figure IV-19 : Evolution du flux critique en fonction de la vitesse de circulation pour les filtrations à une concentration en KCl de 10^{-3} M.

L'évolution du flux critique est de l'ordre de 40 % entre 0,29 $m.s^{-1}$ et 0,79 $m.s^{-1}$ dans le régime laminaire, une cassure a lieu lorsque le régime passe en turbulent, avec une très nette augmentation de la zone de flux critique.

L'étude de l'influence de la vitesse de circulation qui est un paramètre étudié dans la littérature, nous a permis de valider la procédure. L'importance de la force ionique sur la pression osmotique a été montrée dans le chapitre précédent, il est intéressant d'étudier l'effet de la déstabilisation du système par l'ajout de KCl et d'étudier le comportement en filtration en fonction de cette déstabilisation. Dans l'annexe III est présenté l'effet de la concentration au sein de la suspension sur le flux critique.

2. Effet de la force ionique

Cette partie va présenter l'influence de la déstabilisation de la suspension sur l'apparition d'un dépôt irréversible sur une membrane. L'étude de cette déstabilisation lors d'une filtration n'a jamais été comparée dans la littérature à des mesures de pressions osmotiques. Les mesures directes de pression osmotique sont traitées dans le chapitre caractérisation de colloïdes et permettent d'effectuer des simulations présentées dans le chapitre modélisation.

a) En régime laminaire

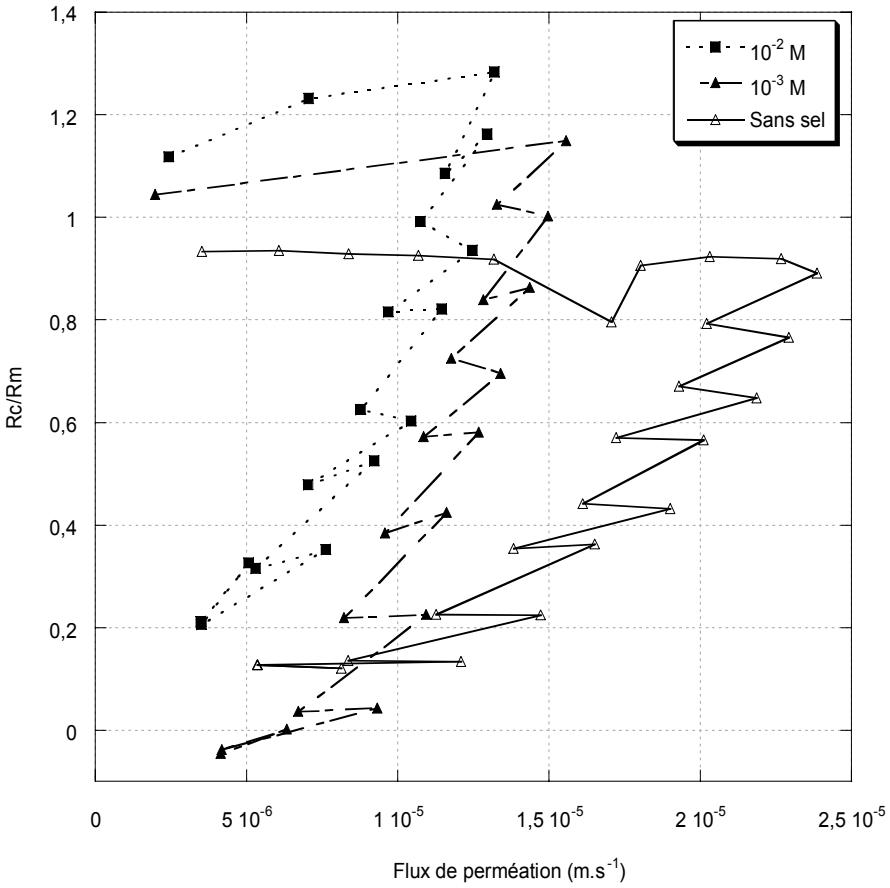


Figure IV-20 : Rc/Rm en fonction du flux de perméation pour des expériences à différentes salinités pour une vitesse de circulation tangentielle de 0,59 m.s^{-1} (régime laminaire).

La Figure IV-20 présente trois filtrations de différentes forces ioniques à une même vitesse de circulation de 0,59 m.s^{-1} en régime laminaire.

Concentration ajoutée en KCl (M)	0	1.10^{-3}	1.10^{-2}
Concentration initiale en latex (g.L^{-1})	0,62	0,56	0,58
Concentration finale (g.L^{-1})	0,41	0,35	0,22
Masse déposée (g)	1,2	1,2	2,1
Perméabilité initiale (m.Pa^{-1}.s^{-1})	$2,25.10^{-10}$	$1,69.10^{-10}$	$1,79.10^{-10}$
Flux critique (m.s^{-1})	$13,0.10^{-6}$	$10,1.10^{-6}$	$8,4.10^{-6}$

Tableau 7 : Présentation des données relatives aux expériences avec une vitesse de circulation de 0,59 m.s^{-1} pour différentes salinités.

La Figure IV-20 montre l'évolution du ratio R_c/R_m pour différentes salinités à une même vitesse de circulation de 0,59 m.s^{-1}, la première résistance à augmenter de façon irréversible est celle de la

solution dont la salinité est la plus élevée (10^{-2} M), ensuite celle de 10^{-3} M puis la solution sans sel ajouté. L'effet de déstabilisation des particules (par l'ajout de sel) entraînant de grandes différences de filtrabilité des suspensions montre l'importance des interactions de surfaces sur le colmatage. La sensibilité du flux critique par rapport à la salinité peut se corréler aux variations de la pression osmotique expérimentales détaillées dans le chapitre précédent : une pression osmotique importante est synonyme d'un flux important. La différence entre les flux critiques est de l'ordre de 40 % entre la solution à 10^{-2} M et celle sans sel ; de l'ordre de 20 % entre 10^{-2} M et 10^{-3} M. Les pentes du ratio Rc/Rm en fonction du flux de perméation sont sensiblement les mêmes entre 10^{-2} M et 10^{-3} M, par contre une grande différence est observée entre 10^{-3} M et la filtration sans KCl ajouté. La Figure IV-21 présente la décorrélation entre pression osmotique et résistance irréversible pour les trois salinités. Présenté de cette façon, il est flagrant que la pente sans sel ajouté est moins importante, et une tendance apparaît entre 10^{-3} M et 10^{-2} M avec une pente plus importante pour 10^{-2} M.

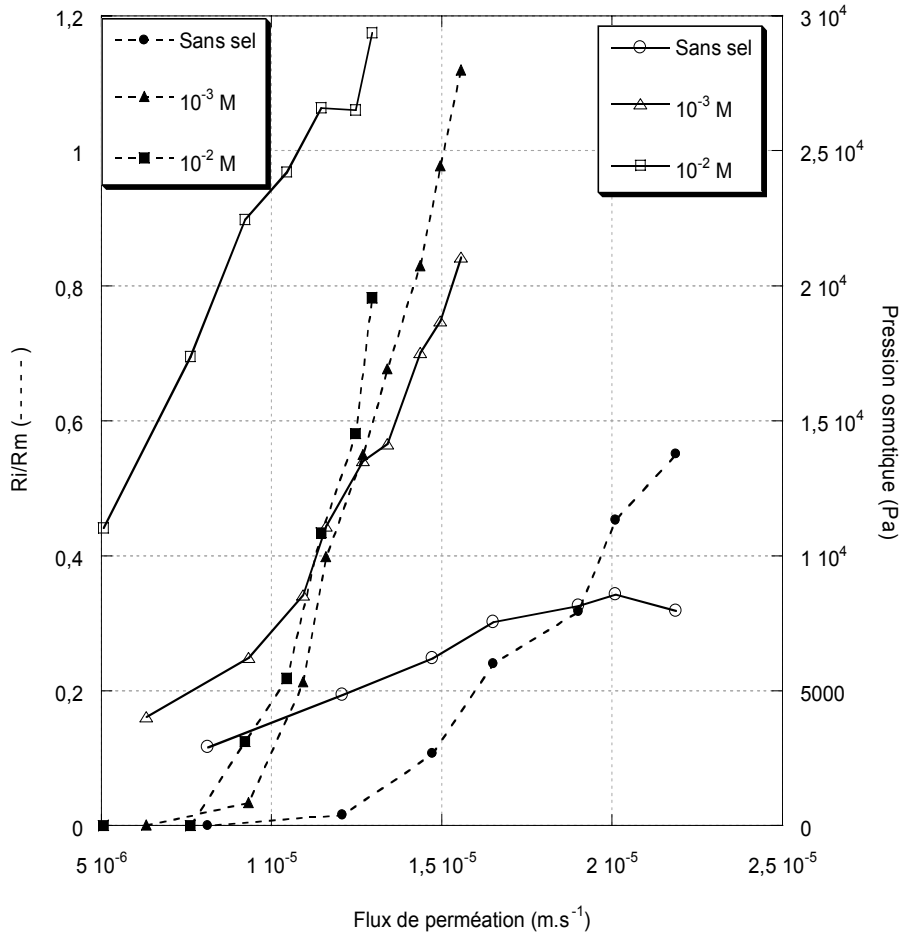
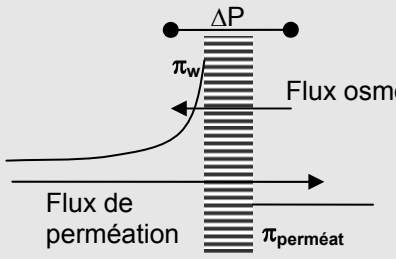


Figure IV-21 : Evolution de la pression osmotique et de la résistance irréversible lors de deux filtrations avec deux salinités et une vitesse de circulation de 0,59 m.s^{-1}.

Les particules déstabilisées ont des répulsions électrostatiques (et un coefficient de diffusion collectif) plus faible et par conséquent ont tendance à moins résister à la surconcentration lorsqu'elles sont soumises à une même force de traînée. Comparons à un flux de perméation de 12.10^{-6} m.s^{-1}, on observe que la pression osmotique est d'environ 12.000 Pa à 10^{-3} M et 5000 Pa sans sel ce qui correspond à une fraction volumique de particules de latex de 55 % et 40 % respectivement. Soumises à une même force de traînée (flux de perméation de 12.10^{-6} m.s^{-1}), les particules sont donc plus concentrées à la membrane pour la suspension la moins stable.

Encadré 5 : Effets de la pression osmotique sur la filtration

Généralement, la pression osmotique est connue en filtration comme force opposée à la force agissante : la pression appliquée. Ce phénomène est lié à la pression osmotique des espèces retenues à la membrane :

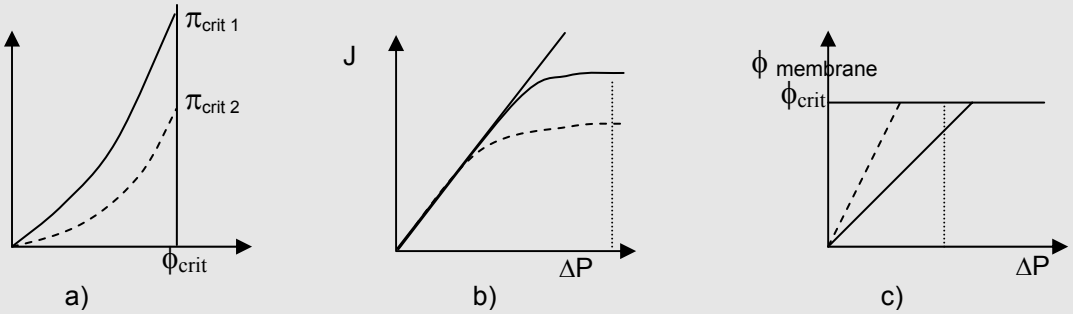


$$P_{efficace} = \Delta P - (\pi_w - \pi_{perméat})$$

Cette contre pression osmotique est importante et peut être limitante dans le cas des espèces de petites tailles avec une forte pression osmotique (sels, molécules, etc.). Dans le cas des espèces filtrées dans cette thèse, cette contre pression est d'une faible importance pour le fonctionnement du procédé (au maximum, $\Delta\pi$ = 10 % ΔP).

Dans notre cas, la pression osmotique intervient essentiellement sur le contrôle de l'apparition et sur le développement du dépôt sur la surface de la membrane.

De façon simpliste, considérons deux courbes de pression osmotique correspondant à une même suspension avec deux états de stabilités distincts ainsi que les courbes de filtration (J vs. ΔP) et que l'évolution de la fraction volumique moyenne à la surface de la membrane.



Considérons en premier les courbes de pression osmotique (fig. a), on voit deux courbes avec des pressions osmotiques, dont une (en pointillés) à une pression osmotique plus faible sur toute la

gamme de fraction volumique. Sa pression osmotique critique (π_{crit}), correspondant à la pression au delà de laquelle la suspension est solide, est aussi plus faible. Pour une pression osmotique donnée, la solution de plus faible stabilité a, par conséquent, une fraction volumique en particules plus importante que la suspension stable. Par analogie de la pression osmotique, dans la couche de polarisation des particules soumises à une force de traînée donnée, la fraction volumique en particules sera plus importante pour la suspension la moins stable dans la couche de polarisation. En augmentant la pression, il existera un point où la pression osmotique critique de la suspension la moins stable sera dépassée (fig. b). Un colmatage va alors apparaître entraînant une diminution du flux de perméation causée par l'apparition d'une la résistance de colmatage. La suspension la plus stable n'aura par contre pas encore dépassé sa pression osmotique critique. Si la fraction volumique à la surface de la membrane est tracée en fonction de la fraction volumique (fig. c), on constate de la même façon que la fraction volumique critique de la suspension de plus faible stabilité sera atteinte pour des pressions moins importantes que pour la suspension la plus stable. La suspension de moindre stabilité sera donc plus colmatante : pour une même pression, elle aura un flux plus faible que la suspension de forte pression osmotique. En résumé, de façon simpliste, la suspension de pression osmotique importante présente une bonne filtrabilité.

Etant donné que la concentration en particules sera plus importante pour les particules déstabilisées, le premier colmatage irréversible apparaît donc plus tôt pour les particules dont la pression osmotique est la plus faible. Ensuite, l'évolution de la pression osmotique en fonction du flux est fonction de la couche de polarisation qui se développe sur une zone de flux de perméation plus importante lorsque les particules sont stables. Sur la Figure IV-21 la première irréversibilité nette apparaît à 10^{-3} M à 11.10^{-6} m.s^{-1} et apparaît à 15.10^{-6} m.s^{-1} sans sel.

Maintenant que le régime laminaire a été étudié, passons à l'étude du régime turbulent.

b) En régime turbulent

En régime turbulent, la formation de la résistance du dépôt est différente, l'effet de la force ionique se fait aussi ressentir mais est moins flagrant étant donné que le dépôt apparaît pour des pressions plus élevées. La résistance augmente de façon irréversible au delà de $2{,}7.10^{-5}$ m.s^{-1} pour la filtration à une force ionique de 10^{-2} M. La formation d'un dépôt irréversible est tout juste observable pour les filtrations effectuées à des forces ioniques de 10^{-3} M. Par contre on n'observe pas de formation de dépôt dans le cas sans sel.

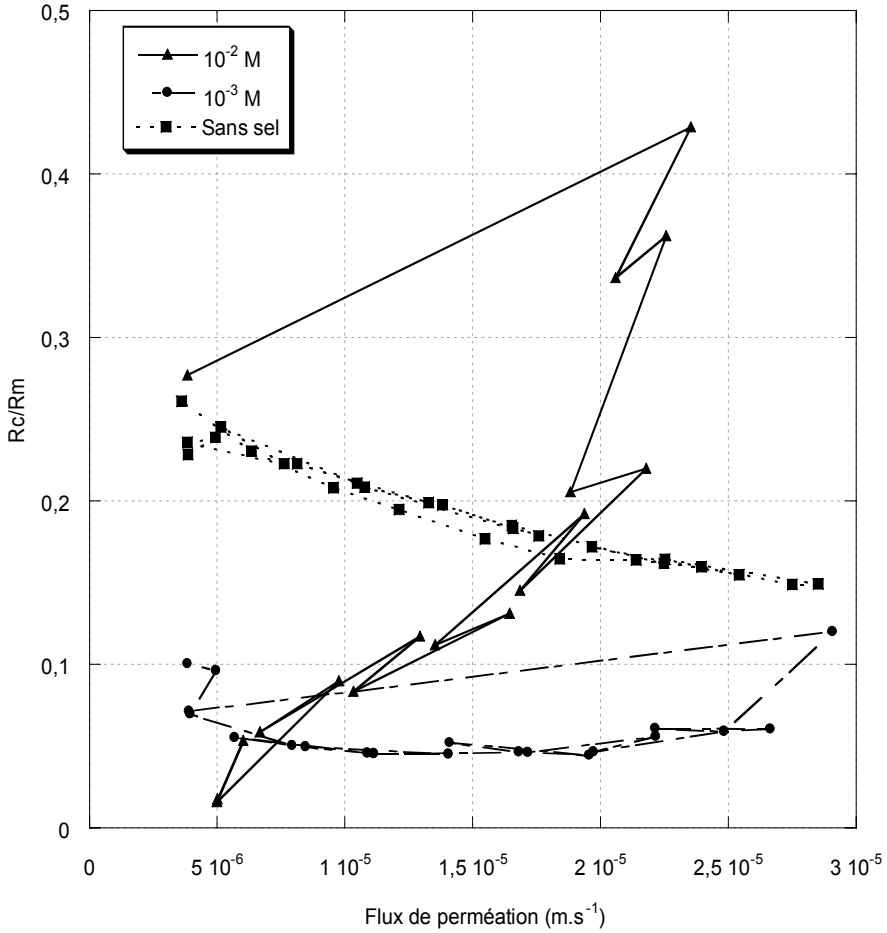


Figure IV-22 : Evolution du ratio Rc/Rm en fonction du flux de perméation pour une vitesse de circulation de 1,28 m.s^{-1}.

Dans ce dernier cas, il est observé que la résistance diminue ce qui peut paraître surprenant. Cependant, si cette résistance est interprétée en terme de pression osmotique (Figure IV-23), on note une augmentation continue de la pression osmotique lorsque le flux croit, ce qui semble être un comportement normal.

Concentration ajoutée en KCl (M)	0	1.10^{-3}	1.10^{-2}
Concentration initiale en latex (g.L^{-1})	0,57	0,54	0,59
Concentration finale (g.L^{-1})	0,51	0,46	0,51
Masse déposée (g)	0,32	0,46	0,47
Perméabilité initiale (m.Pa^{-1}.s^{-1})	$2,03.10^{-10}$	$1,49.10^{-10}$	$1,66.10^{-10}$

Tableau 8 : Présentation des données relatives aux expériences avec une vitesse de circulation de 1,28 m.s^{-1} pour différentes salinités.

Sur la Figure IV-23 la diminution du ratio Rc/Rm flux pour les filtrations sans sel et à 10^{-3} M peuvent être assimilées intégralement à de la contre pression osmotique (hormis pour le dernier point à 10^{-3} M). Ces pressions s'avèrent cependant supérieures à la pression osmotique critique mesurée expérimentalement.

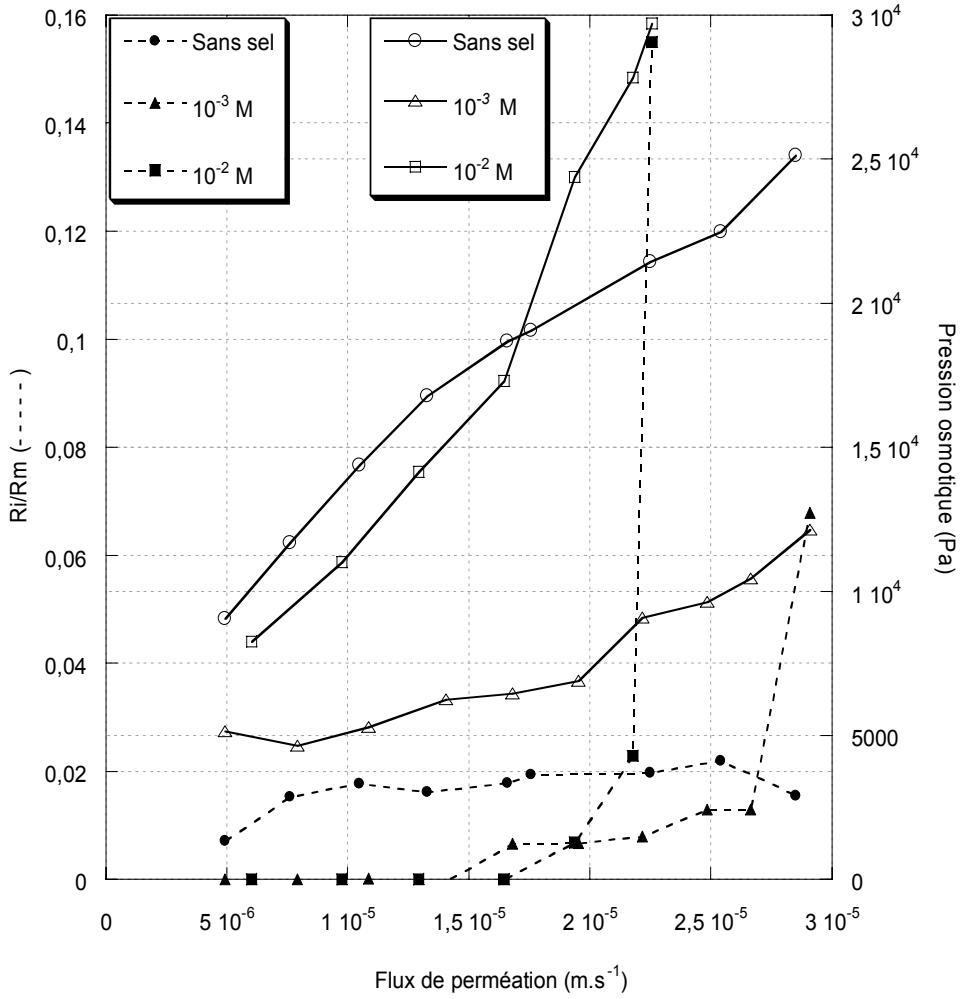


Figure IV-23 : Présentation de l'évolution de la pression osmotique (pointillés) et de la résistance irréversible en fonction du flux de perméation pour une vitesse de circulation de 1,28 m.s^{-1} (traits pleins).

c) Flux critique

La Figure IV-24 présente les résultats de flux critiques en fonction de la force ionique pour deux vitesses de circulations différentes. On note un effet important de la vitesse tangentielle sur la valeur du flux critique.

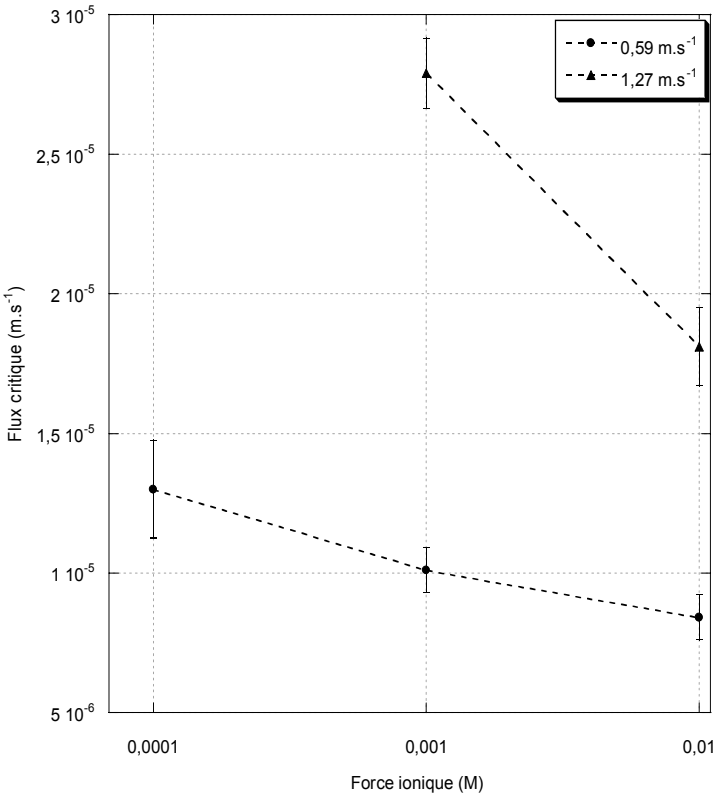


Figure IV-24 : Evolution du flux critique pour deux vitesses de circulation et trois forces ioniques 10^{-2} M, 10^{-3} M, et sans KCl ajouté qui correspond à une salinité équivalente en KCl à 10^{-4} M pour des conditions opératoires rassemblées Tableau 6, Tableau 7 et Tableau 8.

Sur la Figure IV-25 est représentée une filtration effectuée juste en dessous du flux critique. Le point essentiel à constater est la stabilité du flux durant cette filtration : il n'y a pas de décroissance de flux au début de la filtration, et le flux reste ensuite constant durant 8 heures. Cette constatation apparue dans les travaux de Howell 1995[18] est importante en terme de contrôle de procédé car cela implique une utilisation plutôt extensive qu'intensive des membranes en privilégiant l'utilisation de surfaces membranaires importantes (avec des faibles pressions).

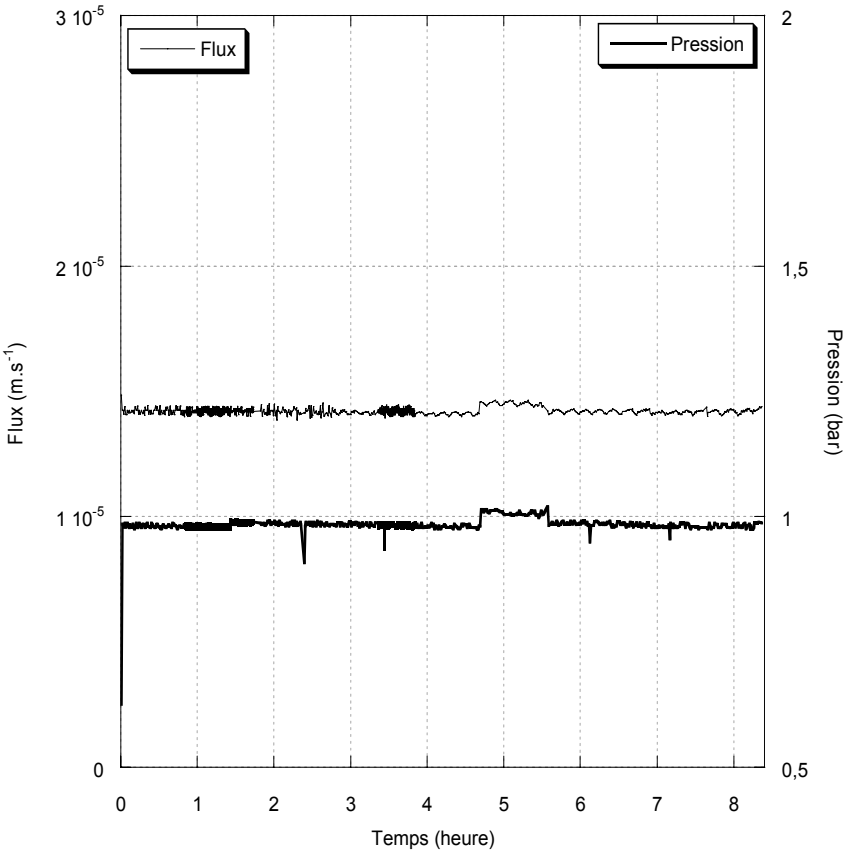


Figure IV-25 : Evolution de la pression et du flux en fonction du temps pour une filtration effectuée sous le flux critique pour une filtration à une vitesse de circulation de 0,98 $m.s^{-1}$ et une concentration de 0,7 $g.L^{-1}$ sans sel.

E. Résistance des dépôts

Jusqu'à maintenant l'approche s'est limitée à la description et à la mesure du flux critique. Une analyse de la résistance des dépôts va maintenant être proposée. L'approche est basée sur des paramètres macroscopiques, avec les données précédentes qui sont le flux de perméation, et les masses déposées durant la filtration.

Estimons tout d'abord la masse théorique de particules de latex nécessaire pour créer une couche sur toute la membrane avec un empilement classique cubique simple (CS). Avec une masse volumique de 1300 $kg.m^{-3}$, et un diamètre de particule de 114 nm, on trouve une masse de 0,7 $g.m^{-2}$ pour couvrir la surface avec une couche.

Une masse de 1 g qui se dépose au cours d'une filtration sur une membrane Carbosep de 0,0226 m^2 correspond à 44 $g.m^{-2}$. En reprenant le calcul théorique appliqué au cas précédent, 1 g déposé sur une membrane Carbosep (44 $g.m^{-2}$) correspond à environ 63 couches de particules empilées soit une épaisseur de l'ordre de 7 μm en considérant un empilement CS avec les particules en contact.

Calculons de façon théorique les résistances spécifiques, en considérant l'équation de Kozeny Carman, il vient :

$$r = K_0 \frac{S^2}{(1-\phi)^3} \qquad \text{[IV.9]}$$

avec ϕ la fraction volumique de solide et S la surface des particules par unité de volume de dépôt.
Et en considérant que la résistance spécifique calculée par unité de masse α ($m.kg^{-1}$) est la suivante :

$$\alpha = \frac{r}{\rho_{dépot}} \qquad \text{[IV.10]}$$

avec $\rho_{dépot}=\phi\rho_{latex}+(1-\phi)\rho_{eau}$ on trouve des résistances spécifiques de $2{,}6.10^{13}$ pour un empilement cubique simple (ϕ = 0,52) et de $3{,}6.10^{14}$ pour un empilement hexagonal compact (ϕ = 0,74) avec des particules de 114 nm de diamètre.
Les résistances spécifiques moyennes déduites des mesures expérimentales ont été calculées pour les filtrations présentées précédemment et sont récapitulées sur la Figure IV-26 en fonction de la force ionique et sur la Figure IV-27 en fonction de la vitesse de circulation pour différentes forces ioniques.

On constate sur la Figure IV-26 que pour une vitesse de circulation donnée, la résistance augmente entre les expériences à 10^{-4} M et à 10^{-3} M puis diminue de 10^{-3} M à 10^{-2} M. Ce type de résultats présentant un maximum de résistance spécifique lorsque la force ionique augmente a déjà été observé lors de la filtration d'argile (Bacchin et al. 1996[42]). Une hypothèse est que la stabilisation des particules à faible force ionique crée un dépôt ordonné qui est plus poreux grâce aux forces de répulsions importantes du milieu qui doivent générer des vides importants dans le réseau ordonné. La réduction des interactions répulsives à 10^{-3} M réduit la porosité du dépôt conduisant à une augmentation de la résistance spécifique tout en gardant une structure ordonnée. La diminution de résistance de 10^{-3} M à 10^{-2} M peut être la conséquence de la création d'un réseau désordonné de faible dimension fractale qui est donc plus poreux : une agrégation de particules dans des conditions attractives conduit à des agrégats plus poreux (RLA, Elimelech et al. 1995[62]). Cette dernière variation pourrait aussi être due à une pré-agrégation des particules avant le dépôt sur la surface.

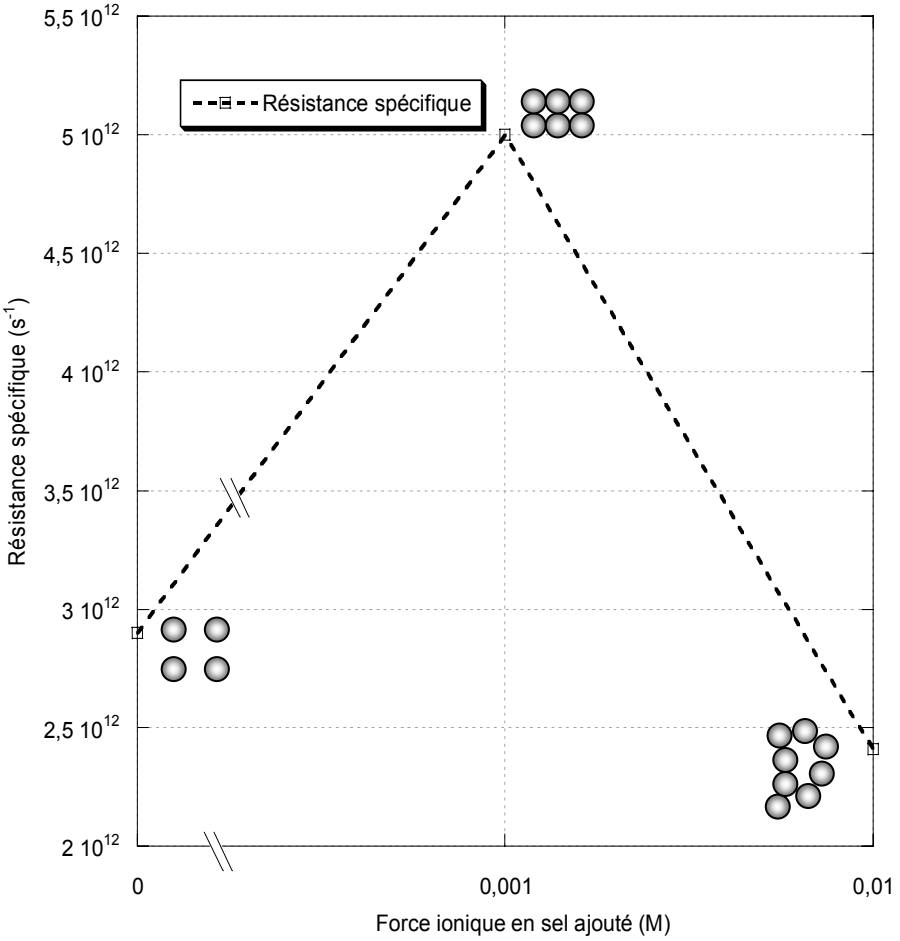


Figure IV-26 : Evolution de la résistance spécifique en fonction de la force ionique à une vitesse de circulation de 0,59 m.s^{-1}.

Notons sur la Figure IV-27 que les résistances spécifiques ne suivent pas les mêmes tendances pour des différentes vitesses de circulation.

Le maximum de résistance spécifique est atteint pour les dépôts formés à 10^{-3} M et décroît avec l'augmentation de la vitesse de circulation. Au contraire, pour les expériences à très faible salinité, la résistance spécifique croit avec la vitesse de circulation. Dans le cas de dépôt ordonné, on pourrait conclure que l'augmentation de vitesse de circulation tend à uniformiser la résistance spécifique du dépôt (en créant des vides pour les dépôts très compacts et en les éliminant dans les dépôts ordonnés lâches). Dans le cas des dépôts réalisés avec des forces ioniques à 10^{-2} M, la vitesse n'a pas d'effet significatifs sur la résistance spécifique qui reste en deçà des résistances obtenues pour les autres conditions.

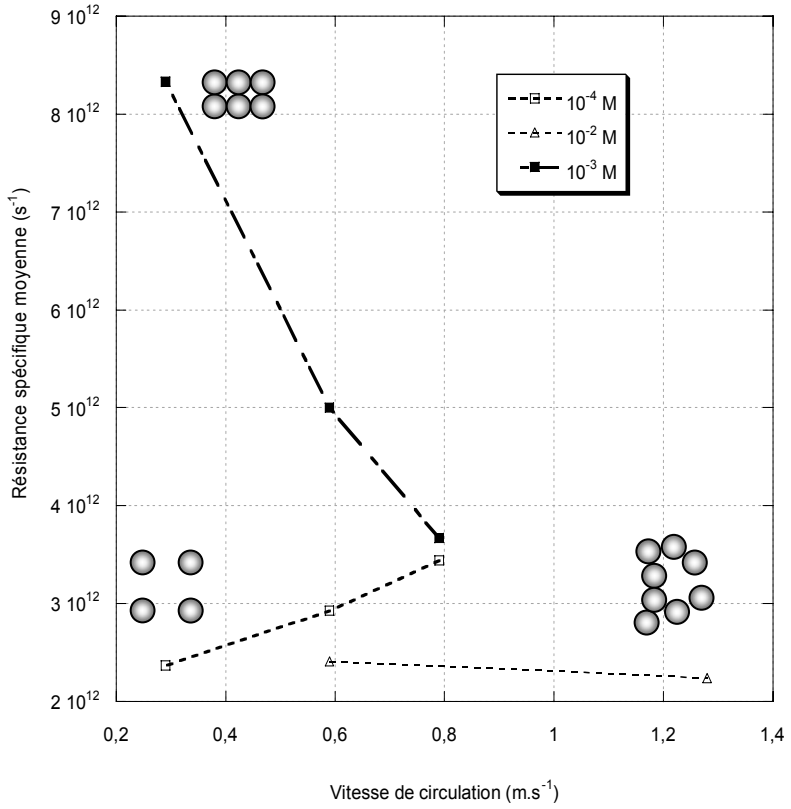


Figure IV-27 : Evolution des résistances spécifiques en fonction des vitesses de circulations pour trois forces ioniques distinctes.

Outre ces observations, on peut noter que les résistances spécifiques calculées sont supérieures aux résistances spécifiques mesurées de un à deux ordres de grandeurs. L'approximation qui a été faite dans les calculs est de considérer une taille moyenne de particules ne prenant pas en compte une distribution de taille ; or il est évident que la structure d'un dépôt n'est pas la même lorsque le dépôt est constitué d'un mélange de grosses et de petites particules. Les petites peuvent en effet se loger dans des « cages » faites par les grosses particules. Il apparaît donc que le dépôt doit être moins compact qu'un empilement classique CS ou HC.

F. Conclusions

Le développement d'une boucle standard de filtration ainsi que son pilotage a été présenté. Cette boucle de filtration est innovante par rapport aux techniques présentées dans la littérature car elle permet de mesurer de façon rigoureuse le flux critique. Cette méthode permet en outre de décorréler la part de colmatage réversible (souvent dû à la pression osmotique) et irréversible lors d'une filtration. L'effet de la vitesse de circulation sur le flux critique a été montré en régime laminaire et turbulent et a permis de valider la démarche utilisée. Une diminution du flux critique de l'ordre de 40 % est constatée avec l'augmentation de la vitesse de circulation de 0,29 $m.s^{-1}$ à 0,79 $m.s^{-1}$.

D’autre part, l’effet de la force ionique a été montré lors d’une filtration sur l’évolution de la résistance de colmatage irréversible, des tendances ont aussi été dégagées en terme de pression osmotique avec la force ionique. A une vitesse de circulation de 0,59 $m.s^{-1}$ la différence est de l’ordre de 40 % entre une solution sans sel ajouté et une à 10^{-2} M.

Ce chapitre illustre quantitativement l’importance de la force ionique et donc de la stabilité de la suspension sur la filtration ; il montre le lien qualitatif que l’on peut établir entre variation de pression osmotique avec la fraction volumique en particules et les tendances générales du colmatage.

V. Présentation et étude du modèle de simulation

La description de la filtration et de la filtrabilité des colloïdes, qui représente un enjeu industriel de taille pose toujours des problèmes car il est difficile de trouver les paramètres qui permettent de décrire avec pertinence les phénomènes qui rentrent en jeu dans les processus de colmatage des colloïdes qui vont du mouvement brownien aux forces de gravitation en passant par des interactions électrostatiques dominantes. Ces dernières sont fonction du type de colloïdes mais aussi de la composition ionique du milieu qui les entoure. Le modèle développé dans l'équipe propose la simulation en deux dimensions de la couche de polarisation en fonction des conditions de fonctionnement du procédé.

La particularité de ce modèle est qu'il tient compte dans la résolution des bilans matière des variations des propriétés de la matière (diffusion, viscosité…) en fonction de sa concentration, ou plus précisément de la fraction volumique (ϕ).

L'objectif de ce chapitre est d'exposer le modèle, de décrire son fonctionnement et de présenter les résultats qu'il fournit au niveau local puis en moyenne sur la membrane. Dans un second temps une analyse de sa sensibilité sera faite en fonction de différents paramètres.

A. Description globale du modèle

Dans le modèle, le bilan de matière convection diffusion est établi dans les dimensions axiale et radiale du canal d'écoulement (cylindrique) afin de décrire l'évolution de la concentration dans la couche de polarisation en deux dimensions. Les paramètres nécessaires pour faire fonctionner le modèle sont discutés de façon globale dans un premier temps. L'étude fine du fonctionnement du modèle sera ensuite abordée.

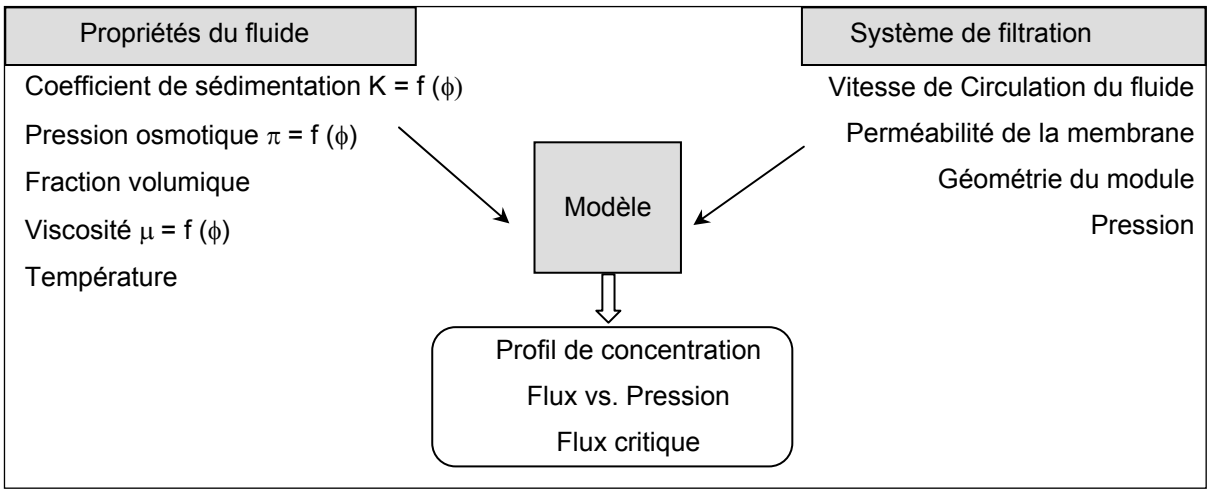


Figure V-1 : Schéma de fonctionnement du modèle de simulation de colmatage.

La Figure V-1 représente le schéma de fonctionnement global du modèle et les données nécessaires pour l'alimenter. Celles-ci sont issues de deux groupes, l'un relatif au fluide filtré et l'autre relatif au système de filtration proprement dit.

Les données nécessaires relatives au fluide sont dans le cadre de cette étude la viscosité, la pression osmotique et le coefficient de sédimentation. Lors de la filtration, la concentration de la suspension passe de l'état dilué (dans le sein de la suspension) à l'état concentré (à la surface de la membrane) ; pour éventuellement atteindre la transition liquide / solide ou liquide / gel (entraînant alors la formation d'un dépôt à la surface de la membrane). Les propriétés du fluide doivent pour être représentative d'un système réel être connues de l'état dilué jusqu'à la fraction volumique critique (de transition liquide /solide). Dans cette étude, seule la pression osmotique fera l'objet d'une étude approfondie : cette propriété étant l'objet de peu d'études et semblant a priori la propriété la plus importante pour la description de l'accumulation de matière. En effet, cette grandeur thermodynamique est liée à la force des interactions de surface des particules responsables du flux critique (Bacchin et al. 1995[26]) et permet de connaître la valeur de la diffusion, donnée clef de la résolution de l'équation de transfert de matière. La pression osmotique peut être introduite dans le modèle soit à partir des mesures expérimentales de pression osmotique (chapitre III) soit à partir du calcul selon des modèles intégrant les principales forces mises en jeu dans une suspension colloïdale. Les évolutions de la viscosité et du coefficient de sédimentation en fonction de la concentration seront déterminées à partir de relations publiées dans la littérature.

Pour la description du système de filtration, la vitesse de circulation, la géométrie du module, sa perméabilité, sa géométrie, la pression transmembranaire ainsi que la rugosité de la surface sont nécessaires.

Ces points sont repris en détail dans les paragraphes suivants.

1. Géométrie et hydrodynamique du module

En préambule, il peut être signalé que la géométrie du système étudié (comme la membrane utilisée dans le chapitre précédent) est cylindrique. La Figure V-2 représente la membrane et les différentes coordonnées utiles pour la présentation du modèle.

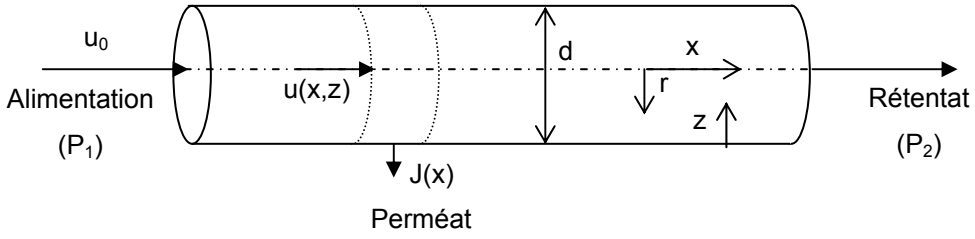


Figure V-2 : Représentation schématique de la membrane et des coordonnées utilisées dans le modèle.

Outre la symétrie du système, on considère que l'épaisseur des couches de matière accumulées (quelques μm) est faible par rapport au diamètre du tube (6 mm), afin de réduire le problème à deux dimensions : une axiale (x) et une radiale (z).

La circulation d'un liquide dans un tube entraîne un gradient – de vitesse tangentielle – dans la direction radiale dont les limites sont une vitesse nulle à la paroi et maximale au centre du tube. Les forces de frottements du liquide sur la paroi de la membrane entraînent une perte de charge (P_1-P_2) entre l'entrée et la sortie du module. En fonction de la vitesse de circulation du fluide, différentes zones existent :

- Une où l'écoulement est laminaire ce qui se matérialise par un mouvement ordonné du fluide le long de l'axe où il est possible d'identifier des lignes de courrant sur lesquelles les points du fluide se déplacent ;
- Une autre où le mouvement du fluide est désordonné et se caractérise par des fluctuations locales de vitesse. Le nombre de Reynolds (Re) permet de matérialiser la limite entre ces régimes, généralement, le régime est considéré laminaire si Re est inférieur à 2100 et turbulent au-delà pour des conduites à parois lisses et non poreuses.

Le nombre de Reynolds est défini de la façon suivante :

$$\mathrm{Re} = \frac{V d \rho}{\mu_b} \qquad [V.1]$$

avec μ_b la viscosité au sein de la suspension et V la vitesse de circulation moyenne du fluide sur la section de la conduite et d le diamètre de la conduite.

Afin de définir la perte de charge dans le module il est utile de définir le facteur de friction (Perry Robert H. et al. 1999[63]) :

$$f = \frac{-\left(dP/dx\right) d}{2V^2 \rho} \Rightarrow \frac{dP}{dx} = -f \frac{2V^2 \rho}{d} \qquad [V.2]$$

Dans le modèle de simulation, par défaut, le facteur de friction d'un tube lisse est programmé. Il est défini en régime laminaire par la relation de Poiseuille de la façon suivante :

$$f = \frac{16}{\mathrm{Re}} \qquad [V.3]$$

et en régime turbulent, par la corrélation de Blasius de la façon suivante :

$$f = \frac{0.0791}{\mathrm{Re}^{1/4}} \qquad [V.4]$$

Ces relations très générales fonctionnent bien pour des conduites lisses sans succion latérale, mais ne relatent pas exactement le facteur de friction réel pour une membrane poreuse.

Le facteur de friction correspondant à la membrane étudiée précédemment a été déterminé expérimentalement par Rene et al. 1991[61]. Ces auteurs ont étudiés par des mesures expérimentales de perte de charge l'évolution du facteur de friction pour différentes vitesses de circulation dans la

membrane. Ces mesures ont montré une grande différence au niveau de la zone de transition entre le régime laminaire et turbulent et une évolution sensiblement différente des pentes du facteur de friction. La transition est observée pour un Re ~ 6 000. Dans le modèle, la valeur de 6 000 est rentrée comme valeur de transition entre laminaire et turbulent. La corrélation du facteur de friction en fonction de Re est trouvée à partir des valeurs de Rene et al. 1991[61] comme étant égale à :

$$f = \left(1,22.10^{-5} + \frac{254,4}{\mathrm{Re}^2} \right)^{0,5} \qquad [V.5]$$

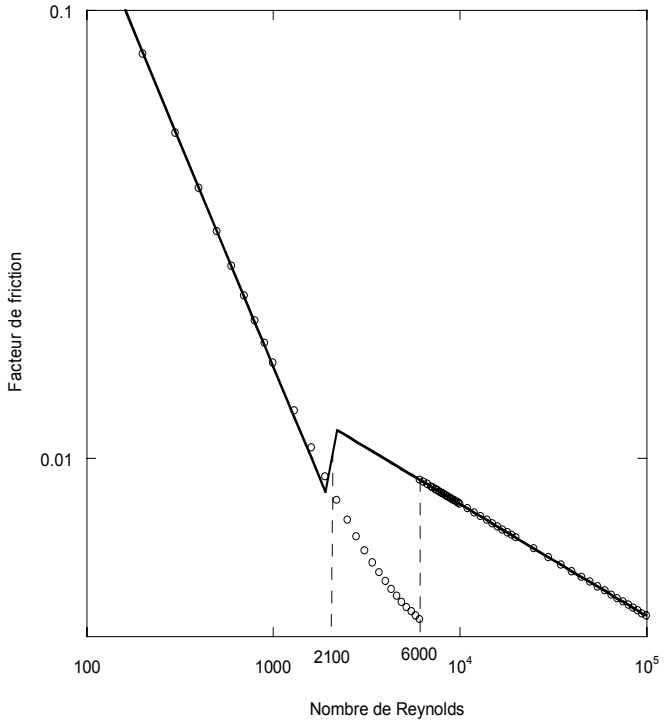


Figure V-3 : Comparaison entre la corrélation obtenue à partir des valeurs expérimentales de Rene et al. 1991[61] (○, eq. [V.5]), et la corrélation de Blasius et Poiseuille (ligne pleine).

On observe sur la Figure V-3 que la corrélation de Rene et al. 1991[61] est bien décrite par la corrélation de Poiseuille jusqu'à Re = 2000. Mais pour 2000 < Re < 6000 on constate que ni la corrélation de Blasius ni celle de Poiseuille ne correspondent. L'utilisation de cette corrélation doit ainsi améliorer la représentation de l'hydrodynamique par le modèle.

Le profil de vitesse tangentielle peut être évalué en considérant que la contrainte de cisaillement dans la couche de polarisation est égale à la contrainte de cisaillement pariétale. Cette hypothèse est possible car l'épaisseur de la couche de polarisation est bien plus faible que le rayon de la membrane (Berman 1953[64]). La vitesse tangentielle peut être déterminée de la façon suivante :

$$u(z) = f \frac{V^2}{2} \int_0^z \frac{dz}{\mu(\phi)} \qquad [V.6]$$

Nous allons maintenant aborder la partie de la description relative au fluide.

2. Données relatives au fluide.

Les propriétés du fluide sont prises en compte dans le modèle via l'évolution de la pression osmotique, de la mobilité d'une particule et de la viscosité de la suspension en fonction de la fraction volumique.

a) Pression osmotique et mobilité.

Dans cette étude, la valeur de la pression osmotique peut être obtenue de deux façons bien distinctes (chapitre III) : par la mesure expérimentale (compression osmotique) ou par le calcul à partir de l'estimation par le modèle de pression osmotique des interactions physico-chimiques entre les particules. Cette mesure ou ce calcul de pression osmotique permettent de déduire le coefficient de diffusion des particules (en fonction de leurs concentrations) et de déterminer la valeur de la contre pression osmotique agissant contre la pression appliquée. Cette dernière permet de définir la pression efficace égale à (ΔP-$\Delta\pi$).

On rappelle que la dérivée de la pression osmotique à partir de la formule de Einstein 1956[65] donne le coefficient de diffusion collectif :

$$D_c(\phi) = m(\phi).V_P.\frac{d\pi}{d\phi} \qquad [V.7]$$

où V_p est le volume d'une particule et m la mobilité qui caractérise la relation de proportionnalité entre une vitesse moyenne de déplacement et une force externe. Par exemple, la mobilité d'une sphère de rayon a tombant dans un liquide de viscosité μ à la vitesse v associée (dont la force de frottement visqueux est $6\pi\mu av$) a une valeur de $1/(6\pi\mu av)$ (loi de Stokes).

La mobilité change lorsque la particule est entourée par d'autres particules. La fonction de Happel 1958[66] permet de prendre en compte cet effet sur la fosrce de traînée :

$$m(\phi) = \frac{1}{6\pi_{3,14}\mu_b aH(\phi)} \qquad [V.8]$$

où μ_b est la viscosité au sein de la suspension et H la fonction Happel définie de la façon suivante (Harmant 1996[60]) :

$$H(\phi) = \frac{6+4\phi^{5/3}}{6-9\phi^{1/3}+9\phi^{5/3}-6\phi^2} = \frac{1}{K(\phi)} \qquad [V.9]$$

où $K(\phi)$ est aussi appelé coefficient de sédimentation entravé (« hindered settling coefficient »). Il représente le rapport entre la vitesse de sédimentation d'une particule dans la suspension à une fraction volumique donnée ϕ et sur la vitesse de sédimentation d'une particule isolée.

La détermination du coefficient de diffusion vient d'être présentée, passons maintenant à la description de la viscosité.

b) Viscosité

La formule utilisée ici pour décrire l'évolution de la viscosité en fonction de la fraction volumique en particules dans la couche de polarisation est celle de Eilers Chong (Kissa 1999[50]):

$$\frac{\mu(\phi)}{\mu_b} = \left[1 + \frac{1,25\phi}{1 - \frac{\phi}{\phi_{HC}}}\right]^2 \qquad [V.10]$$

où μ_b correspond à la viscosité du sein de la suspension et ϕ_{HC} à la compacité d'un réseau hexagonal compact (soit 0,74). Il est à noter que la valeur de la compacité maximale (0,74) est rarement atteinte dans des systèmes expérimentaux par contre c'est une valeur limite pour le calcul dans le modèle. En fonction du type de colloïdes étudiés et de la composition du milieu les entourant, cette valeur peut être bien plus faible et dans le cas des latex étudiés dans cette thèse, la valeur mesurée expérimentalement se situe autour de 60% volumique ce qui peut être expliqué comme étant une organisation moins ordonnée ou de dimension fractale moins importante qu'un arrangement HC.

B. Fonctionnement du modèle

1. Mise en équation des bilans de matières (Bacchin et al. 2002[8])

Dans un premier temps, le bilan massique proche de la membrane selon la direction radiale est présenté. Il s'exprime par un bilan diffusif et convectif en considérant deux hypothèses : la membrane retient entièrement les particules et le système est à l'état stationnaire (aucun terme d'accumulation de matière ne sera donc à prendre en compte dans le bilan).

Le flux de particules arrivant par convection est égal au flux de particules repartant par diffusion, et étant donné qu'il n'y a pas d'accumulation ni de passage de particules à travers la membrane, l'équation de continuité suivante s'applique :

$$D_c(\phi)\frac{\partial\phi}{\partial z} = -J(x)\phi \qquad [V.11]$$

où D_c est la diffusion collective.

Comme la couche de polarisation est faible devant le diamètre hydraulique, il est possible de discrétiser l'équation précédente et de la présenter de la façon suivante :

$$dz = -\frac{1}{J}\frac{D_c(\phi)}{\phi}d\phi \qquad [V.12]$$

En faisant un bilan de flux axial prenant en compte le flux de perméation, on obtient une équation différentielle relative à la diminution de la vitesse de circulation moyenne (V) le long de l'axe de la membrane :

$$\frac{dV}{dx} = -J(x)\frac{4}{d} \qquad [V.13]$$

Le flux de matière entrant est égal au flux de matière contenu dans le sein de la suspension et au flux de matière présent dans la couche de polarisation. Le flux entrant est donc la somme des flux de matière sur la section de la membrane auquel il faut rajouter la surconcentration présente dans la couche de polarisation, et ce, sur la longueur de la membrane :

$$u_0\phi_b = \phi_b V + \frac{2}{R}\int_0^{\delta} u(z)(\phi - \phi_b)\,dz = \frac{2}{R}\int_0^{R} u(z)\phi\,dr \qquad [V.14]$$

Avec u_0 la vitesse de circulation à l'entrée de la membrane.
En réarrangeant l'équation précédente, on trouve l'équation suivante :

$$V = u_0 - \frac{2}{R\phi_b}\int_0^{\delta} u(z)(\phi - \phi_b)\,dz \qquad [V.15]$$

Les équations [V.15] et [V.6] sont combinées en opérant un changement de variables selon l'équation [V.12]. Les bornes de ce changement de variables sont : à z = 0, $\phi = \phi_w$ et à z = δ, $\phi = \phi_b$. En opérant ce changement de variables, on trouve :

$$V = u_0 - \frac{V^2 f}{RJ(x)^2}\int_{\phi_w}^{\phi_b} \frac{(\phi - \phi_b)}{\phi} D_c(\phi)\int_{\phi_w}^{\phi} \frac{D_c(\phi')}{\phi'\mu(\phi')}d\phi' d\phi \qquad [V.16]$$

Cette équation peut être réarrangée et le flux de perméation est maintenant fonction d'une intégrale double :

$$J(x) = V\left(\frac{f}{R(u_0 - V)}\int_{\phi_w}^{\phi_b} \frac{(\phi - \phi_b)}{\phi} D_c(\phi)\int_{\phi_w}^{\phi_b} \frac{D_c(\phi')}{\phi'\mu(\phi')}d\phi' d\phi\right)^{1/2} \qquad [V.17]$$

En utilisant la loi modifiée de Darcy, le flux local est exprimé en tout point de la membrane selon :

$$J(x) = \frac{P(x) - \pi(\phi_w)}{\mu_0 R_m} \qquad [V.18]$$

Les équations [V.17] et [V.18] peuvent être résolues simultanément pour trouver ϕ_w et J. Ce système algébrique non linéaire est combiné avec les équations différentielles [V.2] et [V.13] de telle façon que pour un couple pression et vitesse de circulation moyenne donné, les gradients respectifs de chaque terme de ce couple soient calculés. Le jeu d'équations différentielles du premier ordre est résolu par une méthode de type Runge-Kutta (Bacchin et al. 2002[8]).

La Figure V-4 présente le fonctionnement du modèle de simulation ainsi que les données qui sont accessibles ou calculables dans chacune des étapes de la simulation. Dans un premier temps, pour une pression en un point de la membrane, le bilan de matière est résolu. Deux cas apparaissent alors, soit la fraction volumique critique n'est pas atteinte à la membrane soit elle est dépassée. Si la concentration à la paroi de la membrane est inférieure à la fraction volumique critique le modèle simule le profil de concentration radial (z) avec la résolution des équations [V.17] et [V.18]. Si la fraction volumique critique est dépassée à la surface de la membrane, alors, une résistance due au dépôt des particules va apparaître. Dans ce cas, l'équation [V.18] devient donc :

$$J(x) = \frac{P(x) - \pi(\phi_{crit})}{\mu_0 (R_m + R_c)} \qquad [V.19]$$

avec Rc la résistance de colmatage, et ϕ_{crit} la fraction volumique critique. Cette équation permet alors de calculer la résistance Rc due au dépôt de particules à la surface.

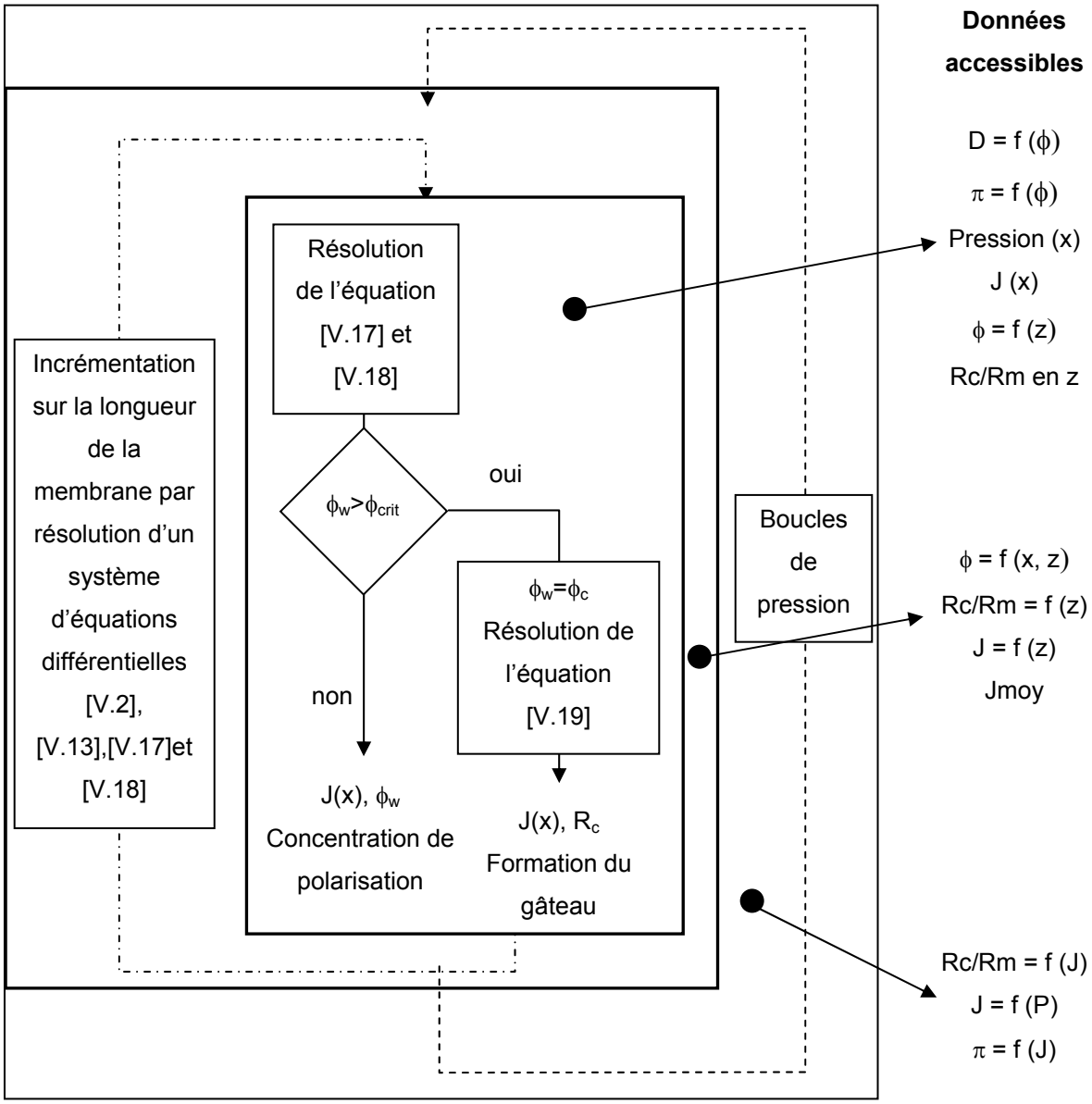


Figure V-4 : Schéma de principe de fonctionnement du modèle de simulation 2D.

Sur la Figure V-4, on constate que les données fournies par le modèle permettent d'obtenir des valeurs locales et des valeurs moyennes. Ces différents niveaux d'approches vont être discutés dans les paragraphes suivants afin de comparer les résultats expérimentaux aux résultats de simulation.

2. Description du flux critique : approche locale et globale

Les intérêts de l'utilisation d'un modèle de filtration (dans l'état actuel de développement) sont multiples. L'un de ceux-ci est de pouvoir mieux comprendre les phénomènes locaux ayant lieu à l'interface de la membrane, par exemple : la croissance de la résistance le long de la membrane, ces

phénomènes locaux étant difficilement accessibles par l'expérience. Nous avons donc deux niveaux d'informations distincts fournis par le modèle : « local » et « global » (moyenne) comparable à l'expérience.

La mesure expérimentale du flux critique permet de connaître uniquement une valeur moyenne de l'apparition du flux critique (ordre de grandeur le mètre), et le modèle fournit des renseignements sur l'évolution des concentrations et des flux de perméation à l'échelle locale qui est, dans cette étude, de l'ordre du micromètre.

Toutes les courbes (hormis la Figure V-6) présentées dans la description du modèle sont simulées avec les paramètres suivants :

Vitesse de circulation	0,58 $m.s^{-1}$
Force ionique entrée dans le modèle	10^{-3} M
Fraction volumique	5.10^{-4}
Rayon des particules	62 nm
Perméabilité	2.10^{-10} m

Tableau V-1 : Paramètres utilisés pour la simulation de la filtration dans la partie description du modèle.

Afin de matérialiser la problématique relative au niveau d'information (locale et moyenne), la Figure V-5 représente l'évolution simulée du flux et de l'épaisseur de la couche de polarisation (avant apparition d'un dépôt) le long d'une membrane. La perte de charge (très faible pour cette vitesse de circulation) dans le système et la couche de polarisation sont à l'origine de la différence entre le flux d'entrée et de sortie. On constate sur la Figure V-5 que le flux en sortie de canal est de l'ordre de 2.10^{-5} $m.s^{-1}$ et de $2{,}2.10^{-5}$ $m.s^{-1}$ en entrée. L'écart présenté dans ce cas (~10 %) est faible et correspond à des conditions de fonctionnement dans lesquelles aucun colmatage n'est observé. Cependant la variation de flux local entre l'entrée et la sortie devient importante en présence d'un dépôt sur la surface de la membrane. Donc, le flux critique mesuré expérimentalement (flux moyen) ne relate pas la valeur exacte du flux critique local.

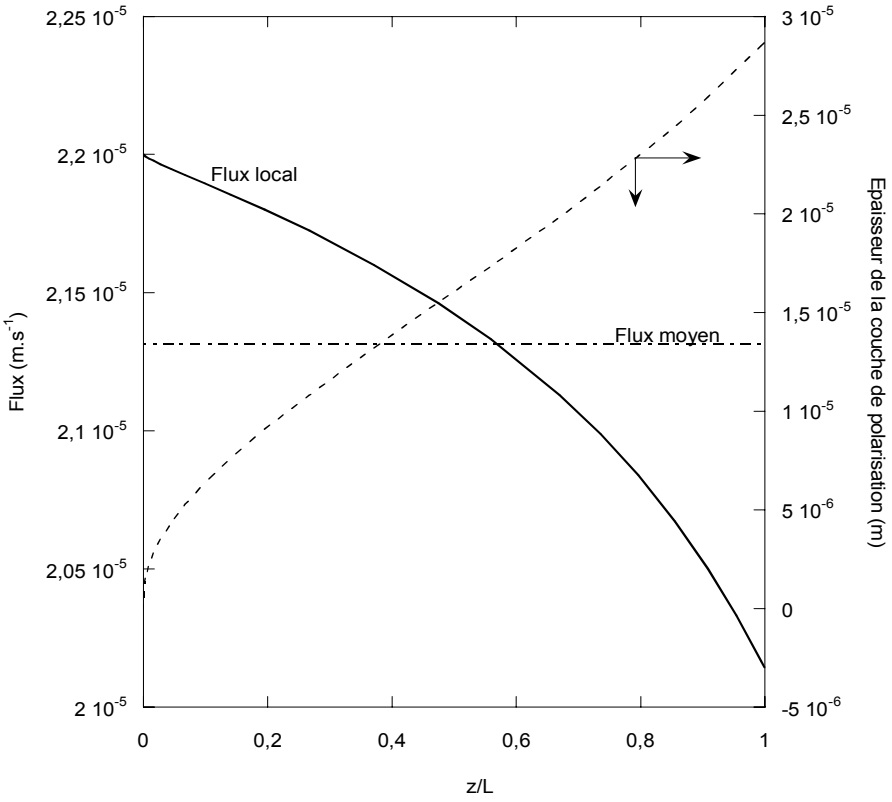


Figure V-5 : Evolution simulée du flux de perméation local et moyen, et de la couche de polarisation en fonction de la position le long de l'axe de la membrane (P = 1,1 bar).

Dès lors, comment définir exactement le ou les flux critiques ?

La première étape est de distinguer le flux critique au sens large, au niveau local et au niveau global.

Au niveau global, l'intérêt du flux critique est de définir deux zones distinctes c'est-à-dire avec ou sans colmatage. L'intérêt est de connaître le flux moyen de perméation pour lequel un colmatage va apparaître.

Le flux critique (simulé ou expérimental) sera donc défini au niveau global comme le flux moyen au delà duquel un colmatage de surface et non une couche de polarisation existe en un point quelconque de la surface de la membrane.

Dans la suite du texte, le terme flux critique se rapporte au flux critique moyen, alors que le terme « flux critique local » sera expressément spécifié dans le texte.

Au niveau local, le flux critique correspond au flux au-delà duquel apparaît un colmatage ; toute augmentation de pression (donc de flux), localement, aura pour effet d'augmenter la résistance de colmatage jusqu'a ce que le flux (non stationnaire) ait atteint le flux critique. Une fois le flux critique atteint l'opération fonctionnera à l'état stationnaire à cet endroit : le flux local n'augmente plus avec l'augmentation de la pression.

Le procédé atteindra le flux limite (flux moyen maximum pouvant être atteint) lorsque « tous » les flux critiques locaux seront atteints sur toute la membrane.

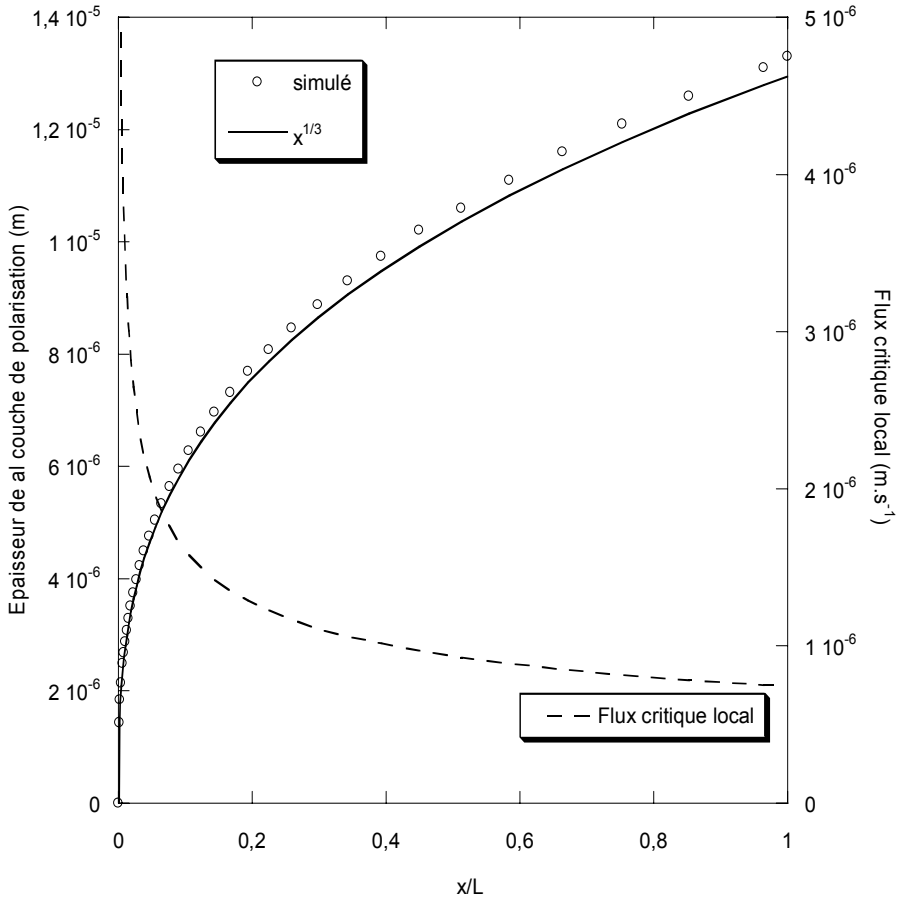


Figure V-6 : Dans les conditions de flux limite, évolution simulée le long de la membrane de l'épaisseur de couche de polarisation, et du flux critique local, la courbe pleine correspond au tracé d'un développement de la couche de polarisation en $x^{(1/3)}$, particules 104 nm de rayon à une vitesse de circulation de 0,58 $m.s^{-1}$ et une force ionique de 10^{-2} M.

La Figure V-6 représente l'évolution du flux de perméation local le long de l'axe d'une membrane complètement colmatée (qui a atteint le flux limite). On constate sur cette figure que le flux de perméation diminue avec la longueur de la membrane (i.e. avec l'augmentation de la couche de polarisation essentiellement). « Les flux critiques locaux » sont donc fonction de la position sur l'axe de la membrane.

Définir un unique flux critique local n'est pas correct car il existe en fait une distribution de flux le long de l'axe de la membrane due à l'épaisseur de la couche de polarisation qui croit en $z^{1/3}$ le long de l'axe de la membrane (Figure V-6). Pour définir une valeur unique définissant l'apparition du colmatage quelles que soient les conditions, il est nécessaire d'intégrer la valeur de l'épaisseur de la couche de

polarisation distribuée le long de la membrane. L'intérêt et les limites du nombre de Peclet intégrant l'épaisseur de cette couche vont maintenant être présentés.

a) Nombre de Peclet, intérêt et limitations

Bacchin et al. 1995[26] démontrent théoriquement que le flux critique est fonction de l'épaisseur de la couche de polarisation et du coefficient de diffusion local. Pour palier à l'impossibilité de trouver un flux critique unique, cette équipe utilise le nombre adimensionnel de Peclet permettant ainsi de définir une valeur (valeur de criticité) au-delà de laquelle un colmatage apparaît. Cette valeur n'est fonction ni de la distance sur la membrane ni de la vitesse de circulation tangentielle dans le module de filtration. Le nombre de Peclet critique correspond au rapport du flux convectif sur le flux diffusif de matière :

$$Pe = \frac{J(x)\delta(x)}{D_b} \qquad [V.20]$$

Le nombre de Peclet parait être un paramètre plus robuste pour comparer et analyser des résultats expérimentaux que le flux critique. Cependant pour le calculer l'épaisseur de la couche de diffusion qui n'est par une donnée accessible expérimentalement est nécessaire. Le nombre de Peclet est théoriquement intéressant mais sa détermination expérimentale n'est pas possible directement.
Après avoir décrit le fonctionnement du modèle, les valeurs locales fournies par le modèle et la façon de les exploiter vont maintenant être présentées en détail.

C. Présentation des paramètres fournis par le modèle

Les simulations réalisées pour plusieurs pressions d'entrée de module permettent le calcul du flux de perméation moyen, de la pression transmembranaire moyenne, ainsi que des valeurs locales suivantes selon l'axe (x) de la membrane :

- Pression locale (P(x)= Pression entrée – pertes de charges entre l'entrée et x)
- Profil de concentration radial (z)
- Contre pression osmotique
- Résistance du gâteau si celui-ci apparaît
- Flux de perméation

La représentation la plus courante admise en filtration est la représentation en terme de flux en fonction de la pression transmembranaire. Etant donné que le modèle donne des informations sur les flux de perméation locaux, les valeurs moyennes doivent être calculées. Les étapes de ce calcul seront présentées dans ce chapitre.

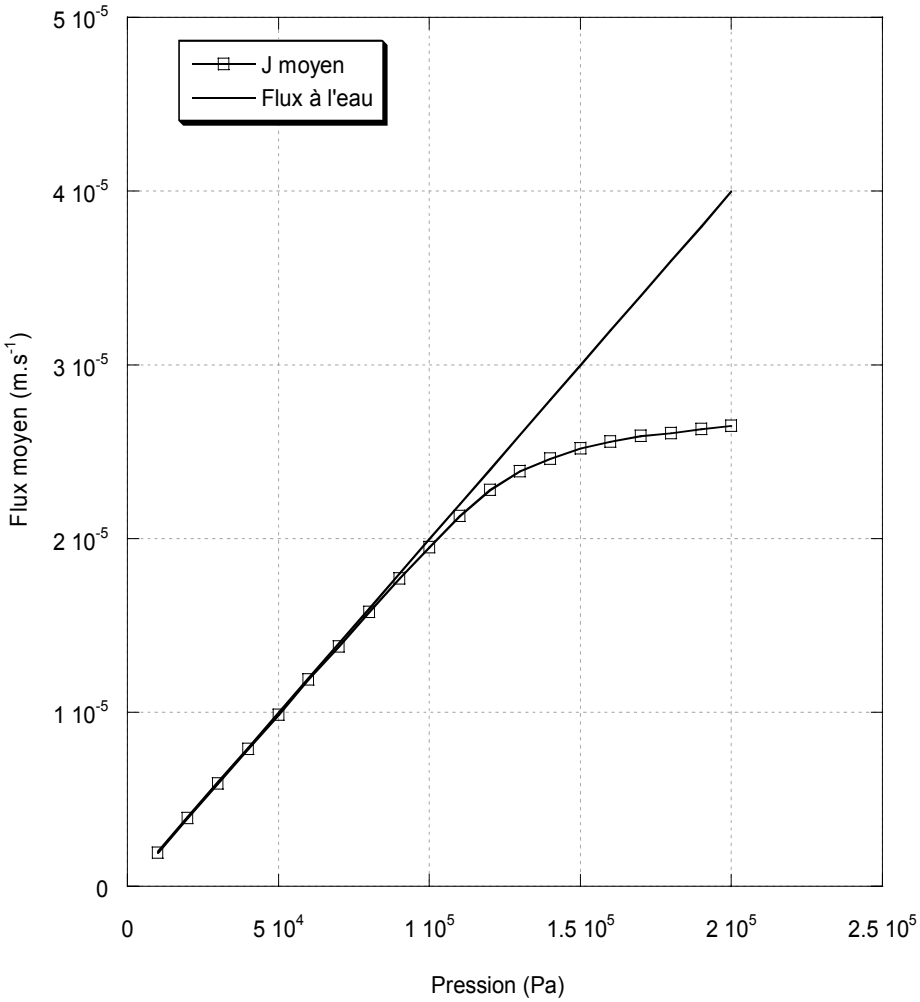


Figure V-7 : Présentation du flux de perméation relatif à la simulation d'une filtration de latex et du flux à l'eau en fonction de la pression.

Le flux moyen est présenté sur la Figure V-7 en fonction de la pression. L'évolution du flux est classique. Pour les faibles pressions, la couche de polarisation est négligeable, le flux de perméation augmente proportionnellement à la pression appliquée. Ensuite, l'effet de la couche de polarisation se fait ressentir : le flux de perméation n'est plus proportionnel à la pression transmembranaire. Puis, au-delà d'une certaine pression, le flux est contrôlé par la couche de polarisation et l'apparition du dépôt à la surface de la membrane.

Dans les prochains paragraphes, les valeurs fournies par le modèle ainsi que les différentes étapes permettant le calcul de valeurs moyennes comparables aux expériences sont présentées suivant :

- Les concentrations dans les dimensions axiales et radiales,
- Le flux local,
- La résistance et la pression osmotique locale,
- Le flux moyen et les résistances et les pressions osmotiques moyennes.

1. Evolution de la concentration radiale et axiale.

L'évolution des concentrations radiale et axiale pour une pression donnée est le premier résultat du bilan de matière. Sur la Figure V-8, on peut observer le profil de concentration radial à différentes distances de l'entrée de la membrane. Comme attendu, on observe que la concentration en particules augmente à l'approche de la surface de la membrane. On constate que la fraction volumique à la surface de la membrane (ϕ_w) est de ~0,33 en entrée de module puis augmente en se déplaçant vers la sortie du module jusqu'à atteindre ϕ_{crit} ~0,61 à la sortie.

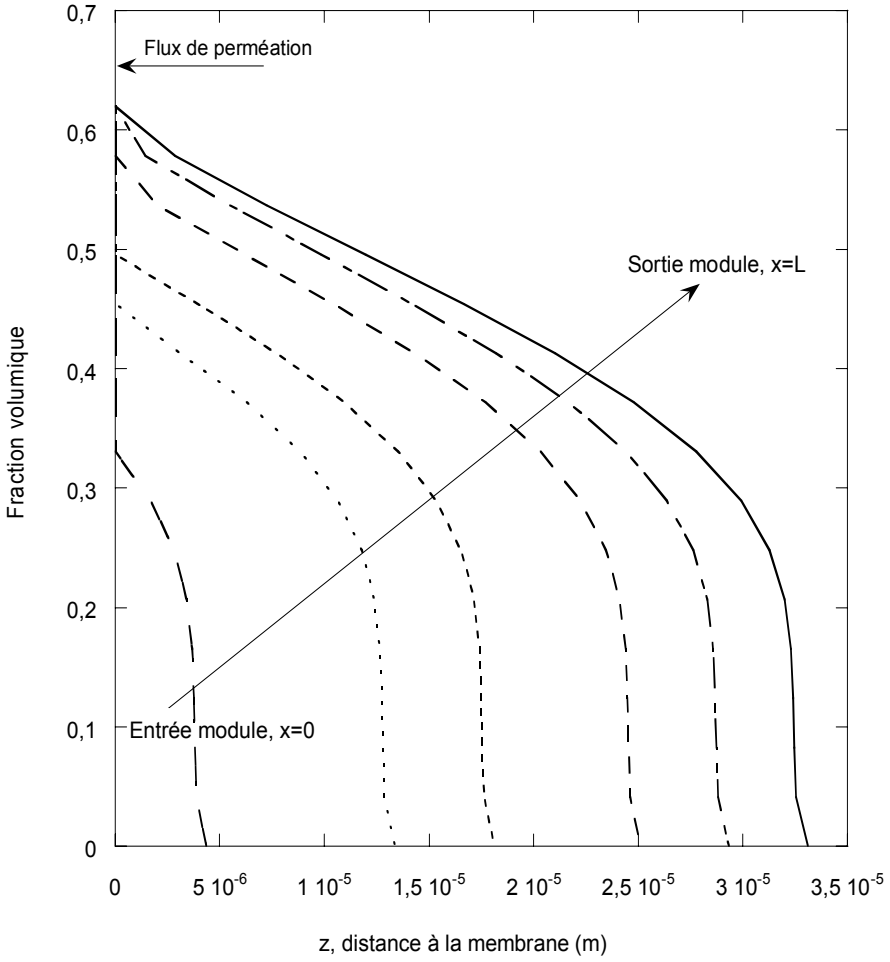


Figure V-8 : Evolution radiale de la fraction volumique par rapport à l'éloignement de la surface de la membrane, z, pour différents emplacements sur l'axe de la membrane (x).

Il faut noter que ce profil de concentration est fonction du type de particules étudiées et tout particulièrement de l'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la fraction volumique. L'apparition de la couche de polarisation se matérialise sur le graphique par une brusque augmentation de la fraction volumique à l'approche de la membrane. L'échelle utilisée ne permet pas

d'observer la transition entre la concentration dans le sein de la solution et l'apparition de la couche de polarisation qui est continue.

L'évolution de l'épaisseur de la couche de polarisation peut être tracée pour chaque boucle de pression effectuée par le modèle en fonction de la distance normalisée sur l'axe de la membrane.

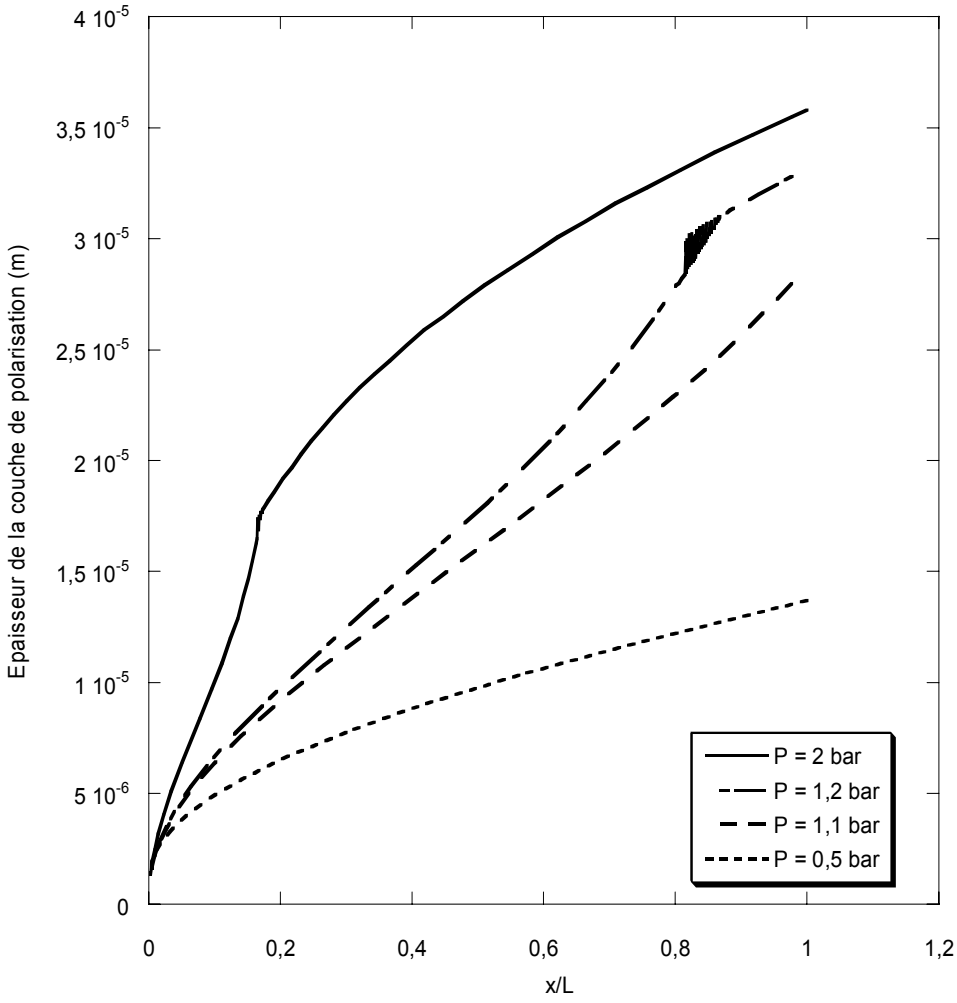


Figure V-9 : Evolution axiale de l'épaisseur de la couche de polarisation le long de la membrane pour différentes pressions, le colmatage apparaît pour les deux courbes supérieures.

Sur la Figure V-9, on peut noter le développement axial de la couche de polarisation (δ) pour différentes pressions. On constate que δ augmente le long de l'axe de la membrane, ce qui est un phénomène attendu (chapitre II). Ensuite, on voit que δ augmente avec la pression ce qui est dû à l'augmentation de la quantité de matière amenée par convection.

L'apparition du flux critique se met en évidence sur ces courbes par une inflexion : sur la courbe correspondant à une pression de 1,1 bar, un amas de points est dû aux difficultés de convergence de la simulation dans la zone où le colmatage apparaît. Pour P = 1,2 bar, le flux critique est atteint pour

des valeurs de x/L > 0,8 et pour x/L > 0,2 à 2 bars. Dans les zones où un colmatage est présent, on constate qu'un profil en $x^{1/3}$ semble se dessiner comme pour la simulation à 0,5 bar. Ce type de développement est aussi visible pour d'autres conditions de simulation (Figure V-6) où le flux critique est atteint sur toute la membrane (conditions de flux limite). Le profil de développement en $x^{1/3}$ est souvent une hypothèse utilisée dans les procédés pour l'évolution de δ lorsque les coefficients de diffusion sont considérés constant.

Dans cette présente étude tenant compte d'une évolution de D avec ϕ, ce développement en $x^{1/3}$ peut varie peu (max 0,16 % volumique) et D évolue faiblement dans cette zone. Lorsque le flux critique est atteint en tout point de la membrane, la fraction volumique critique est atteinte sur toute la membrane. Le coefficient de diffusion moyen de la couche le long de la membrane est aussi dans ce cas quasiment constant ce qui explique le développement en $x^{1/3}$. Ces simulations valident cette hypothèse en l'absence de dépôt ou pour un dépôt sur la totalité de la membrane.

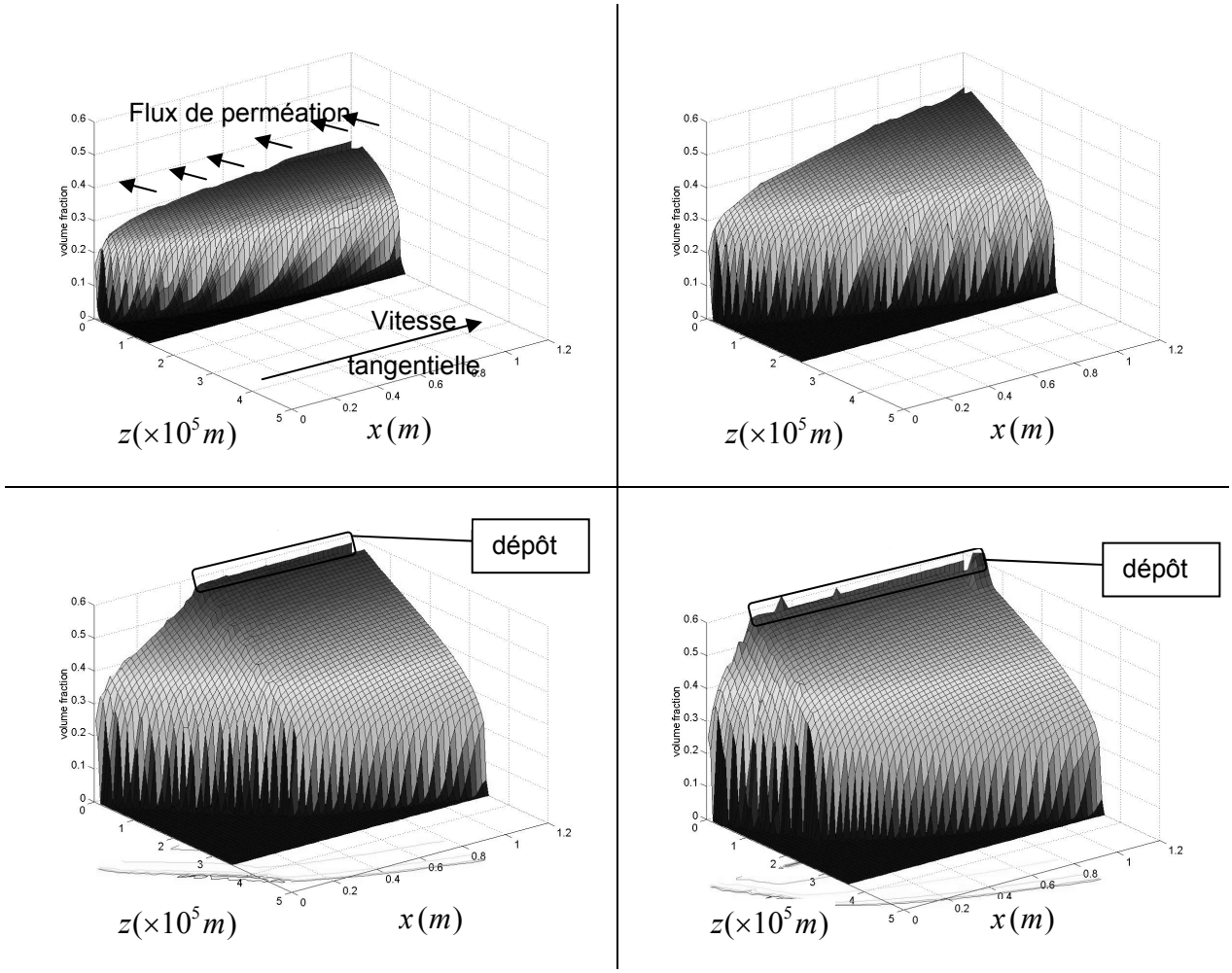


Figure V-10 : Evolution des profils de concentration le long de la membrane pour quatre pressions différentes (0,5 ; 1 ; 1,5 et 2 bar) : le flux critique est atteint entre 1 et 1,5 bar.

En utilisant toutes les données locales fournies par la simulation, il est possible de tracer des profils de concentration en deux dimensions (axiale et radiale).

Sur la Figure V-10, on constate que ϕ_w augmente avec la pression et la distance sur l'axe de la membrane (comme sur la Figure V-8). Sur la Figure V-10, le gradient de concentration se développe sur les deux premières vignettes et atteint ϕ_{crit} à la surface de la membrane sur la troisième vignette.

Ce type de représentation est utile à la visualisation et la compréhension qualitative des phénomènes de développement de gradient de concentration et de dépôt, cependant, elle ne permet pas la comparaison quantitative des valeurs locales ni la confrontation à des mesures expérimentales moyennes.

2. Evolution axiale du flux local.

La valeur du flux en fonction de la distance axiale est le résultat brut de la modélisation, conséquence de la fraction volumique à la membrane à cause de l'augmentation de la couche de polarisation (eq.[V.18]). Pour rappel, si ϕ_{crit} est dépassée au niveau de la membrane en résolvant le bilan de matière, le modèle calcule la valeur d'une résistance de dépôt (eq. [V.19]). Dans un premier temps, (pour des faibles pressions correspondant à un colmatage négligeable), la variation du flux en fonction de la distance axiale, est la conséquence de la perte de charge dans la membrane et du phénomène de polarisation de concentration (Figure V-5). Cette variation permet surtout de visualiser l'évolution du flux critique local le long de l'axe de la membrane.

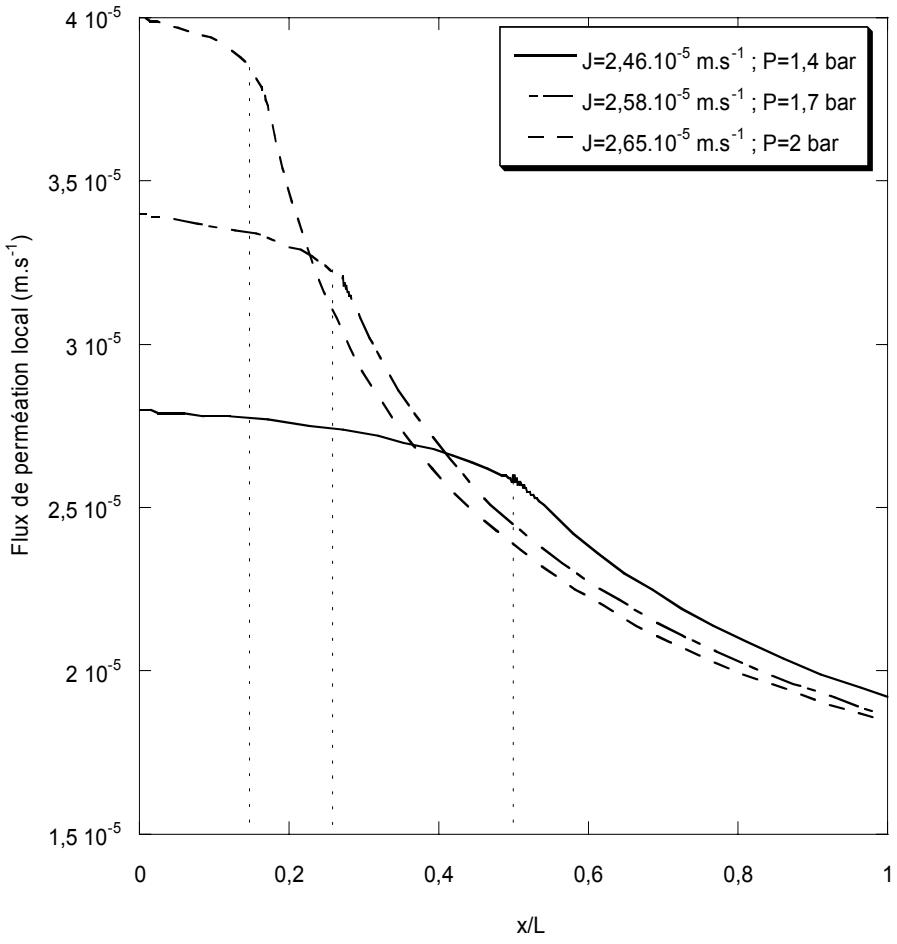


Figure V-11 : Evolution du flux de perméation local le long de la membrane pour différents flux moyens.

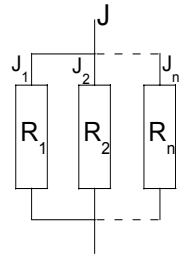
En parcourant sur la Figure V-11 l'axe de la membrane, on constate une diminution lente du flux de perméation puis une rupture de pente (représentée par des lignes pointillées verticales) vers une diminution plus rapide de flux correspondant à une zone de colmatage. Dans cette dernière, les flux de perméation sont quasi-équivalents aux flux critiques locaux. Pour P = 1,4 bar, les flux critiques locaux sont atteints sur la zone de la membrane comprise entre x/L = 0,5 et x/L = 1. On constate qu'avec l'augmentation de la pression, cette zone de flux critiques se développe vers l'entrée de la membrane. Une légère augmentation de pression entraîne une augmentation moyenne du flux qui se matérialise par :

- Une augmentation de résistance de colmatage dans la zone où un flux critique existe à cause de l'augmentation de la couche de polarisation (Figure V-9)
- L'apparition d'un dépôt sur une partie de l'autre zone.

Physiquement, au niveau de la rupture de pente, la matière près de la membrane est instable. L'augmentation de pression déstabilise les particules et les fait se déposer sur la membrane.

3. R_c/R_m et pression osmotique moyens

Pour accéder aux valeurs moyennes de R_c/R_m et de pression osmotique il est nécessaire de traiter les valeurs brutes (valeurs locales) fournies par le modèle. Ces valeurs moyennes pourront alors être comparées aux valeurs expérimentales.



$$J = \sum_n J_n$$

comme $J_n = \frac{\Delta P}{\mu R_n}$,

$$R \neq \sum_n R_n$$

Pour faire une moyenne des résistances et de la pression osmotique, il est nécessaire de tenir compte des phénomènes physiques ayant lieu lors de la filtration. En effet, le flux moyen est la somme des flux locaux (figure ci-contre). Et comme le flux local est fonction de l'inverse de la résistance, la résistance moyenne n'est pas égale à la moyenne des résistances. Afin de trouver la résistance moyenne, il faut intégrer les flux locaux sur la longueur de la membrane de ce qui revient à écrire l'équation suivante :

$$J = \int_0^L J(x)d(x) \qquad [V.21]$$

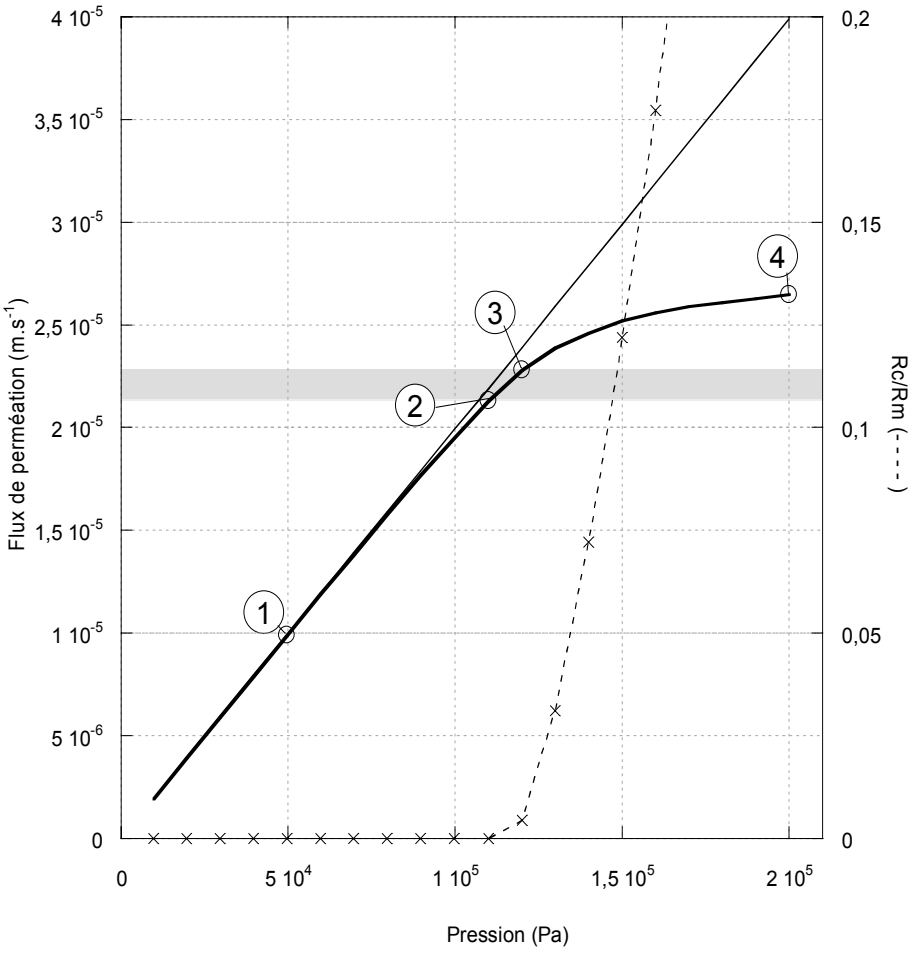
avec le flux local égal :

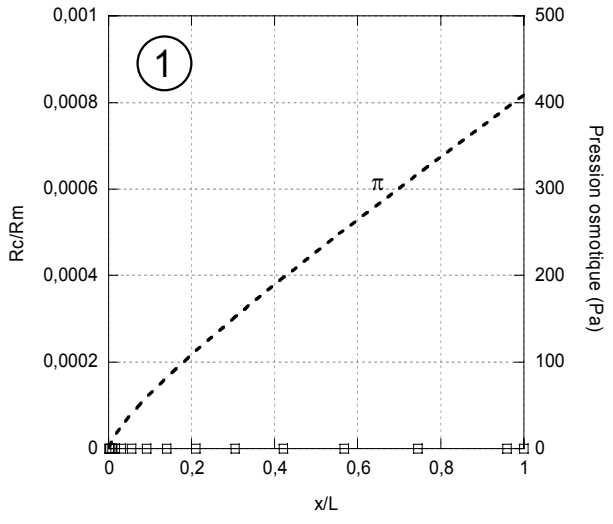
$$J(x) = \frac{\Delta P(x)}{\mu\left(R_m + R_c(x)\right)} \qquad [V.22]$$

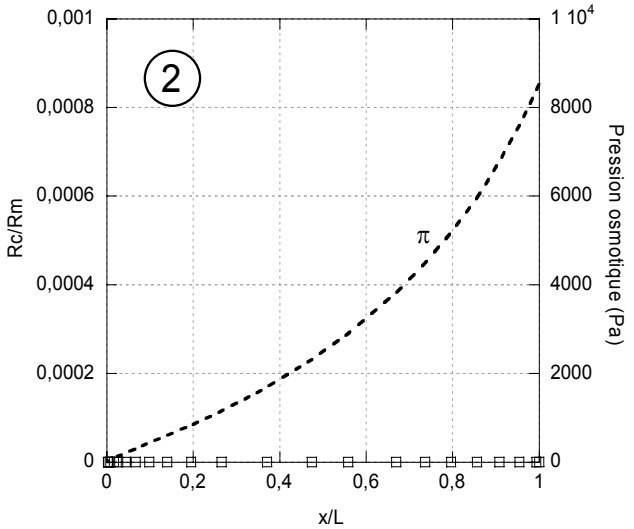
La somme des résistances locales ne revient donc pas à faire la somme des résistances par l'addition des flux locaux. Il est donc nécessaire pour calculer la résistance moyenne sur la membrane d'intégrer les résistances locales le long de l'axe de la membrane de la façon suivante :

$$\frac{1}{\left(R_c + R_m\right)} = \frac{1}{L\,R_m}\int_0^L \frac{1}{\left(\frac{R_c(x)}{R_m} + 1\right)}dx \qquad [V.23]$$

Cette résistance est directement comparable à celle donnée par les résultats des expériences.
La pression osmotique globale est calculée comme au chapitre précédent : pour une pression donnée, on connaît les résistance (de la membrane et de colmatage) ainsi que le flux. La pression osmotique peut alors être calculée à l'aide de l'équation [V.19].


4 10-5
3,5 10-5
3 10-5
2,5 10-5
2 10-5
1,5 10-5
1 10-5
5 10-6
0
0,2
0,15
0,1
0,05
0
0
5 104
1 105
1,5 105
2 105
Flux de perméation (m.s-1)
Rc/Rm (- - - -)
Pression (Pa)
1
2
3
4


0,001
0,0008
0,0006
0,0004
0,0002
0
500
400
300
200
100
0
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
Rc/Rm
Pression osmotique (Pa)
x/L
1
π


0,001
0,0008
0,0006
0,0004
0,0002
0
1 104
8000
6000
4000
2000
0
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
Rc/Rm
Pression osmotique (Pa)
x/L
2
π

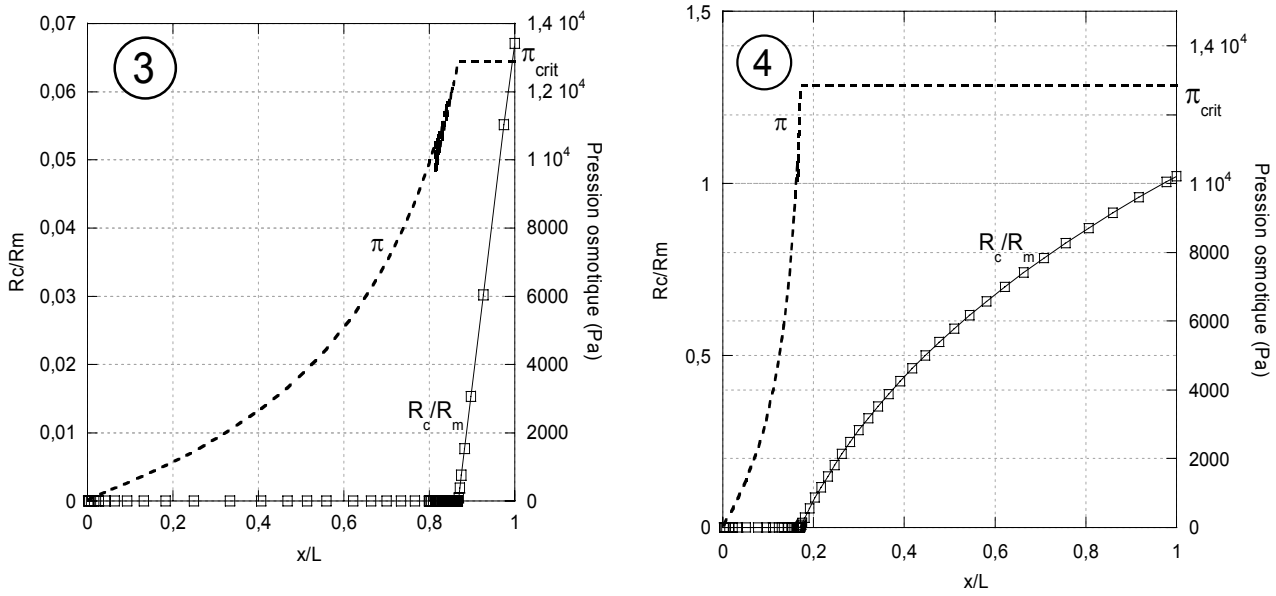


Figure V-12 : Suivi d'une filtration par différents paramètres globaux et locaux : évolution du flux et du ratio Rc/Rm global en fonction de la pression et détail pour quatre points particuliers ($J = J_{eau}$; $J < J_{crit}$; $J > J_{crit}$; $J \sim J_{limite}$) de l'évolution du ratio R_{irr}/R_m local (traits et carrés) et de la pression osmotique locale (pointillés) en fonction de la longueur normalisé de la membrane.

On voit sur la Figure V-12 l'évolution du flux en fonction de la pression appliquée ainsi que l'apparition de la résistance de colmatage irréversible. Les deux premières vignettes montrent l'évolution locale de la pression osmotique alors qu'aucun dépôt n'est présent sur la membrane donc pour des flux inférieurs au flux critique. Les deux autres représentent l'évolution de la pression osmotique et la croissance du dépôt le long de la membrane pour des flux situés au dessus du flux critique. Sur la première vignette, la pression osmotique augmente depuis x/L= 0 vers x/L = 1 où elle atteint 400 Pa. Sur la vignette 2, la pression osmotique atteint en fin de membrane la valeur de environ 8000 Pa. On constate sur la figure principale J vs. ΔP que le flux de perméation relatif à la suspension de latex commence à s'écarter du flux à l'eau. Sur la troisième vignette, la pression osmotique a atteint la pression osmotique critique en fin de membrane (de x/L ~ 0,8 à x/L =1), et par conséquent, une résistance de dépôt commence à apparaître. A partir de ce moment on peut considérer que l'écart par rapport au flux à l'eau est dû non seulement à la pression osmotique mais aussi à la résistance de colmatage qui vient d'apparaître. Sur la dernière vignette, la pression osmotique critique est atteinte sur la majorité de la longueur de la membrane laissant apparaître un développement de résistance le long de la membrane à partir de x/L~0,2. Sur la représentation J vs. ΔP, on constate que le flux commence à tendre vers le flux limite qui sera la valeur de flux pour laquelle toute la surface de la membrane sera colmatée. Au delà de cette valeur, comme la pression osmotique critique sera atteinte sur toute la membrane, toute augmentation de pression entraînera une augmentation de résistance qui fera diminuer le flux jusqu'au flux limite qui sera atteint à l'état stationnaire.

A partir de ces données de flux moyen simulé, il est possible de déterminer la pression osmotique et la résistance de colmatage globale, c'est-à-dire des paramètres directement comparables aux paramètres déterminés expérimentalement par les expériences de détection de flux critique.

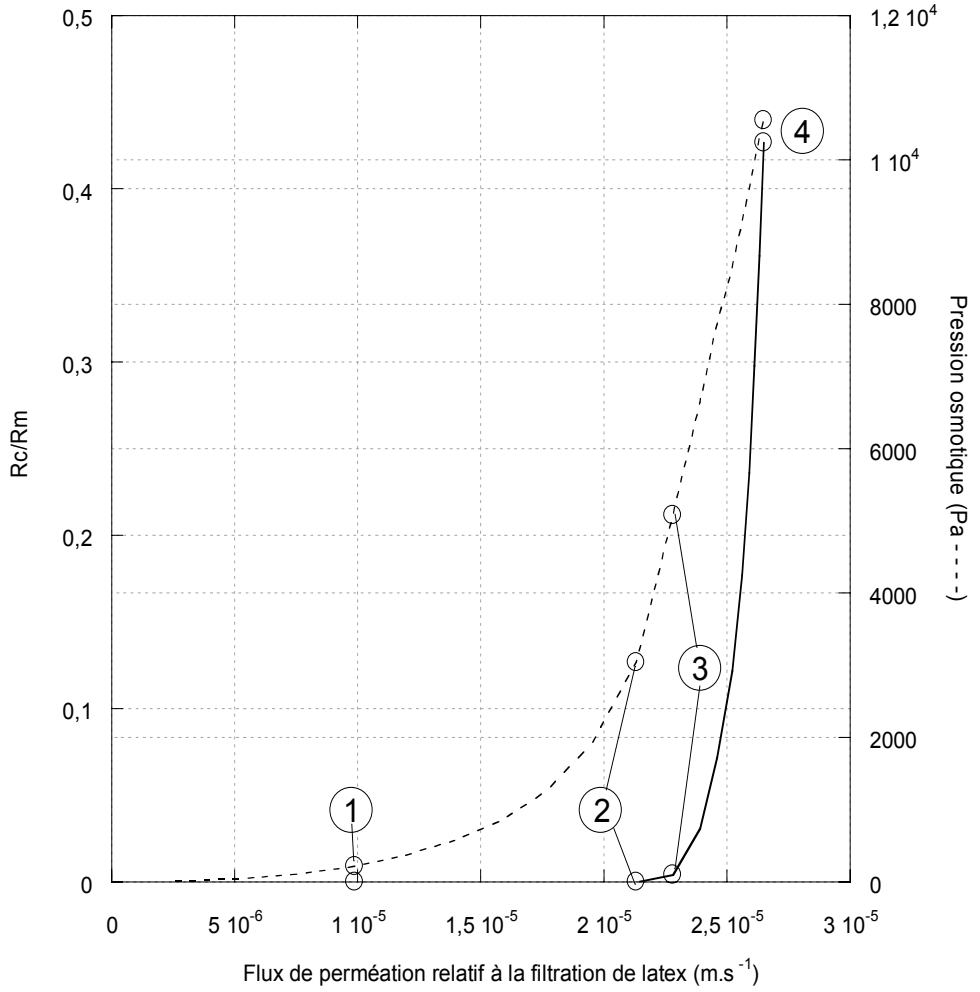


Figure V-13 : Evolution de la pression osmotique et de Rc/Rm global en fonction du flux de perméation.

La Figure V-13 montre les variations globales (sur toute la longueur de la membrane) de la pression osmotique et de la résistance irréversible avec le flux de perméation relatives aux données présentées sur la Figure V-12. Aux points 1 et 2, le flux critique n'est pas encore atteint, et seule la pression osmotique limite le transfert de solvant. Au point 3, une résistance irréversible apparaît globalement qui correspond à une résistance localisée en fin de membrane (vignette 3 de la Figure V-12). On voit sur cette figure que la pression osmotique commence à croître avant l'augmentation de la résistance, ce qui est expliqué par l'apparition et le développement de la couche de polarisation avant le dépôt. La pente de la pression osmotique n'a pas de fléchissement avec l'augmentation du flux de perméation. Pourtant, cette courbe de pression osmotique tend vers un maximum qui est la pression

osmotique critique (ici ~ 13 k Pa). Ce maximum est évident sur une représentation en fonction du flux à l'eau (ou de la pression appliquée) telle que sur la Figure V-14. Ainsi, sur cette figure, on peut observer les différentes évolutions de la résistance et de la pression osmotique aux niveaux local et global en fonction de la pression appliquée.

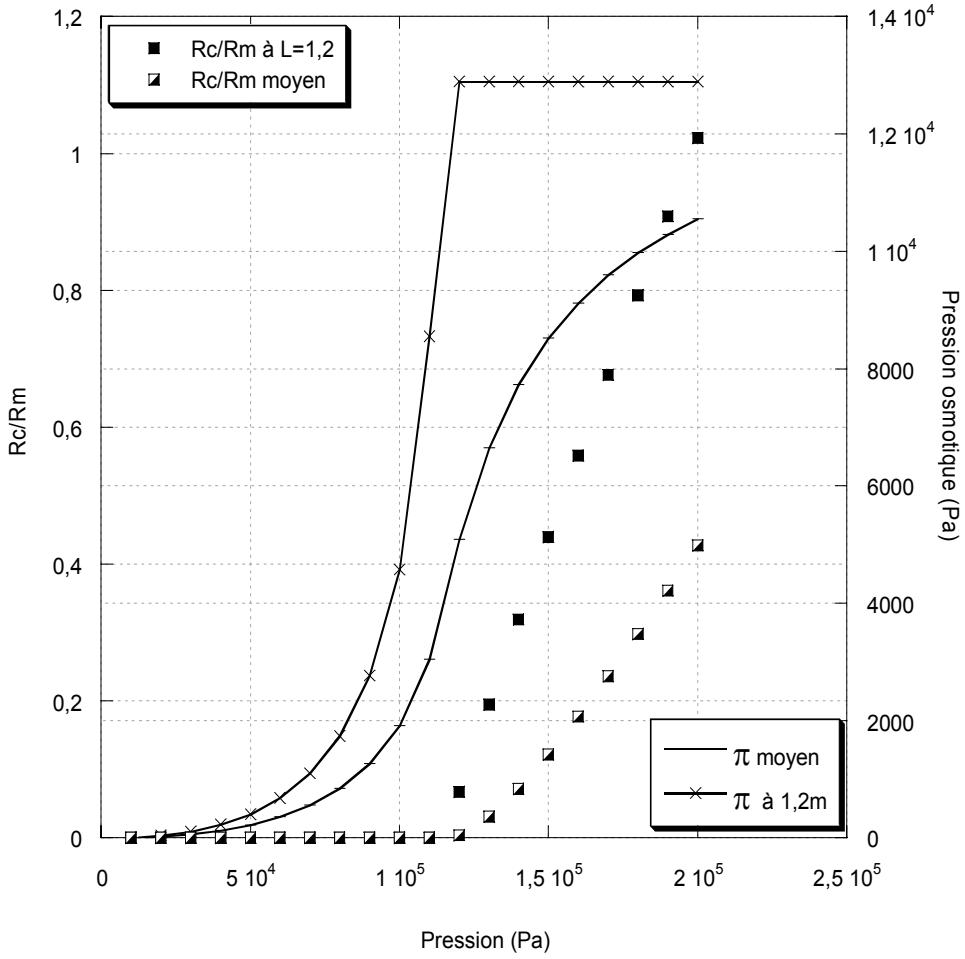


Figure V-14 : Evolution de la pression osmotique et du ratio Rc/Rm au niveau local et global en fonction de la pression appliquée (résultats calculés).

Pour les faibles pressions transmembranaires, la couche de polarisation commence à se construire en fin de module puis se développe le long de l'axe de la membrane (la pression osmotique moyenne augmente). Puis, en augmentant la pression, la transition entre un dépôt réversible et irréversible apparaît en fin de membrane dès que la pression osmotique locale a atteint la fraction volumique critique. A ce moment là, la résistance irréversible commence à augmenter de façon notoire. On peut préciser que la transition nette entre le passage d'un liquide à un solide pour la valeur de ϕ_{crit} est un phénomène qui est observé expérimentalement (figure IV-12).

On constate ensuite que la pression osmotique moyenne augmente et tend vers la pression osmotique critique (pression osmotique pour laquelle une transition liquide solide est observée). En

outre, il est important de constater que la pression osmotique moyenne, lors de l'apparition du dépôt (à L = 1,2 m), est environ de 4000 Pa ce qui est bien inférieur à la pression osmotique critique qui est de environ 13000 Pa.

Sur ce type de représentation, le flux critique est déterminé lors de l'apparition d'une résistance de colmatage irréversible. Sur la figure, le flux critique a une valeur non nulle pour 12.10^{-6} m.s^{-1} donc le flux critique apparaît entre 11 et 12.10^{-6} m.s^{-1}.

Ce type d'analyse permet de comparer et d'analyser l'augmentation et la croissance du dépôt localement, et de pouvoir comparer les valeurs globales (moyennes) avec les données accessibles expérimentalement.

D. Etude de sensibilité du modèle

Cette partie analyse la sensibilité du modèle en fonction de différents paramètres lorsqu'il est alimenté par des fonctions $\pi = f(\phi)$ de formes différentes. En annexe IV l'évolution du flux critique est analysée lorsque le modèle est alimenté par des courbes $\pi = f(\phi)$ directement fournies par le modèle de pression osmotique présenté dans le chapitre III.

1. Etude théorique de la forme de la courbe de pression osmotique

La forme de la courbe de pression osmotique en fonction de la fraction volumique en particules va être étudiée. L'objectif est de mettre en évidence la sensibilité du flux critique (donc du comportement en filtration d'une suspension) vis-à-vis de suspensions qui n'ont pas la même forme de pression osmotique mais les mêmes bornes. Ainsi, la fraction volumique critique et la pression osmotique critique seront fixées pour les trois courbes, et choisie pour être proche des résultats expérimentaux (π_{crit} = 15 000 Pa, ϕ_{crit} = 0,6).

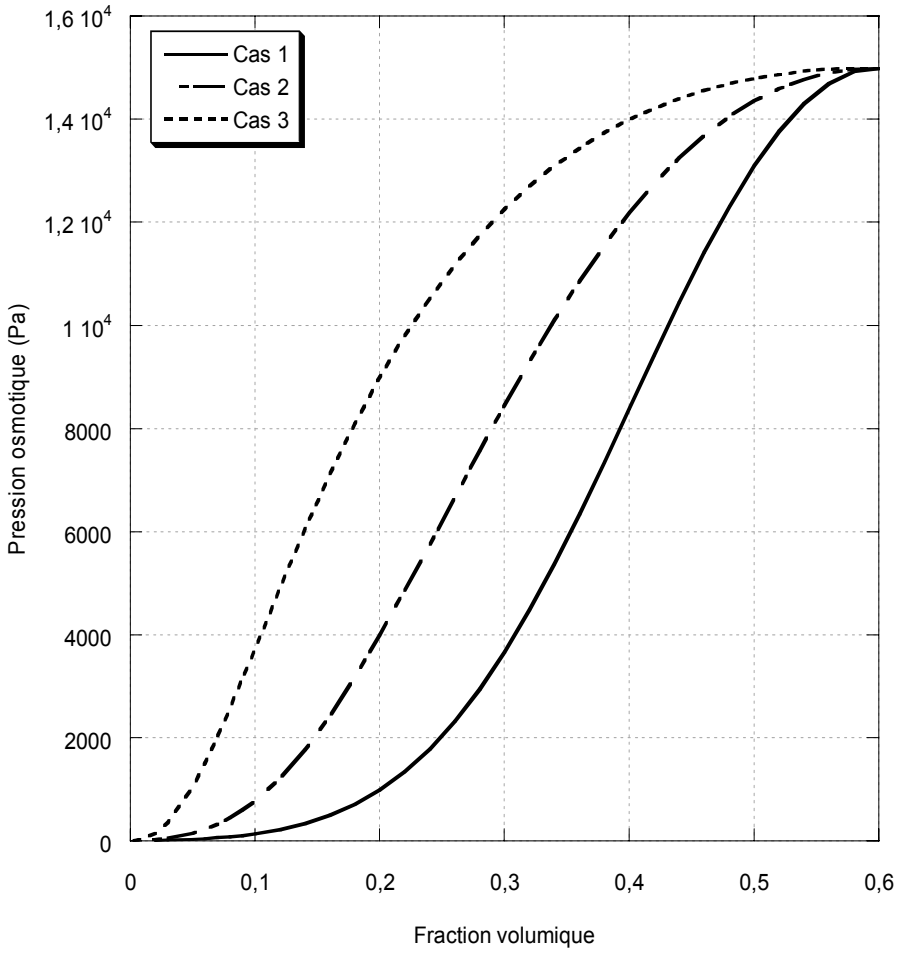


Figure V-15 : Evolution de deux pressions osmotiques avec la même fraction volumique critique forcée à 0,6, cas 1, 2 et 3.

La Figure V-15 montre l'évolution de trois courbes de pressions osmotiques en fonction de la fraction volumique. Les fonctions des courbes de pressions osmotiques entrées dans le modèle doivent être des fonctions dérivables analytiquement étant donné que la dérivée doit être entrée dans le modèle pour la description du coefficient de diffusion. Le type d'équations choisi ici permet d'avoir une asymptote horizontale au niveau de la fraction volumique critique : cette asymptote n'est pas expérimentalement visible dans cette étude mais les modèles théoriques et des expériences précises dans cette zone montrent son existence:

$$Pi(\phi) = \exp\left[\left(\frac{1}{\phi.a+b} + \frac{1}{\phi.c+d} + \frac{1}{\phi.e+f}\right)^{-1}\right] \qquad [V.24]$$

et sa fonction dérivée associée :

$$Pi'(\phi) = -\left(\frac{\frac{a}{a\phi+b} + \frac{c}{c\phi+d} + \frac{e}{e\phi+f}}{\left(\frac{1}{a\phi+b} + \frac{1}{c\phi+d} + \frac{1}{e\phi+f} \right)^2} \right) * Pi(\phi) \qquad [V.25]$$

Les paramètres a, b, c, d, e et f sont choisis de telle façon que les courbes aient des formes différentes.

Paramètre	Cas1	Cas2	Cas3
a	39.757	117.22	364.88
b	2.5214	2.6962	2.5844
c	-14.185	-2.8608	-0.79399
d	24.262	13.118	10.798
e	4.4617	4.1836	2.3779
f	383.05	383.09	383.22

Tableau V-2 : Donnée utilisées dans les équations précédentes pour la simulation.

Ces données permettent de simuler une filtration, les différents cas sont représentés sur la Figure V-16 en flux en fonction de la pression. On constate que le comportement de ces suspensions en filtration est complètement différent.

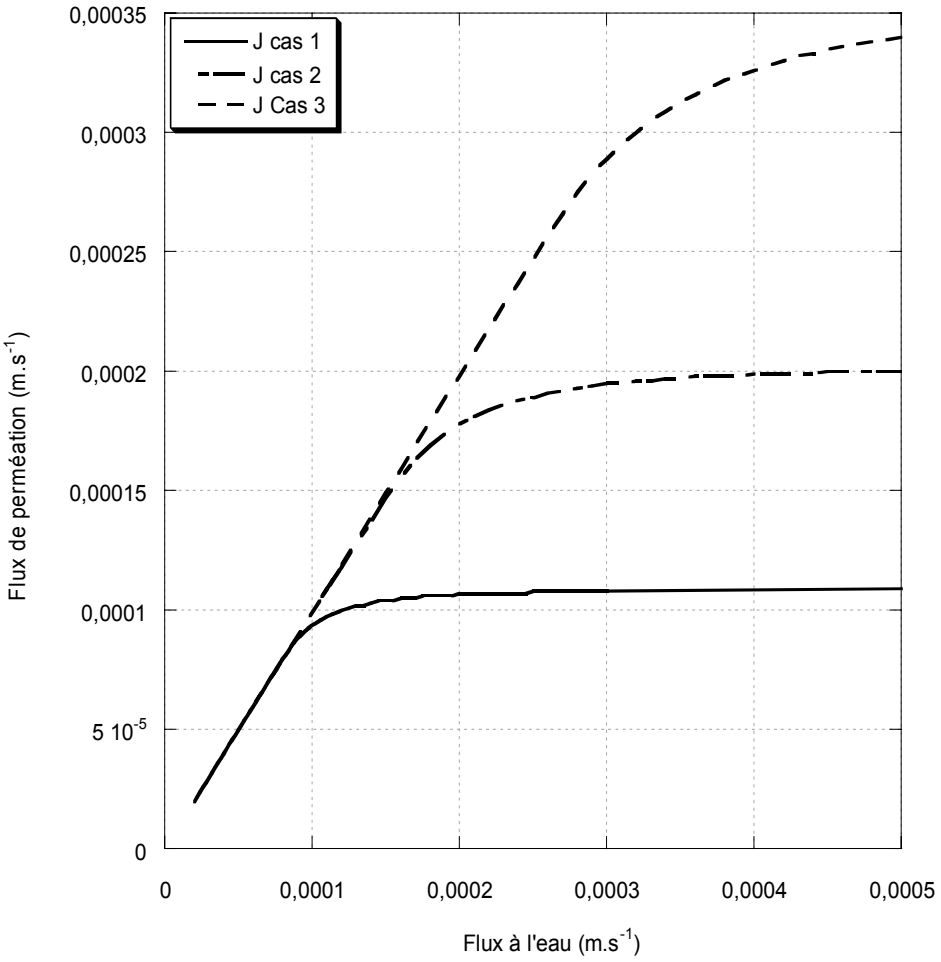


Figure V-16 : Evolution du flux en fonction de la pression pour trois profils de pression osmotiques différents présentés précédemment, pour une concentration de 0,5 g.L^{-1}.

D'après cette figure, les flux critiques correspondants aux différents cas étudiés sont respectivement de 7,1.10^{-5} m.s^{-1} pour le cas 1, 1,6.10^{-4} m.s^{-1} pour le cas 2, et 2,7.1^{-4} m.s^{-1} pour le cas 3. Il apparaît donc que la solution correspondant au cas 1 est celle qui va le plus mal se filtrer. La décorrélation de la pression osmotique et de la résistance de membrane est présenté en annexe V.

On constate que le simple fait de changer la forme de la courbe peut changer l'apparition du flux critique du simple au quadruple. Analysons les courbes de coefficient de diffusion de ces particules en fonction de la fraction volumique pour ces trois cas.

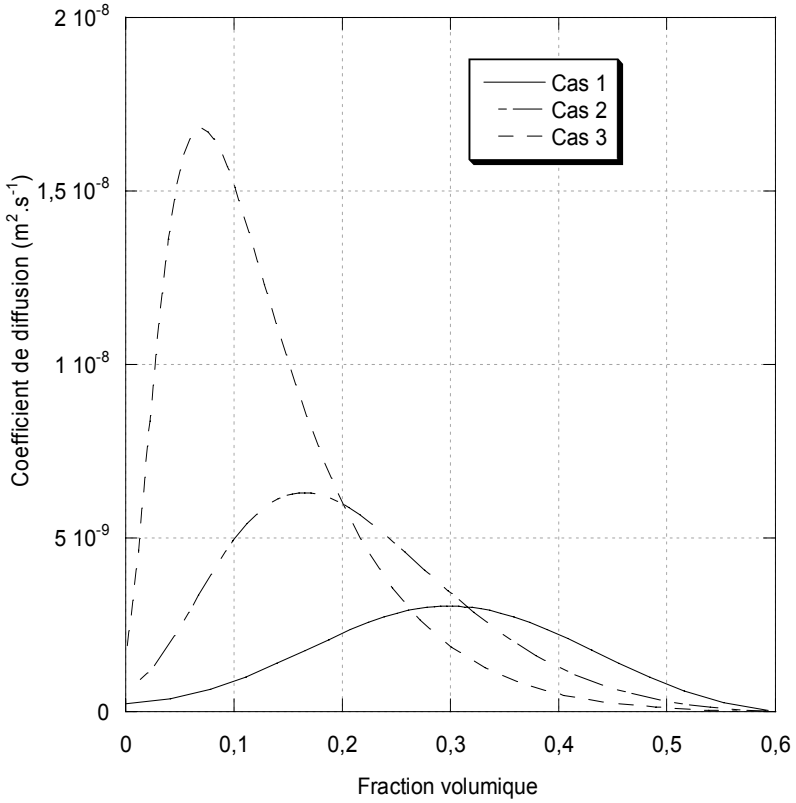


Figure V-17 : Evolution de la diffusion des particules en fonction de la fraction volumique dans les trois cas étudiés.

La Figure V-17 montre le coefficient de diffusion des particules en fonction de la fraction volumique des particules des trois cas étudiés. On voit sur la Figure V-17 que les courbes de diffusion pour les cas 2 et 3 se croisent pour une fraction volumique de 0,2. Le cas 2 – qui a un flux critique double par rapport au cas 3 – a une diffusivité qui est inférieure au cas 3 à partir de 0,2 et supérieure avant. Entre les cas 1 et 3, la différence dans la diffusivité des espèces se situe là aussi avant une fraction volumique de 0,2.

On constate qu'avec des courbes de pression osmotique relativement similaires, le comportement en filtration de ces suspensions sera complètement différent. Le cas 1 correspondant à la suspension dont le comportement est le plus colmatant. Pour celui-ci, on constate que le coefficient de diffusion maximum (le plus élevé atteint sur la gamme de fraction volumique considérée) est le plus faible et le plus déplacé vers les hautes fractions volumiques. La valeur de ce maximum augmente et se déplace vers les faibles fractions volumiques lorsque on passe du cas 1 au cas 2 puis au cas3. Il semble donc qu'une valeur importante du maximum de diffusion soit corrélable à un flux critique important.

Que se passe t'il lorsque la fraction volumique de la suspension filtrée augmente ? Plus spécialement, lorsque ϕ suspension est supérieure à la valeur de ϕ pour laquelle le maximum de diffusion est atteint ?

Afin de répondre à cette question, des simulations ont été effectuées pour des fractions volumiques allant de $\phi = 10^{-4}$ à $\phi = 0,5$ afin de couvrir toute la gamme de fraction volumique.

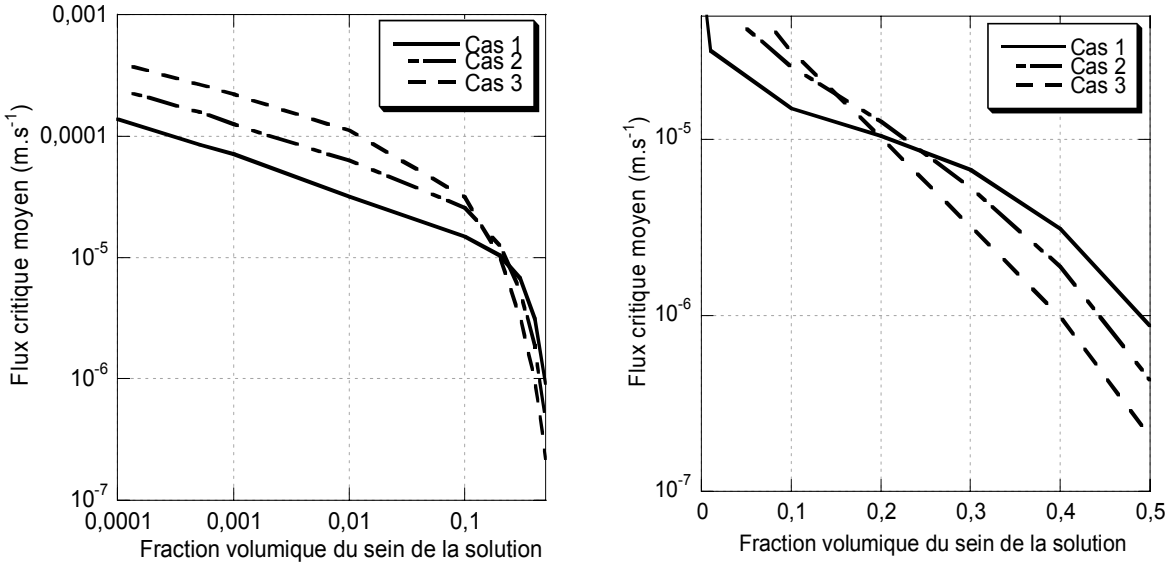


Figure V-18 : Evolution du flux critique en fonction de la fraction volumique au sein de la solution pour les trois cas ; l'échelle de la figure de droite est en semi-log et celle de gauche en log log.

La Figure V-18 représente l'évolution du flux critique avec l'augmentation de la fraction volumique en suspension. On constate que le flux critique diminue avec l'augmentation de ϕ suspension. La meilleure filtrabilité du cas 3 est visible sur la figure de droite car son flux critique est plus élevé pour une fraction volumique allant de $\phi = 10^{-4}$ à $\phi = 0,1$. Pour les fractions volumiques plus élevées (i.e. : au delà de 0,1), les courbes de flux critique s'inversent : ainsi, pour une fraction volumique supérieure à 0,25, la suspension du cas 1 se filtre mieux que les deux autres. Ces variations confirment alors l'importance de la diffusion sur le flux critique, ou plus exactement à l'évolution de D (ϕ) (Figure V-17). Ce n'est pas exactement la pression osmotique qui exprime l'aptitude d'un milieu à être filtré mais sa dérivée par rapport à ϕ.

Considérons ces trois cas dans un procédé fonctionnant en batch, jusqu'à une fraction volumique de 0,15 : la suspension du cas 3 sera celle qui se filtrera le mieux, et au delà de 0,25, la solution cas 1 sera celle qui se filtrera le mieux. Bien connaître la pression osmotique en fonction de la fraction volumique d'une suspension à filtrer permettrait donc de comparer la filtrabilité d'une suspension. En outre, des fractions critiques maximales (ou minimales) à ne pas dépasser pour garder une « bonne

filtrabilité » pourraient être fixées. Des zones optimales (fonction de la diffusivité des espèces) permettraient éventuellement de comparer des procédés : filtration vs. centrifugation…

2. Effet de la fraction volumique critique.

L'objectif de ce paragraphe est d'évaluer l'impact des différentes parties d'une courbe $\pi = f(\phi)$ sur le flux critique. Pour cela, des calculs de flux critique ont été réalisés pour différentes fractions volumiques critiques avec les courbes $\pi = f(\phi)$. En reprenant deux des cas étudiés précédemment (cas 1 et cas 3), l'analyse de l'effet de la fraction volumique critique va être présentée. Le flux critique est simulé pour différentes valeurs de fraction volumique critique, le flux critique le plus élevé est atteint lorsque la fraction volumique critique est la plus élevée (0,6). Afin de comparer l'évolution des flux critiques des cas 1 et 3, les flux critiques sont normalisés avec ce précédent flux. La Figure V-19 représente l'évolution du flux critique normalisé en fonction de la fraction volumique critique (échelle de gauche) et l'évolution du coefficient de diffusion en fonction de la fraction volumique (échelle de droite).

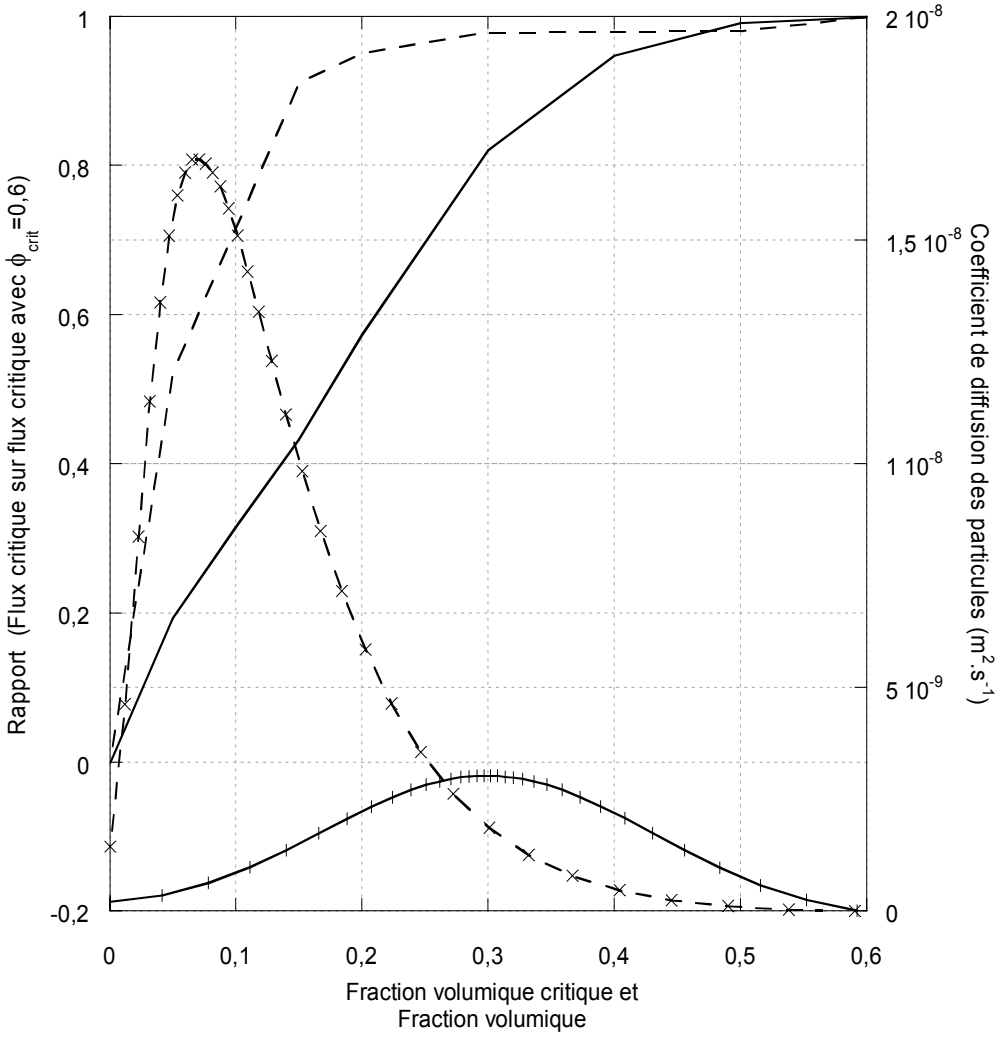


Figure V-19 : Evolution du rapport flux critique normalisé en fonction de la fraction volumique critique (échelle de gauche) ; et évolution du coefficient de diffusion en fonction de la fraction volumique pour les cas 1 (ligne pleine) et 3 (ligne pointillée).

Sur cette figure, on constate que le flux critique augmente avec la fraction volumique critique ; l'augmentation est dans un premier temps rapide puis ensuite se stabilise ou évolue plus faiblement et cela pour les deux cas. Le fait que la fraction volumique critique soit à 0,3 ou à 0,6 n'a pas d'effet sur le flux critique dans le cas1. Il est donc possible de dire que la concentration des particules d'une fraction volumique de 0,3 à 0,6 nécessite peu d'énergie. La force de traînée (force due à un flux de perméation) pouvant amener un groupe de particules à une fraction volumique de 0,3 pourra quasiment amener un groupe de particules à une fraction volumique de 0,6.

L'explication de ce phénomène est liée à la diffusion des particules qui ont un maximum dans la zone de fraction volumique 0 à 0,2 dans le cas 1 ; au delà de cette zone, les particules ont une diffusion faible et donc, n'opposeront pas de résistance à la surconcentration. Le même phénomène est

observé pour le cas 1 dont le maximum de diffusion est autour de 0,3, et au delà de 0,45, les particules sont peu diffusives, le flux critique évolue peu avec l'augmentation de la fraction volumique critique.

De façon plus générale, il apparaît donc que la sensibilité de la filtration vis-à-vis de la courbe de pression osmotique correspond aux gammes de fraction volumique où la diffusivité est maximale ; la valeur de la pression osmotique critique ou de la fraction volumique critique n'est pas le seul paramètre représentatif vis-à-vis de la compression. On constate en effet une variation de seulement 2 % pour une fraction volumique critique variant de 0,6 à 0,3 alors que la pression osmotique critique varie de 15000 à 9000 Pa. La résistance d'une suspension face à la surconcentration est plutôt relative à la dérivée de la pression osmotique. Les courbes de diffusion en fonction de la fraction volumique critique peuvent permettre de déterminer la conduite à suivre pour concentrer une suspension colloïdale.

E. Conclusions

Les premières conclusions portent sur l'étude de la sensibilité du modèle intégrant le calcul de la filtrabilité d'une solution à partir de paramètres microscopiques de la suspension tels que la taille, la force ionique de la solution et le potentiel zêta. Les résultats de la simulation en 2D donnent une évolution du profil de la couche de polarisation en $x^{1/3}$ (observé dans la littérature pour des modèles avec un coefficient de diffusion constant) dans des conditions spécifiques : lorsque le flux de perméation est bien inférieur au flux critique et lorsque le flux critique est atteint sur toute la membrane. La sensibilité du modèle a été montrée vis-à-vis de la pression osmotique lorsque les paramètres de taille et de force ionique sont changés. En traçant le flux critique en fonction de la taille des particules, des maxima de flux critique sont observés. L'étude de la forme des courbes de pressions osmotiques en fonction de la fraction volumique des particules a montré qu'elles ont une influence importante sur l'apparition des dépôts. C'est plus particulièrement les variations de la diffusivité maximale en fonction de la fraction volumique des particules qui entraînent un effet important sur l'accumulation. L'effet de la fraction volumique critique a aussi été étudié, et il ressort de cette analyse qu'une variation de ϕ_{crit} ou de π_{crit} (du simple au double) dans une zone de faible diffusivité (quelques pourcents) n'a qu'un effet minime sur le flux critique.

VI. Discussion générale

L'objectif de ce chapitre est de discuter de façon générale les résultats obtenus dans les chapitres précédents en terme de caractérisation de la suspension, de filtration et de modélisation. A plus long terme, la mise en évidence d'interactions fortes entre ces différents points pourrait permettre de mieux anticiper le fonctionnement d'un procédé voire de développer des outils de prédiction du colmatage.

Actuellement, le verrou pour le développement de tels outils vient à la fois de l'absence de bon modèle de fonctionnement mais aussi de l'absence de méthode de caractérisation pertinente du fluide traité vis-à-vis de l'opération de filtration. Le procédé d'ultrafiltration, bien que simple dans son concept, reste limité par des phénomènes complexes de colmatage : le fluide traité concentré à la membrane présente des propriétés complexes et fortement non idéales. Autour de cette idée, ce chapitre s'articule en deux sous chapitres bien différents dans l'approche du problème mais aussi relativement complémentaires.

Dans une première partie (A), nous comparerons les résultats expérimentaux de détermination de flux critique (chapitre III) aux résultats de la simulation (modèle présenté au chapitre IV) réalisée à partir des mesures expérimentales de pression osmotique (chapitre II).

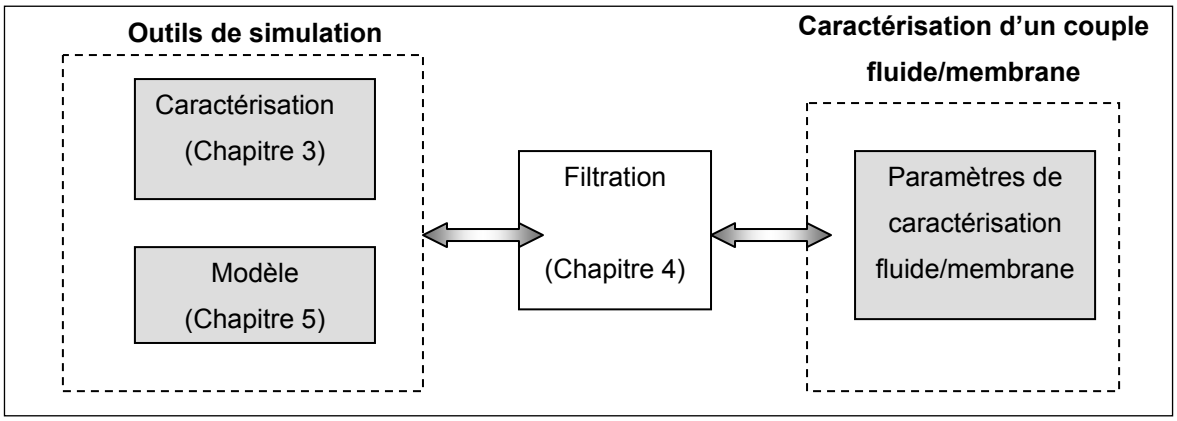


Figure VI-1 : Présentation des axes de fonctionnement des outils de simulation.

Dans une deuxième partie (B), nous proposerons un outil permettant d'exploiter les données de filtration en intégrant une possible distribution du flux critique. Les données de filtration peuvent être en effet considérées comme une façon de caractériser le couple fluide/membrane dans l'idée de :

- Fournir à l'utilisateur, ou à l'ingénieur la possibilité de déduire d'expériences de filtration des paramètres critiques lui permettant d'appréhender le fonctionnement membranaire à grande échelle
- De caractériser l'importance du colmatage d'un fluide vis-à-vis d'une membrane donnée

Ces deux approches sont bien évidemment de natures bien différentes (Figure VI-1) :

- La première approche permet d'évaluer la prévision du colmatage à partir de caractérisation du fluide et d'un modèle de simulation adapté. Cette approche est basée sur une description physique du fluide, de ses propriétés et d'un modèle relativement rigoureux à l'échelle locale.
- La deuxième approche permet l'interprétation des résultats de filtration et de proposer une caractérisation d'un couple fluide/membrane en fonctionnement. Cela pourrait permettre de comparer une membrane (ou un fluide quelconque) à un couple fluide/membrane standard (caractérisé de façon approfondie). Cette approche, plutôt globale, prends en compte les conséquences d'une distribution de flux critiques locaux ou de flux locaux qui pourrait être induite naturellement par la complexité du système étudié : dispersion de l'hydrodynamique sur (vitesse tangentielle) et dans (distribution de porosité) la membrane et physicochimie de la suspension et de la membrane.

Ces deux approches sont ainsi complémentaires d'un point de vue de leur ambition respective, de leur niveau d'approche et constituent un ensemble trouvant une place différente dans la description des phénomènes qui pourrait à terme constituer une boite à outils pour la prévision du colmatage.

A. Evaluation du modèle de simulation

Initialement, le modèle fonctionnait avec les données de pressions osmotiques simulées par des modèles théoriques tels que présentés dans la partie caractérisation de suspensions de latex. Or, en comparant ces valeurs avec des valeurs expérimentales, nous avons pu constater l'écart important entre les pressions osmotiques expérimentales et simulées. De plus la grande sensibilité de ce modèle vis-à-vis de la pression osmotique en fonction de la fraction volumique a été démontrée (chapitre V). Il ne nous a donc pas paru pertinent de montrer des simulations effectuées avec des pressions osmotiques en fonction de la fraction volumique qui sont trop éloignées des expériences. Nous présenterons dans ce chapitre l'étude de l'adéquation entre les résultats expérimentaux de pression osmotique et les résultats de filtration. Pour ce faire, nous avons dû introduire les résultats de pression osmotique expérimentaux dans le modèle de filtration. Cette introduction a été réalisée :

En recalculant les données macroscopiques (taille et charge et force ionique) de la suspension afin que le modèle de pression osmotique traduise les variations expérimentales de pression osmotique

En utilisant des fonctions arbitraires permettant de réaliser un lissage correct de la pression osmotique (résultats présentés en annexes VI).

Ajustement de la pression osmotique

Comme mentionné précédemment, les courbes de pressions osmotiques simulées sont obtenues par un ajustement du potentiel zêta, de la taille et de la force ionique. Elles sont ensuite intégrées dans le modèle de pression osmotique afin de correspondre au mieux aux courbes expérimentales. Cette

approche a l'avantage de laisser un sens physique aux variations de pression osmotique avec la fraction volumique.

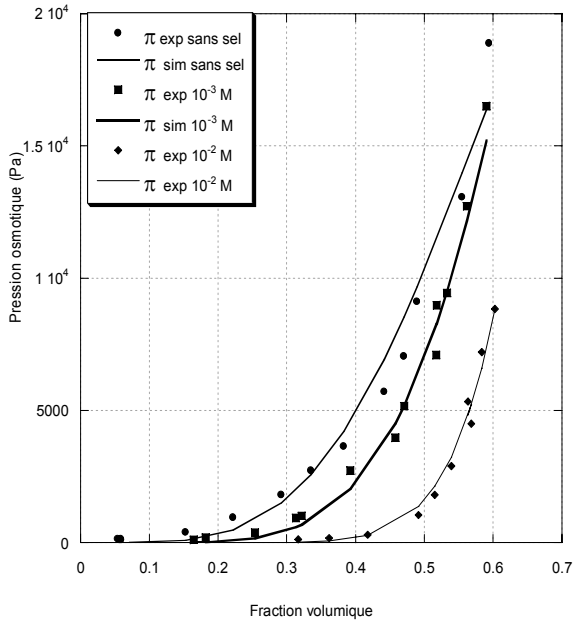


Figure VI-2 : courbes expérimentales et courbes ajustées intégrées dans le modèle pour la simulation de la filtration.

On note que l'ajustement aux données expérimentales (Tableau VI-1) est réalisé avec une mesure de taille similaire à la taille expérimentale (120 nm) et pour des valeurs de potentiels zêta proche des valeurs obtenues expérimentalement (10 – 100 mV). En revanche, les forces ioniques utilisées pour décrire les différentes courbes sont plus resserrées et présentent des écarts significatifs avec les valeurs expérimentales. Les paramètres d'ajustements restent cependant physiquement réalistes.

Expérience	10^{-4} M	10^{-3} M	10^{-2} M
$< \phi_{crit} <$	$0,59 < \phi_{crit} < 0,61$	$0,59 < \phi_{crit} < 0,67$	$0,60 < \phi_{crit} < 0,61$
$< \pi_{crit} <$ (Pa)	$18869 < \pi_{crit} < 23302$	$16492 < \pi_{crit} < 22173$	$8841 < \pi_{crit} < 13346$
Données de l'ajustement			
Diamètre des particules (nm)	120	120	120
ζ (- mV)	86,6	78,4	78,4
Force ionique (M)	$2,57.10^{-4}$	$6,62.10^{-4}$	$28,1.10^{-4}$
ϕ_{crit}	0,60	0,61	0,62
π_{crit} (Pa)	16419	16367	8825

Tableau VI-1 : Valeurs utilisées dans le modèle pour simuler les valeurs expérimentales de pression osmotique et présentation des valeurs expérimentales à titre de comparaison.

Les diffusivités des espèces dérivées de la pression osmotique sont rassemblées sur la Figure VI-3.

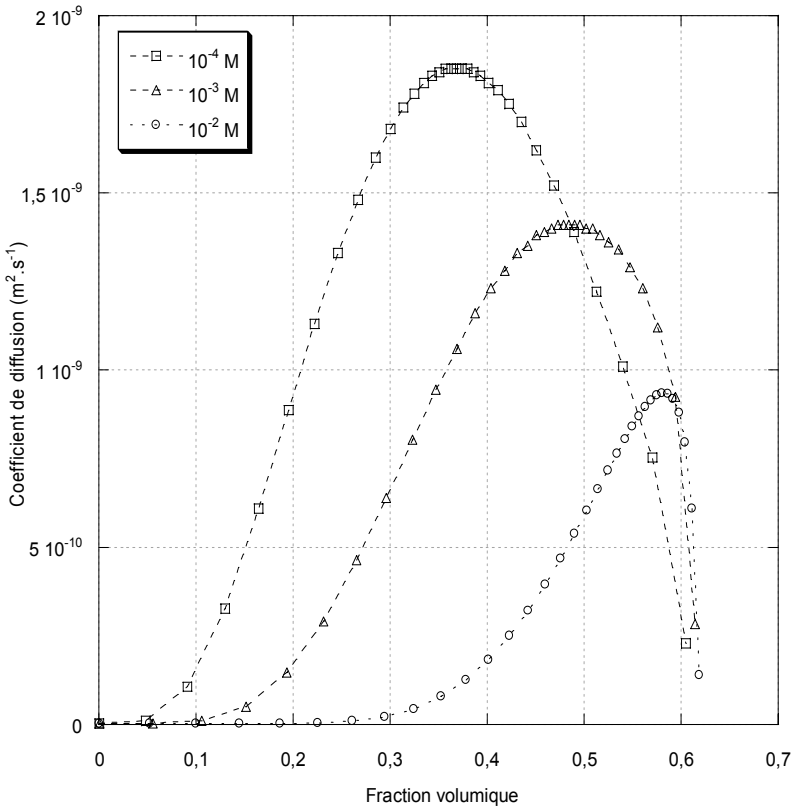


Figure VI-3 : Evolution de la diffusivité des particules en fonction de la fraction volumique pour les trois différentes forces ioniques.

Sur cette figure on voit que la diffusivité des espèces diminue avec l'augmentation de la force ionique et le maximum de diffusivité se déplace de 0,4 vers 0,6 avec l'augmentation de la force ionique. Cette

observation, en référence à ce qui a été montré précédemment, montre l'importance de la description de la courbe de pression osmotique autour du maximum de diffusivité. Donc dans le cas d'une force ionique de 10^{-2} M, une attention toute particulière doit être portée à la fraction critique qui se trouve dans la zone de forte diffusivité.

1. Comparaison du flux critique moyen simulé et expérimental

La Figure VI-4 présente les flux critiques expérimentaux et simulés à partir des courbes de pression osmotique présentées dans le paragraphe précédent en fonction de la force ionique. Pour une force ionique de 10^{-4} M, le flux critique expérimental est 4 à 5 fois plus faible que le flux critique simulé. Et pour une force ionique de 10^{-2} M, il est inférieur de moins de 20 %.

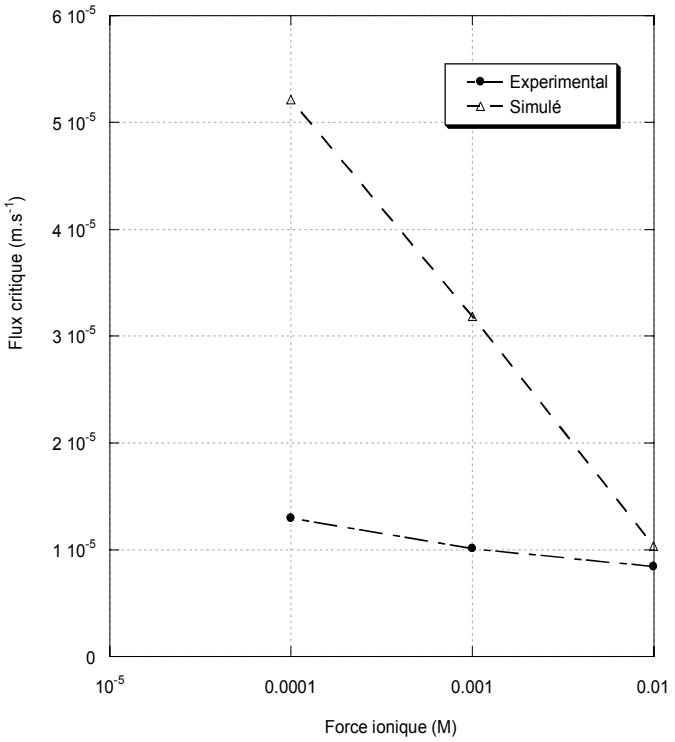


Figure VI-4 : Evolution du flux critique expérimental et simulé en fonction de la force ionique avec une vitesse de circulation de 0,59 m.s^{-1} et les pressions osmotiques expérimentales intégrées dans le modèle.

L'effet de la vitesse de circulation est présenté sur la Figure VI-5, on voit que les résultats expérimentaux sont de l'ordre de 60 % inférieurs aux résultats simulés. Les flux critiques expérimentaux et simulé augmentent du même ordre de grandeur en fonction de la vitesse de circulation.

La description de l'hydrodynamique est donc similaire aux observations expérimentales lors de l'apparition du premier dépôt irréversible sur la membrane. De façon générale, la simulation basée sur les mesures expérimentales de pression osmotique conduit à une surestimation du flux critique. Il

existe donc un écart conséquent qui signifie que la mesure de pression osmotique ne peut pas être directement corrélée au flux critique par le modèle de simulation 2D. La comparaison entre les résultats expérimentaux et les simulations est approfondie dans le paragraphe suivant.

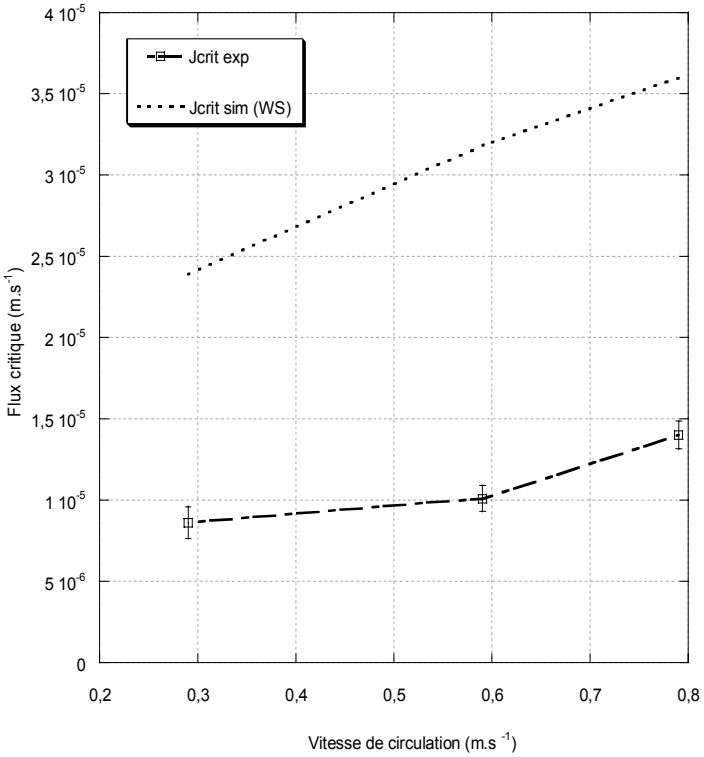


Figure VI-5 : Evolution du flux critique en fonction de la vitesse de circulation tangentielle pour une expérience à 10^{-3} M et pour sa simulation associée en régime laminaire.

En conclusion, nous avons pu noter des différences importantes entre les résultats de simulation (basés sur les pressions osmotiques expérimentales) et les expériences de filtration. Nous pouvons suspecter une mauvaise représentation par le modèle du coefficient de sédimentation entravé et de la viscosité en fonction de la fraction volumique entraînant une mauvaise description de la couche de polarisation. D'autre part, dans le modèle, nous considérons la membrane comme un milieu poreux idéal sur lequel le flux se distribue de façon homogène. Nous pouvons penser que localement, des flux de perméation peuvent être bien supérieurs au flux moyen engendrant une déstabilisation des colloïdes pour des flux de perméation moyens plus faibles que ceux simulés. Dans cette optique, le chapitre suivant présente un modèle permettant d'interpréter les expériences de filtration en considérant une distribution de flux critique.

B. Outils pour l'exploitation de données de filtration intégrant une distribution de flux critique

Le flux critique est défini simplement comme un flux en dessous duquel il n'y a pas de colmatage et au dessus duquel il existe un colmatage par dépôt. Nous avons vu précédemment dans le développement du modèle 2D (chapitre V) que le flux critique n'est pas constant sur la longueur de la membrane, il existe donc une distribution de flux critique dans l'axe due au développement de la couche limite de diffusion.

Ce chapitre étudie plus en détails l'effet d'une distribution de flux critique sur le procédé et le développement du colmatage. Après avoir examiné les causes possibles de cette distribution, un modèle est développé pour prendre en compte les conséquences de celle-ci sur l'évolution du flux en fonction de la pression. Ce modèle utilisé pour exploiter les données de filtration est discuté.

1. Distribution de flux critique : les causes possibles

Une première cause de distribution de flux critique sur une membrane est le développement de la couche limite de diffusion. Cette distribution et ses conséquences sur le procédé sont illustrées par le modèle de colmatage 2D.

Une hypothèse que nous avançons, est fondée sur l'existence, en plus d'une distribution dans l'axe de la membrane due au développement de la couche limite de diffusion, d'une distribution de flux critique qui serait due à des hétérogénéités des propriétés du fluide ou de la membrane.

Les propriétés du fluide peuvent être distribuées en terme d'interactions colloïdales (charge …) ou en terme de la taille des particules de la suspension (évoqué dans le chapitre II pour expliquer les mesures de pression osmotique).

D'autre part, des hétérogénéités de la membrane ont pu être observées au M.E.B. (Figure VI-6). Sur la photo, d'importantes différences d'épaisseurs de la peau de la membrane apparaissent.

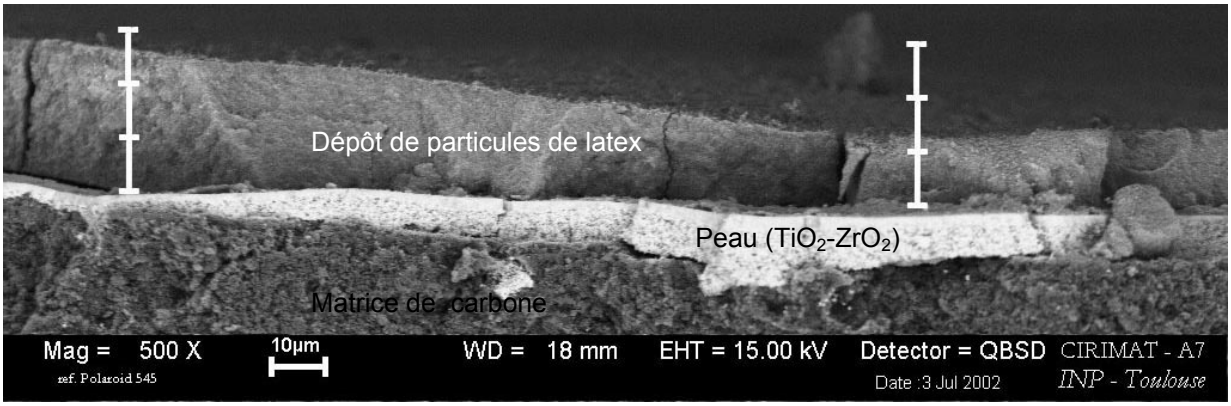


Figure VI-6 : Image M.E.B. d'une membrane inorganique utilisée pendant la thèse avec la matrice de carbone macroporeuse, la peau entraînant la sélectivité de la membrane et au dessus, un dépôt de particules de latex.

La Figure VI-6 montre une membrane utilisée dans la thèse, et observée au M.E.B. après un colmatage. Il apparaît très nettement que la peau de la membrane n'a pas une épaisseur homogène. Elle varie entre quelques μm et une dizaine de μm. On peut imaginer qu'à cette différence d'épaisseur est associée une différence de perméabilité locale. Il est intéressant de constater que la différence d'épaisseur de la peau va de pair avec une différence d'épaisseur du dépôt. Pour les parties dont la peau de la membrane est la moins épaisse, le dépôt est de l'ordre de 27 μm. Là ou la peau est la plus épaisse le dépôt n'est que de 12 μm. Cette observation tend à confirmer que la perméabilité n'est pas localement homogène sur toute la surface de la membrane et que cette inhomogénéité pourrait générer une distribution de flux critique apparent : le dépôt doit se former dans les zones avec une perméabilité importante où l'accumulation de matière est plus importante

Pour résumer, nous pouvons donc penser qu'une distribution de flux critique importante peut exister sur une membrane à cause de nombreux facteurs comme :

- La distribution des propriétés hydrodynamiques
- La distribution de la couche limite de diffusion
- La distribution de perméabilité locale
- La distribution des propriétés physicochimiques de la suspension

Dans le prochain paragraphe, un modèle est proposé pour intégrer la distribution de flux critique afin d'analyser les conséquences sur le développement du colmatage en filtration tangentielle.

2. Développement du modèle de colmatage basé sur une distribution de flux critique

Le modèle est basé sur le fait que le flux critique puisse ne pas avoir une valeur unique sur la membrane. De façon arbitraire, la distribution de flux critique est représentée par une loi normale de distribution caractérisée par une valeur moyenne et un écart type.

La fonction de densité de probabilité de flux critique est alors définie par la fonction suivante :

$$p(J_{crit}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi_{3,14}\sigma^2}} \exp\left(\frac{-(J_{crit} - \overline{J}_{crit})^2}{2\sigma_J{}^2} \right) \qquad \text{[VI.1]}$$

où $\overline{J}_{crit}$ est la valeur moyenne du flux critique σ_J est égal à l'écart type de la distribution.

La densité de probabilité est définie de façon à ce que la probabilité d'avoir un flux critique dans un intervalle est l'intégrale de la fonction de densité de probabilité dans l'intervalle considéré. Il est alors utile de définir la fonction de distribution cumulative de la façon suivante :

$$F(J) = \int_{-\infty}^{J} p(J_{crit}) dJ_{crit} \qquad \text{[VI.2]}$$

La fonction de répartition (eq. [VI.2]) donne la probabilité d'avoir un flux critique inférieur à un flux de perméation J. Un exemple de distribution de la fonction de densité et cumulative est présenté par la figure suivante :

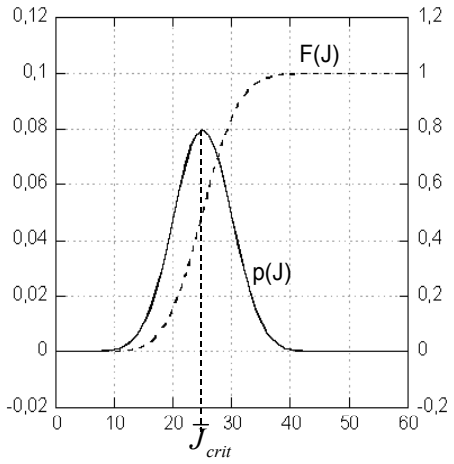


Figure VI-7 : Evolution de la densité de probabilité et de la fonction de répartition pour une valeur de flux critique de 25 avec un écart type de 5 (échelle arbitraire).

Sur cette figure, à titre d'exemple, le flux critique moyen est de 25. La probabilité d'avoir un flux critique inférieur à la valeur de flux de 25 est de 0,5 ; inférieur à la valeur de 30 de 0,8 etc … Pour un flux à l'eau donné, la fonction de distribution cumulative permet de connaître la probabilité d'avoir un flux critique inférieur au flux à l'eau et donc d'avoir potentiellement un colmatage: il y a colmatage lorsque le flux est supérieur au flux critique.

Pour un flux à l'eau donné, J_0, nous pouvons plus précisément déterminer, à l'aide de la fonction cumulative, trois probabilités d'événements différents :

- F (0) : probabilité d'avoir un flux critique inférieur à zéro (événement noté UF)
- F (J_0) - F(0) : probabilité d'avoir un flux critique positif et inférieur à J_0 (événement noté CF)
- 1-F (J_0) : probabilité d'avoir un flux critique supérieur à J_0 (événement noté NF)

Ces événements représentent les différentes possibilités de position du flux à l'eau par rapport au flux critique (somme des probabilités égale à 1) et peuvent correspondre à différentes conditions de colmatage :

- L'évènement UF (unlimited fouling) correspond à un colmatage illimité de la membrane : le flux critique est nul
- L'évènement CF (critical fouling) correspond à un colmatage limité par un flux critique : le flux à l'eau est supérieur au flux critique
- L'évènement NF (no fouling) correspond à l'absence de colmatage : le flux à l'eau est inférieur au flux critique

Par définition du flux critique, nous considérons que le flux de perméation est égal au flux à l'eau si le flux à l'eau est inférieur au flux critique. Dans la même optique, le flux de perméation est égal au flux critique si le flux à l'eau est supérieur au flux critique. Les événements possibles vis-à-vis du colmatage peuvent être liés, selon cette définition, aux conditions de filtration suivantes :

- L'évènement UF se traduit par un flux de filtration nul, $j_{UF}=0$
- L'évènement CF représente des conditions où le flux de perméation est égal au flux critique probable, $j_{CF}= E(j_{crit}/0<j_{crit}<j_0)$ où E est la fonction pour l'espérance mathématique qui est définie par l'équation [VI.5]
- L'évènement NF correspond à un flux de perméation égal à celui obtenu pour l'eau : $j_{NF}=j_0$

Le flux de perméation attendu sur la globalité de la membrane pour une pression donnée (et donc un flux à l'eau donné) peut être déterminé en considérant le flux de perméation attendu pour chacun des événements pondéré par la probabilité de l'événement.

$$J = p_{nf}.J_{nf} + p_{cf}.J_{cf} + p_{uf}.J_{uf} \qquad \text{[VI.3]}$$

Cette expression peut alors être détaillée suivant :

$$J = (1 - F(J_0)).J_0 + (F(J_0) - F(0)).E(J_{crit} / 0 < J_{crit} < J_0) + F(0).0 \qquad \text{[VI.4]}$$

où l'espérance pour le flux critique lorsque le flux à l'eau est j_0 peut s'écrire mathématiquement :

$$E(J_{crit} / 0 < J_{crit} < J_0) = \frac{\int_0^{J_0} F(J_{crit}).J_{crit}.dJ_{crit}}{\int_0^{J_0} F(J_{crit})dJ_{crit}} \qquad \text{[VI.5]}$$

Il est possible alors d'écrire le flux critique attendu en fonction des paramètres de la distribution selon :

$$E(J_{crit} / 0 < J_{crit} < J_0) = \frac{\overline{J_{crit}}\left(F(J_0) - F(0)\right) - \sigma_J{}^2\left(F(J_0) - F(0)\right)}{F(J_0) - F(0)} \qquad \text{[VI.6]}$$

Le flux de perméation peut alors s'écrire :

$$J = (1 - F(J_0)).J_0 + \overline{J_{crit}}\left(F(J_0) - F(0)\right) - \sigma_J{}^2\left(F(J_0) - F(0)\right) \qquad \text{[VI.7]}$$

Cette fonction permet de traduire l'évolution du flux de perméation en fonction du flux à l'eau (et donc de la pression appliquée) pour une filtration tangentielle (flux en fonction de la pression) avec seulement deux paramètres qui sont le flux critique moyen et l'écart type de la distribution de flux critique.

Illustrons ce modèle par trois cas distincts avec un même flux critique moyen et trois distributions de flux différentes.

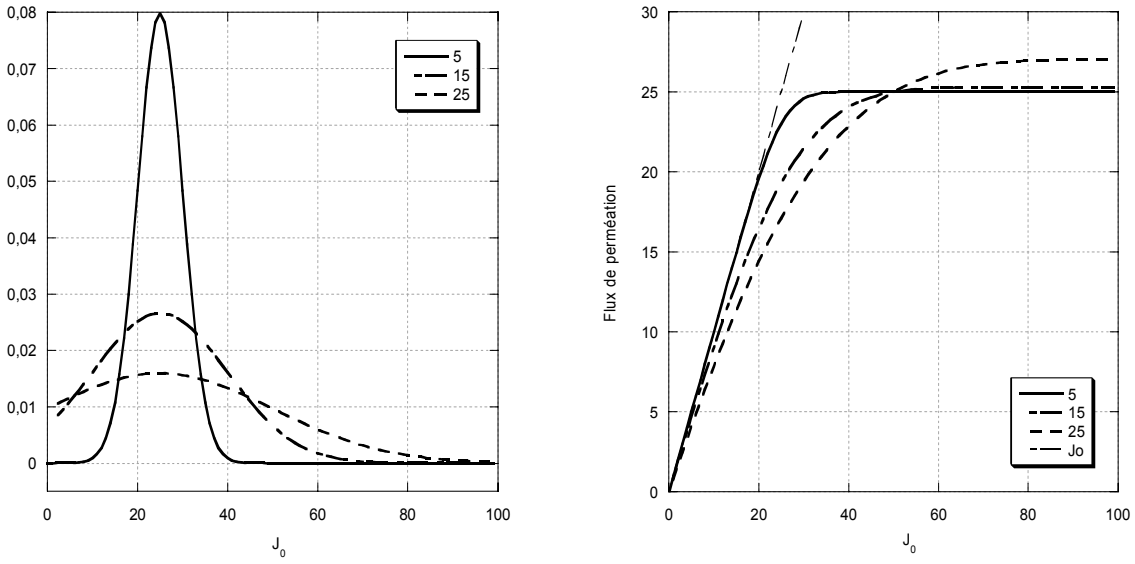


Figure VI-8 : Evolution de la distribution de flux critique en fonction du flux à l'eau (J_0) figure de gauche pour différentes valeurs de flux critique moyen (25) et différents écarts types (5, 15 et 25). L'effet de ces distributions sur le flux de perméation lors d'une filtration est représenté par la figure de droite.

On constate que l'existence d'une distribution de flux critique conduit à une évolution beaucoup plus progressive entre conditions de non colmatage et conditions de colmatage autour du flux critique : la transition entre le flux à l'eau (pente 1) et le flux de perméation est plus brutale lorsque l'écart type est faible et cette transition devient plus douce avec l'augmentation de l'écart type. Rappelons (voir chapitre I) que des mises en évidence expérimentales de ce type de comportement en filtration ont amené à considérer deux formes de flux critique (Wu et al. 1999[20]):

- Forme forte de flux critique (strong form of critical flux) pour des expériences de filtration mettant en évidence de façon nette le concept de flux critique
- Forme douce de flux critique (weak form of critical flux) pour des expériences où le flux critique se caractérise par des transitions douces au niveau des vitesses de colmatage

Il est donc intéressant de noter à ce stade que ces différentes formes de flux critique pourraient être décrites via un même modèle intégrant une distribution de flux critique. Ce modèle est utilisé dans le prochain chapitre pour déterminer les paramètres de distribution de flux critique sur les expériences de filtration.

3. Exploitation des expériences de filtration à l'aide du modèle

Différentes expériences de filtration sont exploitées en déterminant le flux critique moyen et l'écart type de la distribution minimisant l'écart entre les points expérimentaux et le modèle (méthode des

moindres carrés). Les figures et tableaux suivants présentent les valeurs de ces paramètres et l'adéquation entre le modèle et les points expérimentaux. Dans la suite de ce chapitre, les expériences sont présentées successivement pour les trois forces ioniques différentes.

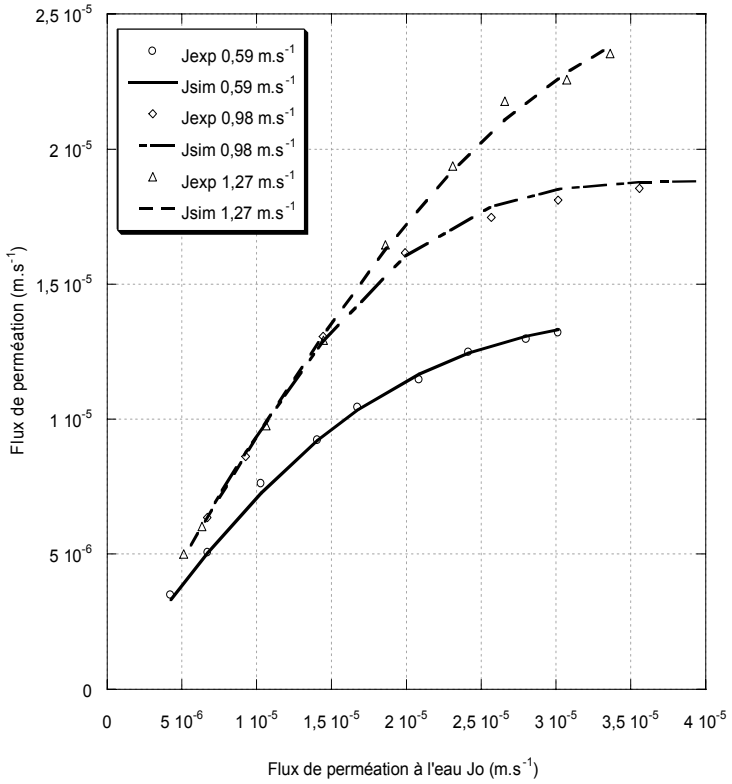


Figure VI-9 : Evolution du flux en fonction de la pression pour des suspension à différentes vitesses de circulation 10^{-2} M, et pour différentes valeurs de flux critique moyen et de distribution

Vitesse de circulation ($m.s^{-1}$)	0,59	0,98	1,27
$\bar{J}_{crit}$ ($m.s^{-1}$)	$1,27.10^{-5}$	$1,88.10^{-5}$	$2,6.10^{-5}$
σ_J ($m.s^{-1}$)	$1,35.10^{-5}$	$0,83.10^{-5}$	$1,35.10^{-5}$
Perméabilité	$1,8.10^{-5}$	$2,6.10^{-5}$	$2,2.10^{-5}$

Tableau VI-2 : Valeurs du flux critique et de la distribution par rapport à la moyenne 10^{-2} M.

On note, tout d'abord, sur la Figure VI-9 que le modèle permet de décrire correctement les résultats de filtration à l'aide des deux paramètres. Les valeurs de flux critique moyen et de l'écart type sont données dans le tableau 2. On constate dans ce cas que le flux critique augmente lorsque la vitesse de circulation croît avec une distribution par rapport à la valeur de la moyenne du flux critique sans évolution nette.

Les figures suivantes VI-10 et VI-11 et les tableaux de valeurs VI-3 et VI-4 présentent le même type d'étude pour des expériences à plus faible salinité.

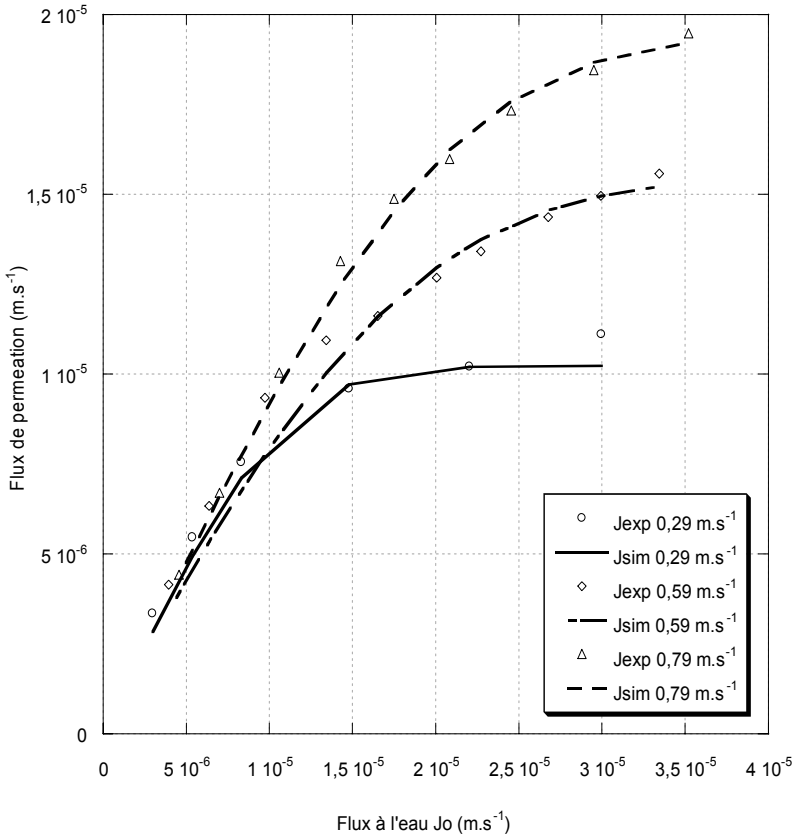


Figure VI-10 Evolution du flux de perméation en fonction du flux à l'eau ; comparaison expérience simulation pour une force ionique de 10^{-3} M pour différentes vitesses de circulation (présentées au chapitre III).

Vitesse de circulation ($m.s^{-1}$)	0,29	0,59	0,79
$\bar{J}_{crit}$ ($m.s^{-1}$)	$1,0.10^{-5}$	$1,510^{-5}$	$1,910^{-5}$
σ_J ($m.s^{-1}$)	$5,1.10^{-6}$	$11,6.10^{-6}$	$9,7.10^{-6}$
Perméabilité	$1,5.10^{-5}$	$1,7.10^{-5}$	$1,8.10^{-5}$

Tableau VI-3 : Valeurs du flux critique et de la distribution par rapport à la moyenne, [KCl] = 10^{-3} M.

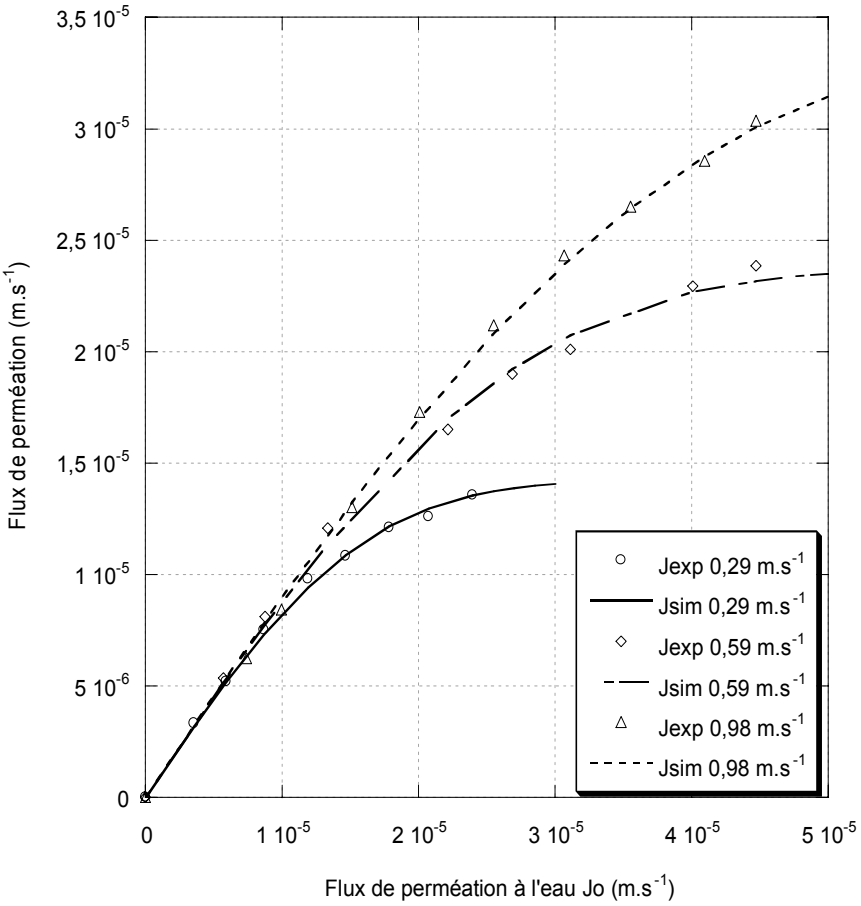


Figure VI-11 : Evolution du flux en fonction de la pression pour des suspensions à différentes vitesses de circulation sans KCl ajouté, et pour différentes valeurs de flux critique moyen et de distribution.

Vitesse de circulation ($m.s^{-1}$)	0,29	0,59	0,98
$\bar{J}_{crit}$ ($m.s^{-1}$)	$13,5.10^{-6}$	$23,7.10^{-6}$	$33,5.10^{-6}$
σ_J ($m.s^{-1}$)	$8,2.10^{-6}$	$16,1.10^{-6}$	$21,3.10^{-6}$
perméabilité	$2,8.10^{-5}$	$2,6.10^{-5}$	$2,1.10^{-5}$

Tableau VI-4 : Valeurs du flux critique et de la distribution par rapport à la moyenne sans sel.

Ces résultats peuvent se synthétiser sur la Figure VI-12 où le flux critique moyen (symbole) et l'écart type (barres d'erreurs) sont portés en fonction de la vitesse de circulation et pour différentes forces ioniques dans la suspension. Les valeurs obtenues de flux critique moyen présentent une augmentation avec la vitesse de circulation. D'autre part, les flux critiques moyens sont d'autant plus importants que la force ionique est faible. Ces variations ont déjà été notées lors de la détermination expérimentale du flux critique (chapitre IV). L'écart type de la distribution croit de façon quasi proportionnelle au flux critique moyen pour les expériences de filtration réalisées sans sel. Pour les

expériences à 10^{-2} M, l'écart type de la distribution ne montre pas une tendance de variation nette et monotone. Les distributions les plus importantes autour du flux critique moyen les plus importantes sont obtenues pour les expériences sans sel ajouté (interactions répulsives importantes) et pour des vitesses de circulation importantes.

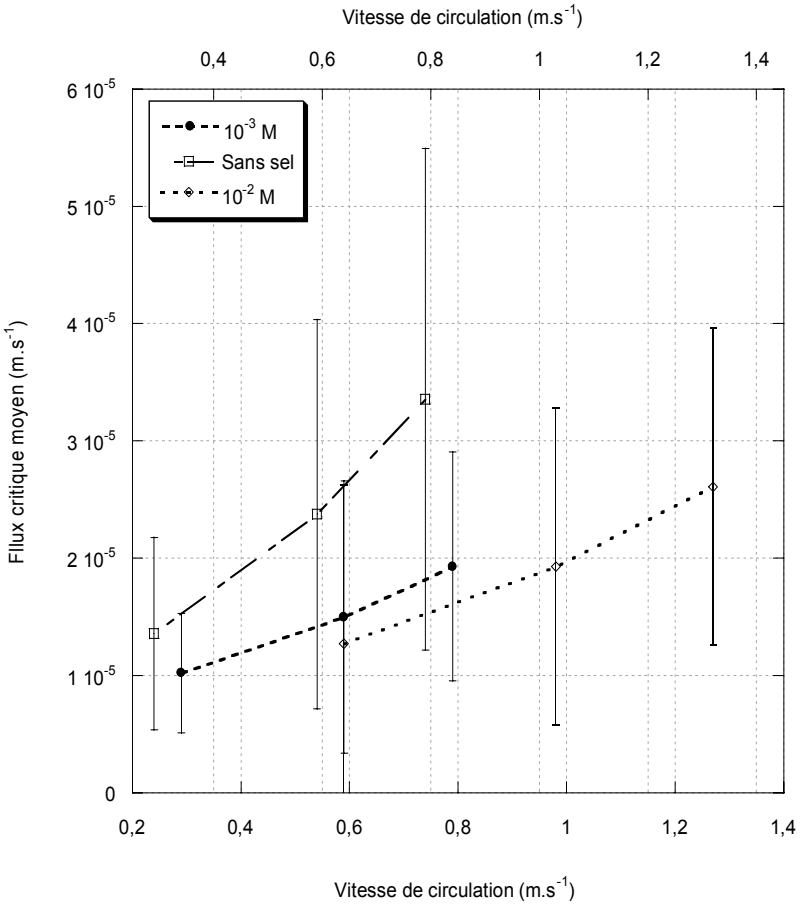


Figure VI-12 : Evolution du flux critique moyen et de l'écart par rapport à cette valeur (barres d'erreur) en fonction de la vitesse de circulation représentée sur une double échelle des abscisses pour plus de lisibilité pour trois déstabilisations différentes (sans sel à 10^{-3} M et 10^{-2} M).

Les valeurs de flux critique déterminées en appliquant ce modèle sont comparées sur la figure suivante aux valeurs de flux critique déterminées pour ces mêmes expériences par la procédure de détection de flux critique présentées dans le chapitre IV.

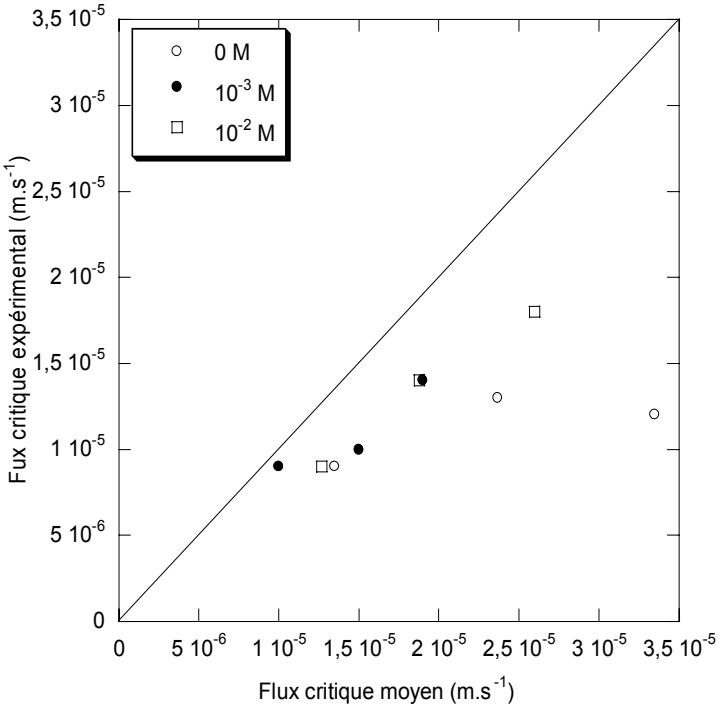


Figure VI-13 : Evolution du flux critique expérimental en fonction du flux critique moyen.

On peut noter que le flux critique expérimental est toujours inférieur au flux critique moyen. En effet, expérimentalement, le flux critique détecté doit correspondre aux flux critiques les plus faibles en présence d'une distribution. Il semble donc qu'il existe une corrélation entre les paramètres du modèle expliquant les variations de flux en fonction de la pression et les déterminations expérimentales de flux critique. Cette analyse reste cependant à confirmer sur un nombre plus important d'expériences.
Un modèle est développé pour décrire les conséquences d'une distribution de flux critique sur le développement du colmatage.

C. Conclusions

Concernant la simulation avec les données de pressions osmotiques expérimentales intégrées dans le modèle, la première conclusion est que les résultats simulés sont du même ordre de grandeur que les résultats expérimentaux du flux critique. En revanche, la simulation surestime les déterminations expérimentales de flux critique. L'effet de la force ionique a une influence plus importante dans le modèle que dans les résultats expérimentaux, ceci pouvant être lié à une sensibilité trop importante du modèle vis-à-vis de la pression osmotique. Les résultats expérimentaux pour une force ionique de 10^{-2} M sont d'environ 20 % plus faibles alors qu'ils sont de 75 % plus faibles à 10^{-4} M. L'effet de la vitesse de circulation paraît décrire correctement l'apparition du flux critique mais mal l'évolution de l'augmentation de la résistance en fonction du flux de perméation. Cette mauvaise estimation de

l’augmentation de la résistance arrive à s’expliquer par l’intégration d’une distribution locale de flux critiques due à une inhomogénéité de la perméabilité locale de la membrane.

VII. Conclusions générales

Les particules de latex PVC étudiées dans le cadre de cette étude ont une taille en nombre centrée sur 102 nm avec un écart type de 21 nm laissant aussi apparaître des particules de tailles de 50 à 150 nm en nombre significatif. La mesure de la concentration critique de coagulation (c.c.c.) montre une agrégation rapide des particules pour des concentrations en KCl comprises entre 0,1 et 0,3 M en accord avec le calcul effectué à partir du facteur de stabilité. Le potentiel zêta reste constant en fonction de la force ionique du milieu (les ions K^+ et Cl^- ne s'adsorbent donc pas à la surface des particules). La mesure de la viscosité de la suspension à une fraction volumique de 26 % a permis de montrer un comportement presque Newtonien de la suspension sous contrainte.

Dans le cadre de la recherche d'une méthode de caractérisation de la stabilité des suspensions, il s'est avéré que la mesure de pression osmotique (par compression osmotique) était fiable, facile à mettre en œuvre et la plus à même de fournir des données importantes vis-à-vis du procédé de filtration. Les mesures de pression osmotique ont été effectuées sur des suspensions de latex en présence de sel afin de modifier la stabilité de la dispersion. Ces mesures ont confirmé que la pression osmotique était réduite par l'ajout de sel montrant la sensibilité de la pression osmotique à la stabilité de la suspension. Pour des suspensions soumises à une même pression osmotique, on constate que la portée des interactions diminue avec la force ionique. Cela se manifeste par l'augmentation de leur concentration lorsqu'elles sont soumises à la même pression osmotique. On peut ainsi comprendre aisément que, en filtration, soumises à une même force de traînée (due au flux de perméation), les particules déstabilisées résisteront moins à la surconcentration et créeront, par conséquent, plus facilement un dépôt de surface.

L'étude de la suspension par compression osmotique a permis de caractériser les suspensions depuis un l'état dilué jusqu'à l'état solide (particules au contact). L'étude de la réversibilité de la compression a montré que la transition liquide/solide n'est pas graduelle et se fait sur une zone de fraction volumique très resserrée. Ainsi, les particules ne s'agrègent pas pour des fractions volumiques inférieures à 55 % alors que pour 60% volumique, toutes les particules sont agrégées. Cela permet de confirmer les études théoriques relatives à la filtration qui envisagent une transition liquide/solide brutale en terme de fraction volumique lors de l'apparition d'un dépôt.

Après la caractérisation des suspensions et l'effet important confirmé de la force ionique sur la pression osmotique, l'étude de la stabilité de ces suspensions en filtration a été effectuée par une méthode de mesure de flux critique. Cette méthode consiste en des variations successives d'échelons de pressions positives et négatives permettant de connaître le degré de réversibilité du colmatage lorsque la pression augmente. Cette méthode innovante s'est montrée rigoureuse pour la détermination des flux critiques lors de la filtration des suspensions de latex. Un des intérêts de cette méthode a été amené en proposant l'analyse des résultats permettant de décoreller la part respective

de pression osmotique et de la résistance de colmatage irréversible. Cette analyse permet d'enrichir les résultats classiques flux en fonction de la pression et permettent de dégager des tendances sur les mécanismes de colmatage en fonction de la force ionique, de la pression appliquée et de la vitesse de circulation.

L'effet de la vitesse de circulation sur le flux critique, déjà observé dans la littérature, est analysé plus finement à travers le suivi de l'augmentation de la pression osmotique moyenne et de la résistance de colmatage en fonction du flux de perméation. Les particules déstabilisées, résistant moins au flux de perméation ont tendance à se concentrer de façon plus importante à l'abord de la membrane que les particules plus stables, et par conséquent à créer plus facilement un dépôt. Ainsi, une diminution de l'ordre de 40 % est observée quand on rajoute une quantité de sel telle que la force ionique soit de 10^{-2} M.

L'analyse des phénomènes de dépôt a montré que les dépôts se créent sans ségrégation de taille de particules, dans nos conditions expérimentales. Cela met en évidence l'intérêt de tenir compte de l'ensemble de la population de taille pour la simulation de la pression osmotique qui est un facteur clef du flux critique.

Sur le plan de la modélisation, l'étude du modèle de pression osmotique a permis de retrouver une augmentation logique de la pression osmotique en fonction de la fraction volumique et, à une fraction volumique donnée, une augmentation de la pression osmotique avec la diminution de la force ionique, reflet de la diminution de la portée des interactions à longue distance. La mesure expérimentale et les valeurs calculées sont en accord au delà de 40 % volumique. En tenant en compte, dans le calcul de la pression osmotique, de la distribution de taille des particules, on constate une nette amélioration de la description de la pression osmotique sur toute la gamme de fraction volumique pour différentes forces ioniques.

Le modèle de simulation en deux dimensions du colmatage utilisant l'évolution de la pression osmotique pour traduire les propriétés de la dispersion colloïdale a été analysé. Actuellement, l'intérêt de ce modèle est essentiellement de fournir des données locales qui sont difficiles à obtenir expérimentalement afin de mieux comprendre les phénomènes de colmatage de surface (polarisation de concentration, dépôt). Le modèle permet de confronter différents niveaux d'informations qui sont relatifs à une description locale de la membrane et à une description globale (moyenne) sur l'ensemble de la membrane.

Au niveau global, ce modèle permet de décrire le comportement d'une filtration à partir de paramètres purement physiques non ajustables dont la pression osmotique. Le flux suit les différentes zones précédemment décrites (proportionnelle à la pression, de transition et contrôlée par le développement du dépôt). Le modèle traduit le phénomène de flux critique pour lequel la concentration de polarisation trop importante engendre une première formation de dépôt.

Au niveau local, l'analyse de l'évolution de la concentration le long de la membrane permet de voir que le profil de l'épaisseur de la couche de polarisation (δ) augmente le long de l'axe de la membrane. De cette évolution découle une augmentation de pression osmotique qui est maximale en fin de membrane. En augmentant la pression, la couche de polarisation augmente jusqu'au moment où la concentration critique conduit localement à l'apparition d'une résistance de dépôt. Dans les deux conditions extrêmes, qui sont flux faible et flux limite, on constate que δ évolue en $x^{1/3}$. Dans les cas intermédiaires, on constate que le profil de l'épaisseur évolue différemment. Un point important de ce modèle est de pouvoir décrire l'évolution de la couche de polarisation sans fixer de contraintes sur son évolution. Ainsi, le modèle est plus rigoureux et à même de décrire un phénomène physique complexe. En utilisant pour traduire l'hydrodynamique un facteur de friction déduit de mesures expérimentales, la simulation de l'évolution du flux critique en fonction de la vitesse de circulation suit une loi similaire à l'expérience jusqu'à des vitesses de circulation de 0,8 $m.s^{-1}$.

Sur le plan du procédé, le développement de la méthode de mesure de flux critique permet d'aborder sous un jour un peu différent les phénomènes de colmatage et d'ouvrir la boite noire « flux en fonction de la pression ». En effet, il est possible avec ce type de mesures de déterminer le degré d'irréversibilité de la baisse de flux en fonction de la pression. Il est d'autre part constaté l'importance qu'il faut accorder à la distribution de taille des particules dans un procédé. Comme la pression osmotique est fonction du nombre de particules, une faible fraction volumique de petites particules contribuent de façon importante à la pression osmotique totale, cet effet est particulièrement important dans les faibles fractions volumiques. Ainsi, dans le cas des latex monodisperses étudiés, à une fraction volumique de 0,2, 50 % des particules les plus petites contribuent à plus de 80 % de la pression osmotique totale. De surcroît, l'effet de la forme des courbes de pression osmotique montre la surprenante sensibilité du flux de perméation limite qui va du simple au triple pour une même pression osmotique critique et une même fraction volumique critique dans l'exemple étudié ! La sensibilité de la filtration se manifeste essentiellement dans les zones où la diffusivité des particules est importante. Expérimentalement ce fait est observé lors de l'augmentation des flux critiques avec la diminution de la force ionique qui entraîne une augmentation du coefficient de diffusion particulaire. Cet aspect parait important dans la conduite de procédés. L'ajout d'un agent de filtration susceptible de modifier les propriétés de surfaces, et augmentant la pression osmotique essentiellement dans les faibles fractions volumiques pourrait permettre d'augmenter de façon conséquente les flux de perméation. Les propriétés de la membrane ne sont pas non plus à négliger : l'observation au MEB d'une membrane colmatée, pour laquelle l'épaisseur de la peau sélective montre des inhomogénéités importantes, souligne des différences d'épaisseurs de dépôts très importantes à la surface (dépôt de 25 μm à 12 μm, à 150 μm d'intervalle). Cette différence laisse donc supposer l'existence de distributions de flux locaux sur une section de la membrane ayant des conséquences importantes sur le colmatage

Un point important dans cette étude est de vérifier si il y a adéquation entre les mesures de pression osmotique et le flux critique via un modèle. La comparaison entre le modèle physique et les résultats expérimentaux permet d'obtenir une description très correcte à 10^{-2} M de l'évolution de la pression osmotique et de la résistance de colmatage en fonction du flux de perméation. Dans l'état actuel, il n'est cependant pas possible de relier le flux critique simulé au flux critique expérimental à partir de l'unique mesure de la pression osmotique, plusieurs causes à cela :

- Coefficient de sédimentation
- Viscosité des dispersions très concentrées.
- Mesures expérimentales pas assez précises
- Distribution de flux critique à la surface de la membrane

Une analyse descriptive de l'opération de filtration intégrant des paramètres d'hétérogénéité qui paraissent essentiels pour la description d'une opération d'ultrafiltration colloïdale a été développée.
Cette approche descriptive que nous avons exploré a l'avantage de prendre en compte l'effet d'une distribution provenant de différentes hétérogénéités physiques locales avérées (perméabilité locales, distribution de taille de particules autour d'une valeur moyenne, évolution du flux le long de l'axe, etc.) à travers la moyenne et l'écart type d'un flux critique. Par ces deux paramètres, il est possible de décrire le passage progressif entre un régime limité par la résistance de la membrane et à celui limité par la résistance de dépôt. En outre, la différence entre les phénomènes décrits dans la bibliographie comme « weak » et « strong form» de flux critique peut être réunie en tenant compte d'une distribution plus ou moins importante du flux critique. Avec cette approche, les résultats expérimentaux peuvent être entièrement ajustés tant en régime laminaire que turbulent. L'évolution des flux critiques moyens montre un comportement logique. Les flux critiques moyens augmentent avec la vitesse de circulation mais aussi avec la diminution de la force ionique dans la suspension. En comparant l'expérience et les données calculées, on constate que le flux critique expérimental est toujours inférieur au flux critique moyen $\overline{J_{crit}}$ car il correspond à l'apparition des premières irréversibilités alors que $\overline{J_{crit}}$ correspond à la moyenne des flux critique distribués.

Cette étude a pu réunir des approches de niveaux différents mais cependant complémentaires. En effet, la mesure de pression osmotique particulaire relatant l'activité des suspensions a montré tout son intérêt dans les techniques séparatives membranaires pour quantifier des différences de stabilité sur des suspensions colloïdales sur toute la gamme de fraction volumique. L'approche de la mesure expérimentale a permis de confirmer par l'expérience et le modèle des concepts de flux critiques parfois relativement flous dans la bibliographie en découplant pression osmotique et résistance irréversible. Avec l'utilisation du modèle de simulation, il est apparu que la mesure expérimentale de la pression osmotique à elle seule n'était pas suffisante pour prédire le flux critique. Les paramètres tels

que la viscosité et le coefficient de sédimentation expérimentaux paraissent importants à intégrer pour espérer prédire le flux d'une opération. A cette approche stricte, la modélisation par l'intégration de paramètres physiques distribués a montré tout son intérêt, permettant de décrire et de qualifier un couple fluide/membrane par deux paramètres ajustables. Ce point couplé à la mesure de réversibilité du colmatage parait être – bien que descriptive et non prédictive – un axe intéressant à explorer, au delà du flux critique, un flux durable...

VIII. Nomenclature

a	Rayon de la particule	m
A	Constante de Hamaker	$Kg.m.s^{-2}$
C	Concentration	$Kg.m^{-3}$
C_0	Concentration dans le sein de la solution	$Kg.m^{-3}$
c_{110}	Pourcentage massique de dextran T110	$Kg.Kg^{-1}$
C_g	Concentration de gel	$Kg.m^{-3}$
C_i	Concentration de l'espèce I	$mol.L^{-1}$
C_m	Concentration à la surface de la membrane	$Kg.m^{-3}$
C_p	Concentration dans le perméat	$Kg.m^{-3}$
D	Coefficient de diffusion	$m^2.s^{-1}$
d	Diamètre de la conduite	m
D_c	Coefficient de diffusion collective	$m^2.s^{-1}$
d_{crit}	Distance interparticulaire en dessous de laquelle les particules s'aggrègent	m
d_h	Distance interparticules	m
d_n	Distribution normalisé de taille des particules	$m^2.s^{-1}$
D_s	Coefficient d'auto diffusion	$m^2.s^{-1}$
D_{si}	Coefficient de diffusion hydrodynamique	$m^2.s^{-1}$
e	Charge de l'électron	C
e_m	Epaisseur de la membrane	m
f	Facteur de friction	Pa.m.s
g	Acceleration	$m.s^{-2}$
h_L	h_L la hauteur de la colone de liquide solution	m
I	Force ionique du milieu	$mol.L^{-1}$
J	Densité de flux de perméation volumique	$m^3.m^{-2}.s^{-1}$
j	Densité de flux de perméation locale	$m^3.m^{-2}.s^{-1}$
J_0	Densité de flux de perméation relatif à la filtration d'eau	$m^3.m^{-2}.s^{-1}$
J_{crit}	Densité de flux critique volumique	$m^3.m^{-2}.s^{-1}$
K	Consistance	$Pa.s^n$
k	Constante de Boltzmann sous la forme kT	$Kg.m^2.s^{-1}.K^{-1}$
$K(\phi)$	Coefficient de sédimentation entravé	-
k_R	Constante de vitesse	$m^3.s^{-1}$
k_S	Constante de vitesse	$m^3.s^{-1}$

L	Longueur de la membrane	m
L_p	Perméabilité de la membrane	$m.Pa^{-1}.s^{-1}$
m	Mobilité	$s.Kg^{-1}$
m_{latex}	Masse de latex introduite	Kg
mlatex	Masse d'extrait sec de latex	Kg
m_s	Masse de suspension de latex pour les mesures d'irréversibilité	Kg
n	Indice de gradient	-
N_A	Nombre d'Avogadro	-
n_p	Nombre de pores par unité de surface de membrane	m^{-2}
n_p	Nombre de pores par unité de surface de membrane	m^{-2}
P	Pression	Pa
p(x)	Loi de probabilité gaussienne	-
P_1	Pression alimentation	Pa
P_2	Pression rétentat	Pa
P_3	Pression perméat	Pa
Pe	Nombre de Peclet	-
Q_s	Débit de perméation du solvant pur	$m^3.s^{-1}$
R	Constante gaz parfaits	$J.K^{-1}$
r	Distance à la particule	m
R_a	Résistance additionnelle au transfert	m^{-1}
R_c	Résistance du dépôt	m^{-1}
Re	nombre de Reynolds	-
R_i	Résistance irréversible	m^{-1}
R_m	Résistance hydraulique de la membrane	m^{-1}
r_p	Rayon de pore	m
R_{pol}	Résistance due a la couche de polarisation	m^{-1}
R_{rev}	Résistance réversible	m^{-1}
S	Surface membranaire	m^2
T	Température	K
τ_m	tortuosité moyenne des pores de la membrane	-
u(z)	vitesse de circulation tangentielle locale	$m.s^{-1}$
V	Moyenne sur une section de la vitesse tangentielle en x	$m.s^{-1}$
V_A	Energie potentielle d'attraction	J et multiple de kT
V_p	Volume des particules en suspension	m^3
V_T	Energie potentielle totale d'interraction	J et multiple de kT

V_{total}	Volume total de suspension	m^3
W_c	Taux de stabilité	-
x	Direction axiale par rapport à l'entrée de la membrane	m
z	Distance à la paroi de la membrane	m
z_i	Valence des ions	-
z_n	Nombre de part voisines dans la maille du réseau considéré	-
χ	Constante	-
ϕ	Fraction volumique des particules de latex	-
ϕ_b	Fraction volumique dans le sein de la solution	-
ϕ_{crit}	Fraction volumique crtique	-
ϕ_{crit}	Fraction volumique critique	-
ϕ_{HC}	Compacité d'un réseau hexagonal compact	-
ϕ_v	Fractions volumiques	-
ϕ_w	Fraction volumique à la surface de la membrane	-
$\pi_{3,14}$	3.141592654	-
ζ^*	Potentiel zêta normalisé	-
ε	Permitivité électrique du vide ????	$C.\ s^2.Kg^{-1}.m^{-3}$
$\varepsilon\varepsilon_o$	Permitivité électrique totale du milieu	$C.\ s^2.Kg^{-1}.m^{-3}$
ε_o	Permitivité électrique	$C.\ s^2.Kg^{-1}.m^{-3}$
ρ	Masse volumique de la solution	$Kg.m^{-3}$
δ	Epaisseur de la couche de polarisation	m
δ_h	Epaisseur de la couche limite hydrodynamique	m
δ_t	Epaisseur de la couche limite thermique	m
σ_d	Ecart type de la distribution de taile des particules	$m.s^{-1}$
κ	Inverse de la largeur de la couche diffuse: longueur de debye	m^{-1}
ρ_i	Densité en nombre l'espèce ionique i	m^{-3}
σ_J	Ecart type	$m^3.m^{-2}.s^{-1}$
ΔP	Pression transmembranaire	Pa
μ_c	Potentiel chimique	Pa
π	Pression osmotique	Pa
π_{crit}	Pression osmotique critique	Pa
π_{d110}	Pression osmotique dextran	Pa
π_{elec}	Contribution electrique de la pression osmotique	Pa
π_{ent}	Contribution entropique de la pression osmotique	Pa

π_{part}	Presssion osmotique des particules	Pa
π_{sel}	Pression osmotique du sel	Pa
π_{vdw}	Contribution de Van Der Waals à la pression osmotique	Pa
σ	Contrainte de cisaillement	Pa
σ_c	Contrainte critique	Pa
μ	Viscosité de la suspension	Pa.s
μ_b	Viscosité sein solution	Pa.s
γ	Taux de cisaillement	s^{-1}
Ψ_0	Potentiel à la surface de la membrne	V
ψ_d	Potentiel de cisaillement à la couche de stern	V
ζ	Potentiel zeta	V

IX. Bibliographie

1. Humphrey,J.L. & Keller,G.E. Procédés de séparation**.**, ISBN : 2100052187 Dunod, (2001).

2. Zsigmondy, R. and Bachmann, W., Filter and method of poducing same., brevet n°1,421,341; (1922).

3. Paulmier P. & Vinard T. Etude d'une PEMFC en environnement polaire. *Récents progrès en génie des procédés, Integration des membranes dans les procédés,2* **89**, (2003).

4. Strauch P. & Martin N. Les systèmes combinés : distillation + pervaporation pour la séparation de l'eau et du méthanol en chimie fine. *Récents progrès en génie des procédés, Integration des membranes dans les procédés,2* **89**, (2003).

5. Membrane Technology. Solid growth for membrane market. *Membrane Technology* **133**, 3 (2001).

6. Tennison,S. Current hurdles in the commercial development of inorganic membrane reactors. *Membrane Technology* **128**, 4-9 (2000).

7. Bacchin, P., Formation et résistance au transfert d'un dépot de colloides sur une membrane d'ultrafiltration., thèse de doctorat ,Université Paul Sabatier, 1994.

8. Bacchin,P., Si-Hassen,D., Starov,V., Clifton,M.J. *et al.* 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 (2002).

9. Bequet,S., Remigy,J.C., Rouch,J.C., Espenan,J.M. *et al.* From ultrafiltration to nanofiltration hollow fiber membranes: a continuous UV-photografting process. *Desalination* **144**, 9-14 (2002).

10. 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).

11. 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).

12. Metsamuuronen,S., Howell,J. & Nystrom,M. Critical flux in ultrafiltration of myoglobin and baker's yeast. *Journal of Membrane Science* **196**, 13-25 (2002).

13. Blatt,W.F., David,A., Michaels,A.S. & Nelson,L. Membrane Science & Technology. Ed.,J.E.F. (ed.), pp. 47-97 (Plenum press, New York,1970).

14. Eckstein,E.C., Bailey,D.G. & Shapiro,A.H. Self-diffusion of particles in shear flow of a suspension. *Journal of Fluid Mechanisms* **79**, 191-205 (1977).

15. Zydney,A.L. & Colton,C.H. A concentration polarization model for the filtrate flux in cross-flow microfiltration of particulate suspensions. *Chem. Eng. Commun.* **47**, 1-21 (1986).

16. Green,G. & Belfort,G. Fouling of ultrafiltration membranes: lateral migration and the particle trajectory model. *Desalination* **35**, 129-147 (1980).

17. Michaels,A.S. New Separation Technique for the CPI. *Chem. Eng. Proc.* **64**, 31-42 (1968).

18. Howell,J.A. Sub-critical flux operation of microfiltration. *Journal of Membrane Science* **107**, 165-171 (1995).

19. Bouhabila,E.H., Ben Aim,R. & Buisson,H. Microfiltration of activated sludge using submerged membrane with air bubbling (application to wastewater treatment). *Desalination* **118**, 315-322 (1998).

20. Wu,D.X., Howell,J.A. & Field,R.W. Critical flux measurement for model colloids. *Journal of Membrane Science* **152**, 89-98 (1999).

21. Schafer,A.I., Schwicker,U., Fischer,M.M., Fane,A.G. *et al.* Microfiltration of colloids and natural organic matter. *Journal of Membrane Science* **171**, 151-172 (2000).

22. Bonnet-Gonnet, C., Dégonflement et regonflement osmotiques de dispersions de latex, thèse de doctorat ,Université Paris 6, 1993.

23. Cohen,R.D. & Probstein,R.F. Colloidal Fouling of Revers Osmosis Membranes. *Journal of Colloid and Interface Science* **114**, 194-207 (1986).

24. Mcdonogh,R.M., Fane,A.G. & Fell,C.J.D. Charge effects in the cross-flow filtration of colloids and particulates. *Journal of Membrane Science* **43**, 69-85 (1989).

25. Aimar,P. & Field,R.W. Limiting flux in membrane separations: a model based on the viscosity dependency of the mass transfer coefficient. *Chemical Engineering Science* **47**, 579-586 (1992).

26. Bacchin,P., Aimar,P. & Sanchez,V. Model for colloidal fouling of membranes. *AIChE Journal* **41**, 368-377 (1995).

27. Einstein,A. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Ann. Phys.* **322**, 549-560 (1905).

28. Doyen,W., Baee,B., Lambrechts,F. & Leysen,R. Methodology for accelerated pre-selection of UF type of membranes for large scale applications. *Desalination* **117**, 85-93 (1998).

29. Gesan-Guiziou,G., Daufin,G., Boyaval,E. & Le Berre,O. Wall shear stress: effective parameter for the characterisation of the cross-flow transport in turbulent regime during skimmed milk microfiltration. *Lait* **79**, 347-354 (1999).

30. Madaeni,S.S., Fane,A.G. & Wiley,D.E. Factors influencing critical flux in membrane filtration of activated sludge. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **74**, 539-543 (1999).

31. Kwon,D.Y., Vigneswaran,S., Fane,A.G. & Aim,R.B. Experimental determination of critical flux in cross-flow microfiltration. *Separation and Purification Technology* **19**, 169-181 (2000).

32. Li,H., Fane,A.G., Coster,H.G.L. & Vigneswaran,S. Direct observation of particle deposition on the membrane surface during crossflow microfiltration. *Journal of Membrane Science* **149**, 83-97 (1998).

33. Chan,R. & Chen,V. The effects of electrolyte concentration and pH on protein aggregation and deposition: critical flux and constant flux membrane filtration. *Journal of Membrane Science* **185**, 177-192 (2001).

34. Molle, C., Rôle de la contrainte compressive lors de la filtration d'une suspension de levures : étude expérimentale, thèse de doctorat ,Université Paul Sabatier - Laboratoire de Génie Chimique, 2000.

35. Churchouse,S. & Wildgoose,D. Membrane bioreactors progress from the laboratory to full-scale use. *Membrane Technology* **111**, 4-8 (1999).

36. Shen,L.Q., Xu,Z.K., Liu,Z.M. & Xu,Y.Y. Ultrafiltration hollow fiber membranes of sulfonated polyetherimide/polyetherimide blends: preparation, morphologies and anti-fouling properties. *Journal of Membrane Science* **218**, 279-293 (2003).

37. Al Akoum,O., Ding,L.H. & Jaffrin,M.Y. Microfiltration and ultrafiltration of UHT skim milk with a vibrating membrane module. *Separation and Purification Technology* **28**, 219-234 (2002).

38. Czekaj,P., Mores,W., Davis,R.H. & Guell,C. Infrasonic pulsing for foulant removal in crossflow microfiltration. *Journal of Membrane Science* **180**, 157-169 (2000).

39. Ghogomu,J.N., Guigui,C., Rouch,J.C., Clifton,M.J. *et al.* Hollow-fibre membrane module design: comparison of different curved geometries with Dean vortices. *Journal of Membrane Science* **181**, 71-80 (2001).

40. Ghosh,R. & Cui,Z.F. Mass transfer in gas-sparged ultrafiltration: upward slug flow in tubular membranes. *Journal of Membrane Science* **162**, 91-102 (1999).

41. S.Bhattacharjee, Ashutosh Sharma & P.K.Bhattacharya. Surface Interactions in Osmotic Pressure Controlled Flux Decline during Ultrafiltration. *Langmuir* **10**, 4710-4720 (1994).

42. Bacchin,P., Aimar,P. & Sanchez,V. Influence of surface interaction on transfer during colloid ultrafiltration. *Journal of Membrane Science* **115**, 49-63 (1996).

43. Faibish,R.S., Elimelech,M. & Cohen,Y. Effect of interparticle electrostatic double layer interactions on permeate flux decline in crossflow membrane filtration of colloidal suspensions: An experimental investigation. *Journal of Colloid and Interface Science* **204**, 77-86 (1998).

44. Gouy,G. Sur la constitution de la charge électrique a la surface d'un électrolyte. *J. Phys.* **9**, 457-468 (1910).

45. Chapman,D.L. A contribution to the theory of electrocapillarity. *Philos. Mag.* **6**, 475-481 (1913).

46. Grahame,D.C. The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. *Chem. Rev.* **47**, 441 (1947).

47. O'Brien,R.W. & White,L.R. Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle. *Journal of Chemical Society, Faraday transaction* **74**, 1607 (1978).

48. Ohshima,H. A simple expression for Henry's function for the retardation effect in enlectrophoresis of spherical colloidal particles. *Journal of Colloid and Interface Science* **168**, 269-271 (1994).

49. Coussot,P. & Ancey,C. Rhéophysique des pâtes et des suspensions, ISBN : 2-86883-401-9 (br) : 275 F EDP sciences, (1999).

50. Kissa,E. Dispersions: Characterization, testing and measurement., ISBN : 0-8247-1994-8 **New York** (1999).

51. Sei Hachisu & Yoko Kobayashi. Kirwood-Alder Transition in monodisperse latexes. *Journal of Colloid and Interface Science* **46**, 470-476 (1973).

52. Reus,V., Belloni,L., Zemb,T., Lutterbach,N. *et al.* Spectres de diffusion et pression osmotique de suspensions colloïdales de particules de latex chargées. *Journal de Chimie Physique* **92**, 1233-1256 (1995).

53. Homola,A. & Robertson,A.A. A compression method for measuring forces between colloidal particles. *Journal of Colloid and Interface Science* **54**, 286-297 (1976).

54. Rohrsetzer S., Kovacs P. & Naguy M. A new experimental method for determination of the repulsive force-distance relationship between disperse particles. *Colloid & Polymer Science* **264**, 812-816 (1986).

55. Bonnet-Gonnet,C., Belloni,L. & Cabane,B. Osmotic pressure of latex dispersions. *Langmuir* **10**, 4012-4021 (1994).

56. Ottewill,R.H., Parentich,A. & Richardson,R.A. Osmotic pressure measurements on strongly interacting polymer colloid dispersions. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **161**, 231-242 (2000).

57. LeNeveu,D.M., Rand,R.P. & Parsegian,V.A. Measurement of forces between lecithin bilayers. *Nature* **259**, 601-603 (1976).

58. 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).

59. Reus,V., Belloni,L., Zemb,T., Lutterbach,N. *et al.* Equation of state and structure of electrostatic colloidal crystals: Osmotic pressure and scattering study. *Journal de Physique II* **7**, 603-626 (1997).

60. Harmant, P., Contrôle de la structure de dépôts de particules colloïdales en filtration frontale et tangentielle, thèse de doctorat ,Université Paul Sabatier, 1996.

61. Rene,F. & Lalande,M. Momentum and mass transfer during ultrafiltration of dextran with tubular mineral membranes in turbulent flow regime. *Journal of Membrane Science* **56**, 29-48 (1991).

62. Elimelech,M., Gregory,J., Jia,X. & Wiliams,R. Particle deposition & aggregation : measuremet, modelling and simulation., ISBN : Butterxorth Heinmann Ltd, (1995).

63. Perry Robert H. & Green Don W. Perry's chemical engineer's handbook on CD-ROM, ISBN : 0-07-134412-8 (1999).

64. Berman,A.S. Laminar flow in channel with porous walls. *Journal of Applied Physics* **24**, 1232-1235 (1953).

65. Einstein,A. Investigation on the theory of the brownian movement. New York: *Dover Publications*., ISBN : (1956).

66. Happel,J. Viscous flow in multiparticle systems, slow motion of'uids relative to beds ofspherical particles. *A. I. Ch. E* **4**, 197. (1958).

67. Goodwin J.W., Ottewil R.H. & Parentich A. Compression studies on aqueous polystyrene latices. *Colloid & Polymer Science* **268**, 1131-1140 (1990).

X. Annexes

Annexe I : Correction du potentiel zêta.

La mesure de potentiel zêta est déduite d'une mesure de mobilité électrophorétique μ_E qui correspond au rapport de la vitesse de la particule sur la valeur du champ électrique E dans laquelle elle est placée :

$$\mu_E = \frac{\nu}{E} \quad [1]$$

En appliquant la loi de Stockes, il apparaît que la mobilité électrophorétique est reliée à la charge effective Q de la particule par :

$$\mu_E = \frac{Q}{(6\pi\mu a)} \quad [2]$$

où a est le rayon, et μ la viscosité.

Le potentiel ζ, peut s'écrire de la façon suivante :

$$\zeta = \frac{Q}{4\pi\mu a\varepsilon_0\varepsilon_r} \quad [3]$$

Où ε_o est la permittivité du vide, ε_r la permittivité relative et f (κa) la fonction de Henry.

Des deux équations précédentes, on trouve la mobilité fonction du potentiel zêta :

$$\mu_E = \frac{\varepsilon_r\varepsilon_0}{\mu}\zeta f(\kappa a) \quad [4]$$

Les fonctions de Henry sont fonction de la valeur de (κa) et peuvent être approximée par la fonction de Ohshima 1994[48] dans le cas d'une sphère par:

$$f(\kappa a) = \frac{2}{3}\left[1 + \frac{1}{2\left(1+\left(\frac{2.5}{\kappa a(1+2\exp(-\kappa a))}\right)\right)^3}\right] \quad [5]$$

Où f (κa) a une valeur qui est de 1 lorsque la force ionique est nulle et tend vers 1.5 lorsque les forces ioniques sont élevées. Par défaut le zêtasizer utilise une valeur de f (κa) égale à 1.5.

Annexe II : Différentes méthodes existant pour mesurer des pressions osmotiques.

Sei Hachisu et al. 1973[51]

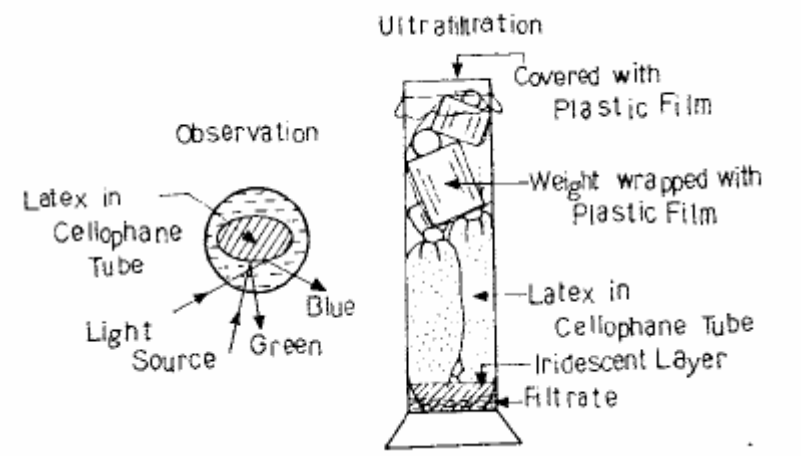


Fig. 1. (right) The device for ultrafiltration. Clear filtrate is at the bottom of the beaker and an iridescent sediment is at the bottom of the cellophane tube. Weights are wrapped with plastic film to insulate them from the latex system. (left) The change of reflected color with increasing angle of observation.

Goodwin J.W. et al. 1990[67]

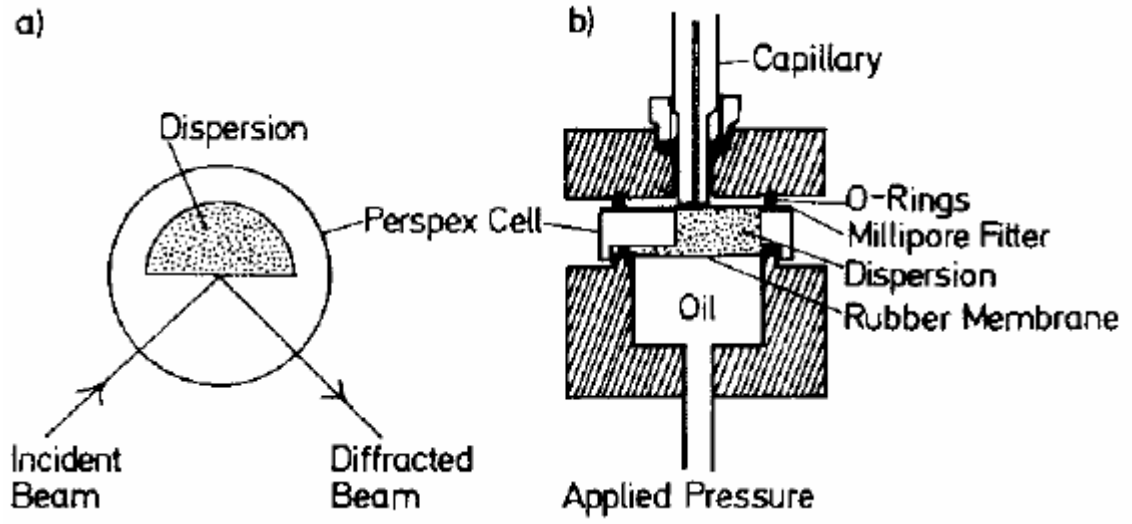


Fig.2. Diagram of cell used for excess osmotic pressure measurements: a) plan view of cell; cross-section of the cell in elevation

Homola et al. 1976[53]

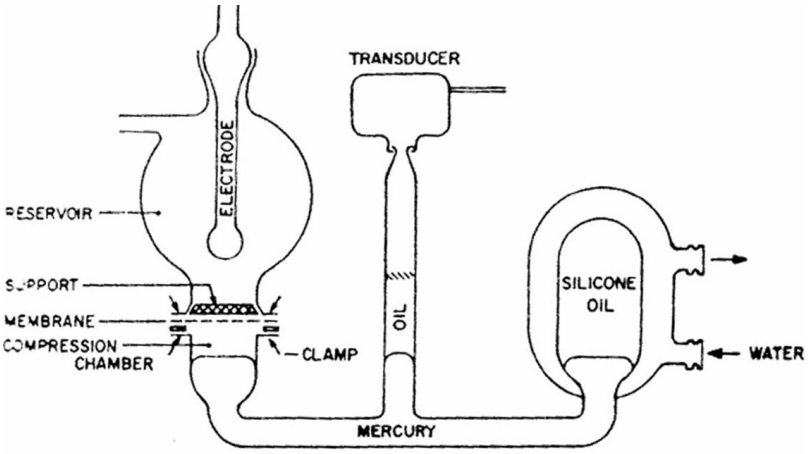


FIG. 1. The compression cell.

Ottewill et al. 2000[56]

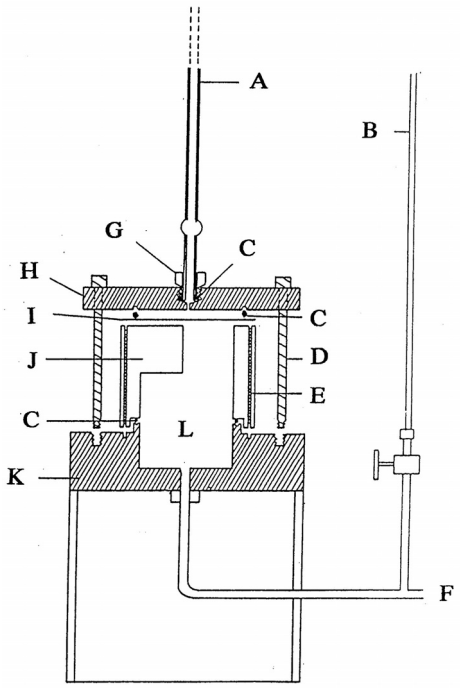


Fig. 1. Medium-volume fraction compression cell: (A) salt-solution capillary; (B) mercury capillary; (C) O-ring; (D) steel bolt; (E) positioning screw; (F) connection to mercury reservoir and hydraulic system; (G) screw-threaded nut; (H) stainless-steel top; (I) Nucleopore filter; (J) Perspex cell; (L) latex.

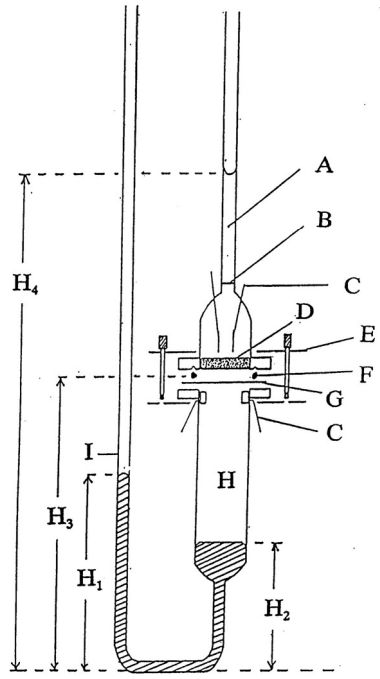


Fig. 2. Low-volume fraction compression cell: (A) salt solution; (B) graduation mark; (C) platinum electrodes; (D) sintered-glass filter; (E) stainless-steel clamp; (F) O-ring; (G) Nucleopore filter; (H) latex; (I) mercury manometer.

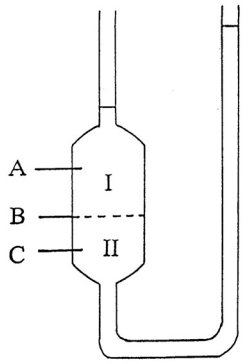


Fig. 3. Schematic diagram of osmotic cell: (A) salt solution; (B) membrane; (C) colloidal dispersion.

Annexe III : Mesure expérimentale de l'effet de la concentration de la suspension en filtration

L'effet de deux concentrations différentes de latex sur une filtration a été mis en évidence. Des différences notoires sont observées sur la Figure 14 dans le ratio Rc/Rm en fonction du flux de perméation, le ratio augmente plus rapidement pour la filtration avec 0,6 $g.L^{-1}$ de latex qu'avec 0,16 $g.L^{-1}$. Sur la Figure 14, le flux critique apparaît entre $0,7.10^{-5}$ et $1,0.10^{-5}$ pour la concentration la plus importante et entre $1,3.10^{-5}$ et $1,6.10^{-5}$ pour l'autre. Il faut noter ici que, bien qu'une masse importante de la masse initiale de latex introduite en solution se soit déposée sur la membrane et que la concentration finale soit faible par rapport à la concentration initiale (Tableau 5), l'appauvrissement en latex de la solution n'influence pas la mesure du flux critique étant donné qu'au moment de la mesure du flux critique aucune particule ne s'est encore déposée. Par contre il est effectivement possible qu'une dérive soit observée dans l'évolution du ratio Rc/Rm car de la matière se dépose sur la surface de la membrane. Cette dernière remarque parait nette sur le dernier échelon de la filtration à 0,16 $g.L^{-1}$ où une cassure est observée avec une augmentation importante du flux de perméation et une augmentation faible de la résistance.

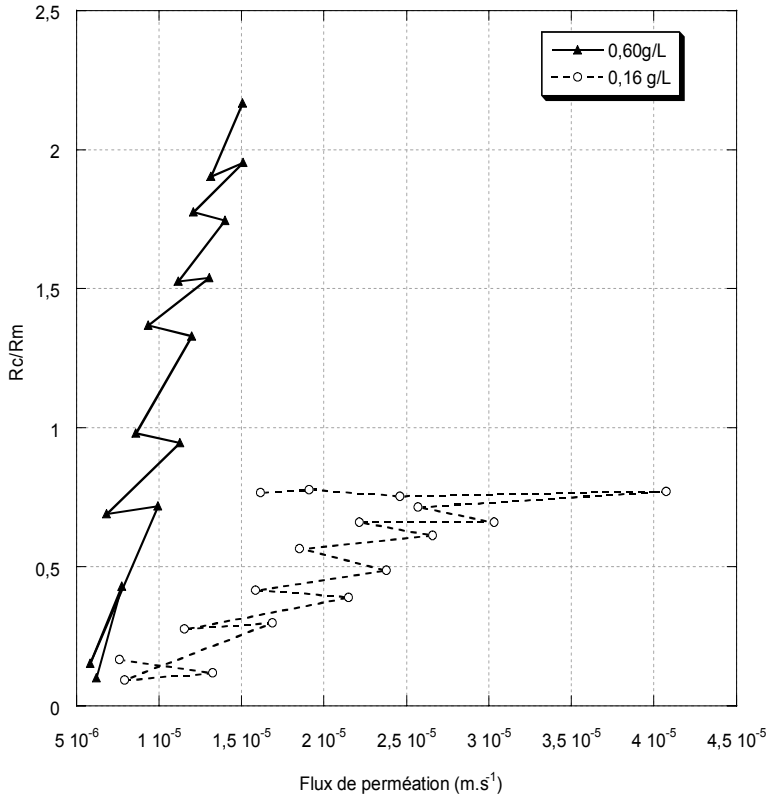


Figure 14 : Evolution des Rc/Rm en fonction du flux de perméation pour deux concentrations en latex ; suspension sans sel avec une vitesse de circulation de 0,29 $m.s^{-1}$.

Concentration initiale en latex ($g.L^{-1}$)	0,62	0,16
Concentration finale ($g.L^{-1}$)	0,17	0,04
Masse déposée (g)	2,5	0.7
Perméabilité initiale	$2,7.10^{-10}$	$3,6.10^{-10}$

Tableau 5 : Données relatives a la filtration précédente à une vitesse de 0,29 $m.s^{-1}$ sans sel.

Cette dernière filtration analysée en résistance irréversible est présentée sur la Figure 15. La remarque précédente sur l'appauvrissement sur la courbe à 0,16 $g.L^{-1}$ est flagrante avec un fléchissement de la résistance irréversible qui dans le cas où les particules sont suffisamment nombreuses doit tendre vers une asymptote verticale lorsque le flux limite est atteint. Une diminution en pression osmotique est aussi observée ce qui peut laisser présager l'appauvrissement de la solution en latex. Il donc possible d'affirmer que la pertinence de la pente de la résistance irréversible en fonction du flux de perméation pour toutes les filtrations est vérifiée uniquement lorsque la diminution de matière en suspension est faible.

Les flux critiques moyens ont été trouvés à $14,3.10^{-6}$ $m.s^{-1}$ avec une concentration de 0,16 $g.L^{-1}$ et à $8,7.10^{-6}$ $m.s^{-1}$ pour une concentration de 0,6 $g.L^{-1}$.

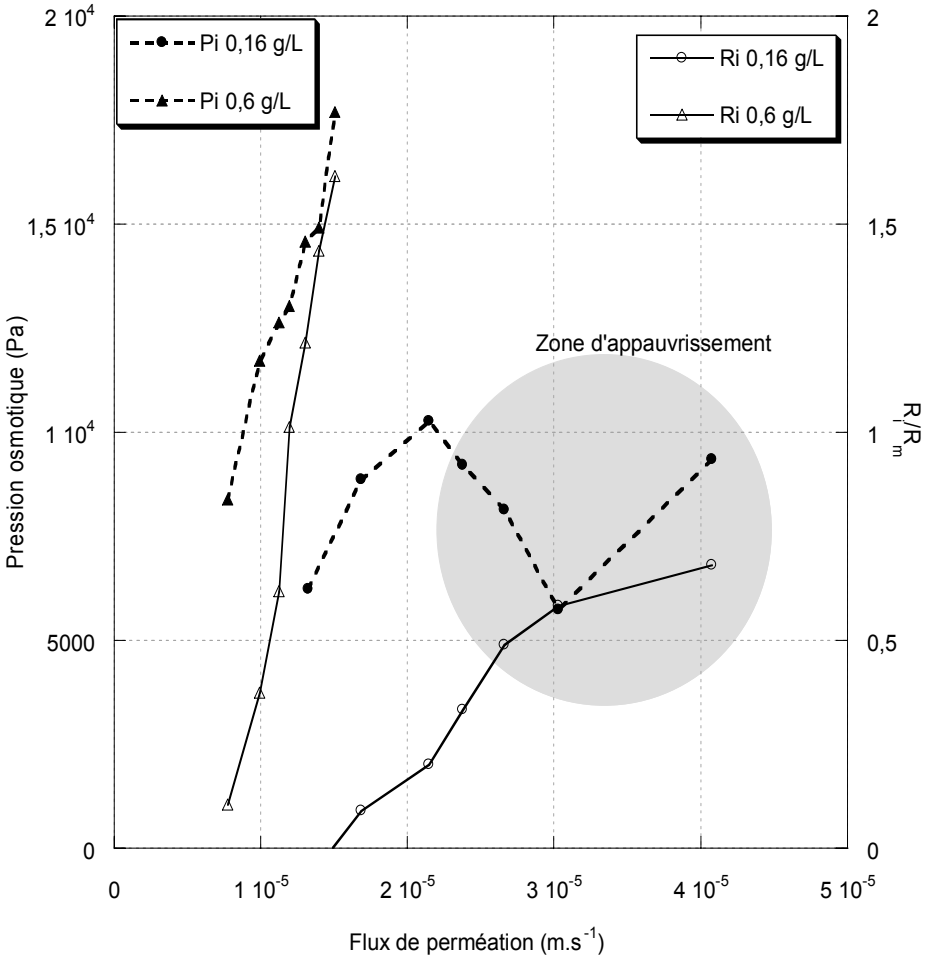
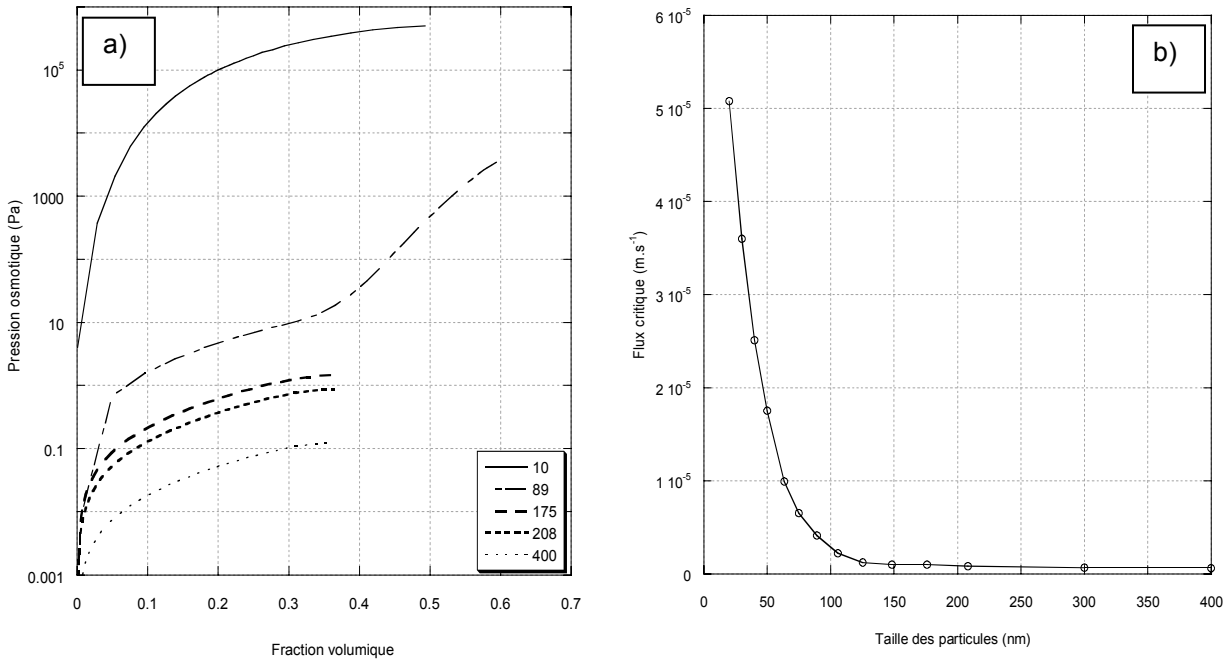


Figure 15 : Représentation des résistances irréversibles (traits) et des pression pressions osmotiques (pointillés) pour une suspension sans sel et à une vitesse de circulation de 0,29 $m.s^{-1}$.

Annexe IV : Pression osmotique donné par le modèle de pression osmotique et flux critique simulé avec le modèle 2D.

Il a été vu dans le chapitre caractérisation que la pression osmotique est influencée par de nombreux paramètres comme la force ionique, la charge des particules ainsi que leurs tailles. La simulation de la pression osmotique donne des résultats qui sont différents des valeurs expérimentales (chapitre III).
Nous étudierons donc ici l'effet de la pression osmotique sur le flux critique avec comme paramètre variable, la taille de particules (comprises entre 10 et 300 nm). Cela donne des courbes de pressions osmotiques telles que représentées sur la Figure 16. Sur ces courbes on voit que la différence de pression osmotique va jusqu'à trois ordres de grandeurs. Notons que la fraction volumique critique déduite de cette simulation serait de 0,5 pour les particules de petites tailles et de l'ordre de 0,35 pour des particules plus grosses.



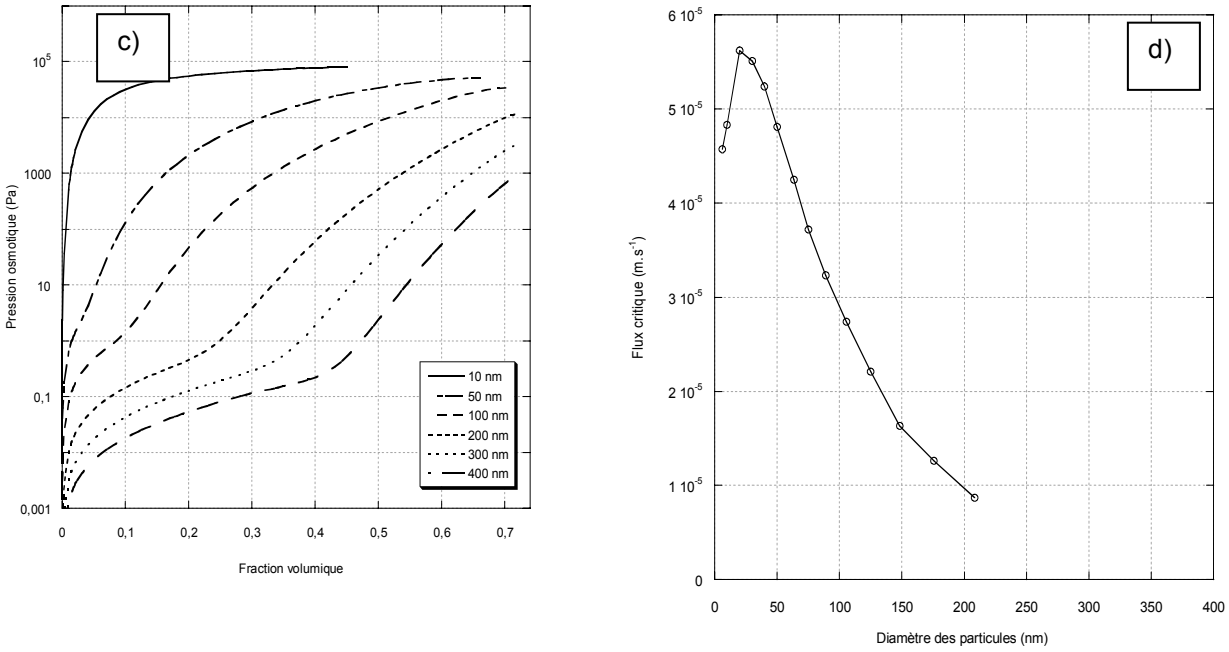


Figure 16 : évolution de la pression osmotique pour différentes tailles de particules (de 10 et 300nm de diamètre) en fonction de la fraction volumique pour une force ionique de 10^{-2} M (a) 10^{-3} M (c) et un zêta de -74 mV ; évolution du flux critique pour des particules de taille comprises entre 10 et 300 nm pour une force ionique de 10^{-2} M (b) 10^{-3} M (d) ; vitesse de circulation 0,59 m.s^{-1}.

Sur la Figure 16 b, le flux critique varie de 5.10^{-5} m.s^{-1} à 6.10^{-7} m.s^{-1} à 10^{-2}M pour des particules de 10 à 300 nm, soit une variation d'environ deux ordres de grandeur. On constate sur cette même courbe que le flux critique diminue plus faiblement avec l'augmentation de la taille des particules. Cela peut s'expliquer par la diminution plus lente de la pression osmotique (Figure 16 a) lorsque les particules sont grosses (~1 ordre de grandeur entre 100 et 400 contre ~2 ordres de grandeurs entre 10 et 100 nm).

Les figures 16 c et d représentent une simulation effectuée avec une force ionique plus faible. Pour des tailles supérieures à 30 nm, on observe une diminution du flux critique qui est moins importante qu'à 10^{-2} M car la pression osmotique diminue plus faiblement dans cette gamme de tailles (étant donné que la force ionique est plus faible). On obtient de 10 à 30 nm une augmentation du flux critique avec l'augmentation de la taille des particules (figure d).

Des calculs de flux critique ont été effectués pour toutes les forces ioniques étudiées expérimentalement (chapitre précédent) et sur une grande gamme de taille (Figure 17) afin de représenter le comportement du modèle de simulation dans des cas bien différents de la réalité physique des particules étudiées dans cette thèse mais qui permettent d'avoir une vue plus générale du fonctionnement du modèle de simulation de dépôt. On observe que le flux critique passe par un maximum qui se déplace vers les particules de petites tailles avec la diminution de la force ionique. Ce comportement est dû à la réponse du modèle de simulation de pression osmotique dont la fraction

volumique critique diminue avec la diminution de la force ionique. Cet aspect est discuté dans le chapitre V. Notons aussi qu'une des simulations a été effectuée en considérant un potentiel zêta nul ce qui correspond à des particules non chargées restant en suspension seulement grâce au mouvement brownien avec un comportement de type gaz parfait. L'écart à cette courbe reflète l'importance des interactions de surface sur le flux critique. De façon générale, on note que le flux critique est d'autant plus grand que la force ionique est faible excepté pour les tailles les plus petites ou une inversion apparaît.

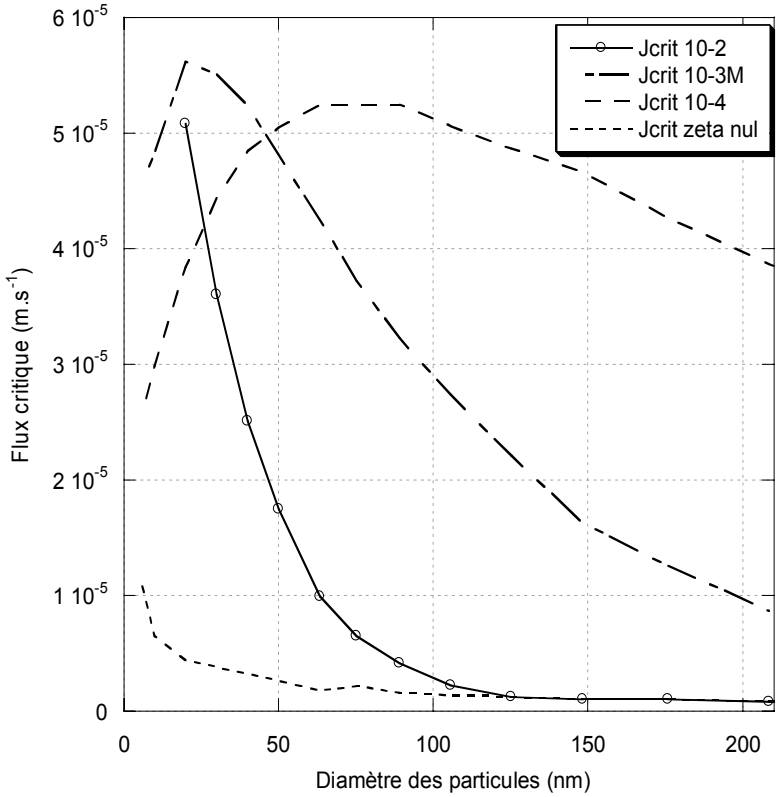


Figure 17 : Evolution du flux critique en fonction de la taille des particules pour différentes forces ioniques.

Ces simulations permettent de mettre en exergue la sensibilité du modèle vis-à-vis de la forme des courbes de pression osmotique en fonction de la fraction volumique ainsi que la fraction volumique critique. La Figure 17 montre une évolution logique du flux critique qui baisse avec la force ionique pour des particules de tailles supérieures à 100 nm.

Annexe V : Evolution de Rc/Rm et de la pression osmotique en fonction du flux de perméation relatif aux cas 1, 2 et 3 étudiés.

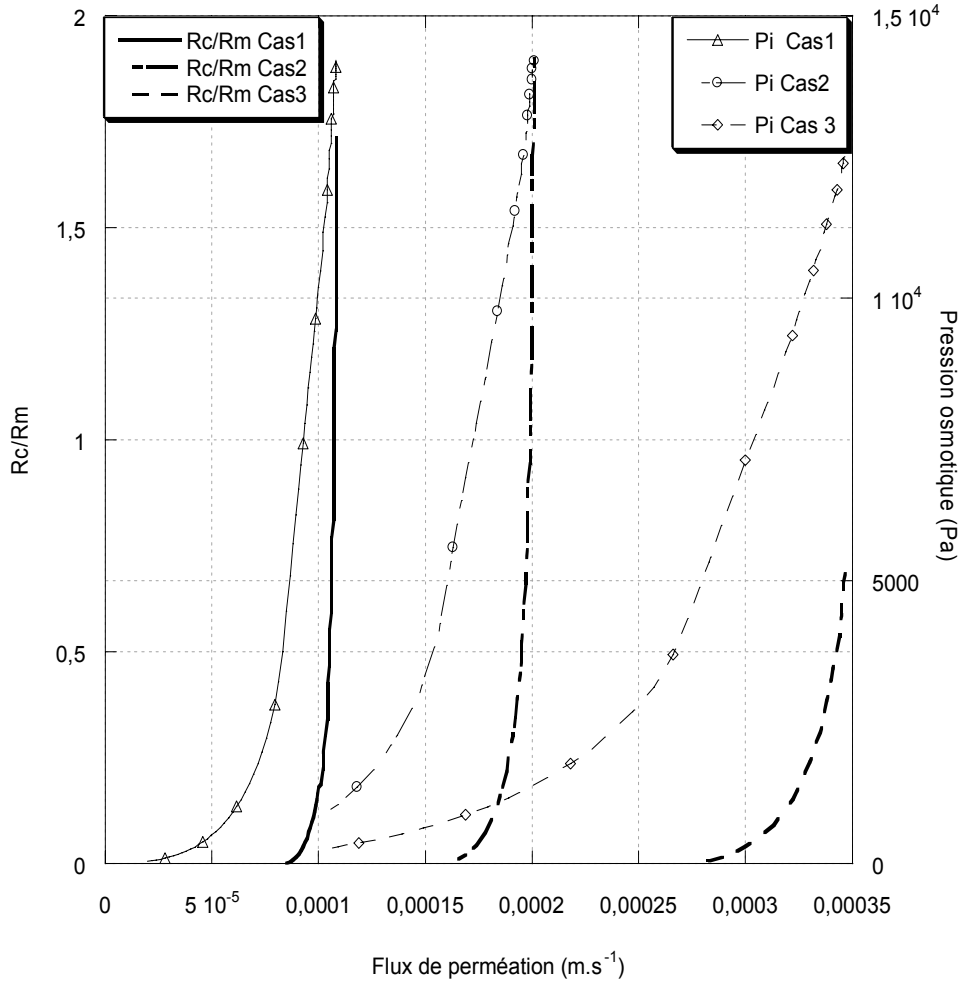


Figure 18 : Evolution de la pression osmotique et de la résistance irréversible en fonction du flux de perméation pour les trois cas présentés dans le chapitre V.

La Figure 18 représente l'analyse de la décorrélation des résistances de colmatage irréversible et de la pression osmotique en fonction du flux de perméation. On constate que la valeur de la pression osmotique moyenne augmente pour les trois cas dans la même zone de flux, par contre le cas 3 est celui qui résiste le mieux à la filtration et au flux de perméation. Ce cas voit sa pression osmotique moyenne augmenter beaucoup plus lentement que les autres ce qui entraîne une formation de dépôt qui est plus tardive.

Annexe VI : Correspondances des pressions osmotiques expérimentales avec des fonctions analytiques et comparaison des flux critique modèle – expérience :

Dans ce paragraphe, les courbes expérimentales sont ajustées à l'aide de courbes qui permettent de minimiser l'erreur avec les pressions osmotiques expérimentales. Cette correspondance a l'avantage de minimiser l'erreur entre valeurs simulées et expérimentales mais l'inconvénient de perdre tout sens physique relatif aux particules.

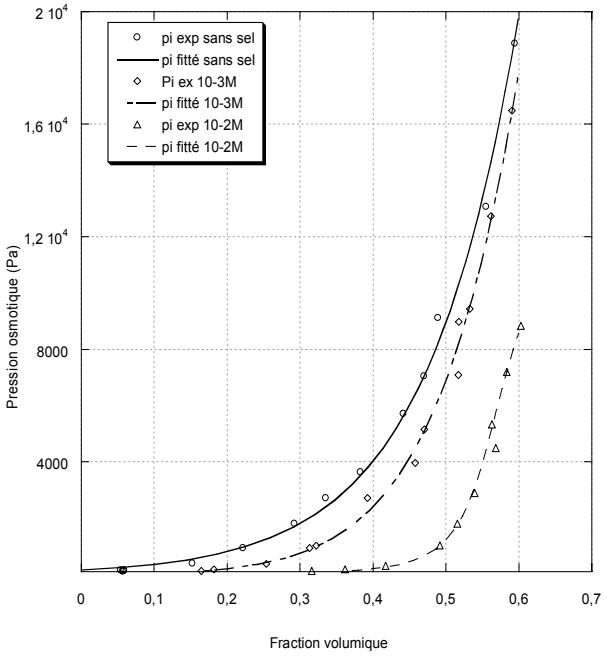


Figure 19 : Comparatif de la pression osmotique expérimentale avec des fonctions diminuant au maximum l'écart avec les expériences.

On constate sur la Figure 19 que les courbes simulées de pressions osmotiques correspondent mieux que dans le chapitre VI (Figure VI-2) aux valeurs expérimentales. La Figure 20 présente l'évolution du flux critique expérimental et simulé en utilisant les deux types d'ajustement de courbes de pression osmotique :

- Données ajusté par le biais de fonction mathématiques minimisant la différence avec l'expérience
- Données de pression osmotique ajustée par le biais du modèle de simulation de pression osmotique en faisant varier des paramètres physiques (i.e. : taille, potentiel zêta …).

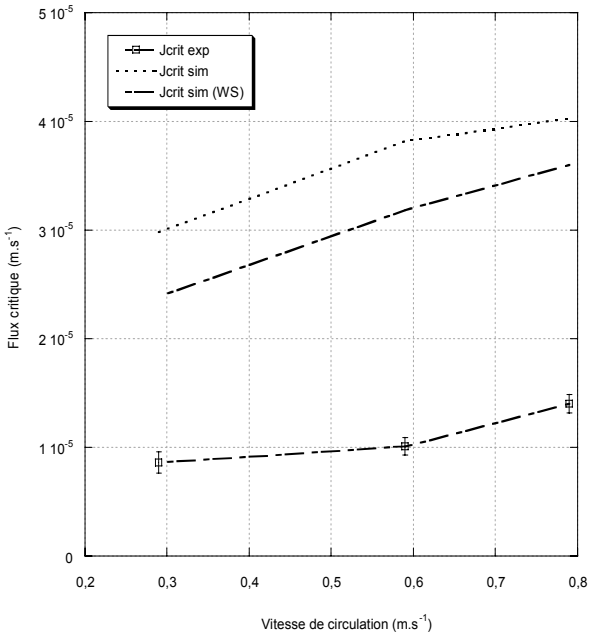


Figure 20 : Evolution du flux critique expérimental et simulé de la façon présentée au paragraphe précédent et avec des fonctions dérivables.

On constate sur cette figure que la différence sur le flux critique entraînée par le mode d'ajustement ne change pas de façon importante les valeurs de flux critique.

Résumé :

Si la problématique posée par le colmatage des membranes est ancienne, prévoir et adapter les conditions de filtration pour réduire le colmatage reste essentiel pour un meilleur contrôle du procédé. Parce qu'il représente le flux au-delà duquel un colmatage irréversible apparaît à la surface de la membrane, le flux critique peut être un paramètre clef pour ce contrôle. Dans le cadre de cette étude,nous avons cherché à relier la pression osmotique d'une suspension colloïdale aux valeurs expérimentales du flux critique par le biais de la modélisation du procédé de filtration tangentielle. Une procédure de filtration a été développée pour déterminer de façon précise et rigoureuse le flux critique. Cette méthode permet une détermination continue de la réversibilité de l'accumulation de matière lors d'une diminution de flux permettant ainsi de dissocier expérimentalement la part de diminution de flux due à la pression osmotique et celle due à la résistance irréversible. La caractérisation de la suspension au niveau microscopique (potentiel zêta, taille, etc.) a été complétée par une mesure macroscopique, plus originale, de la pression osmotique particulaire par compression chimique. La pression osmotique de la dispersion colloïdale se révèle être une caractérisation pertinente par rapport à la filtration car relative à la résistance des particules à la surconcentration.
Un modèle bidimensionnel adapté calculant les profils de concentration en particules dans un procédé de séparation par membranes est utilisé pour confronter théoriquement les mesures expérimentales de pression osmotique aux valeurs de flux critique. La comparaison des valeurs expérimentales et modélisées de flux critique suggèrent que des hétérogénéités de propriétés physiques de la membrane et des particules doivent être prises en compte. Intégrées dans un modèle descriptif, les distributions de flux permettent d'expliquer les différences entre expérience et simulation de la filtration d'une suspension colloïdale.

Abstract:

Though the problems raised by membrane fouling are old, prediction of fouling and the adaptation of filtration conditions to reduce fouling remain essential for a better control of the process. Because it represents the flux beyond which irreversible fouling appears on the membrane surface, the critical flux can be a key parameter in this control. In this study, we try to relate the osmotic pressure of a colloidal suspension to the experimental values of critical flux by modelling the process of tangential filtration.
A filtration procedure was developed to determine critical flux in a precise and rigorous way. This method allows the reversibility of particle accumulation to be determined continuously by observing flux behaviour when pressure is suddenly reduced. This makes it possible in experiments to discriminate between the part of the flux reduction due to the osmotic pressure and that due to irreversible resistance. Characterization of the suspension at the microscopic level (zeta potential, size, ...) was supplemented by a more original, macroscopic measurement of particulate osmotic pressure by chemical compression. The osmotic pressure of the colloidal dispersion proves to be a parameter relevant to filtration because it is related to the way the particles resist being concentrated. A suitable two-dimensional model that calculates particle concentration profiles in a membrane separation process is used for theoretical confrontation of the experimental measurements of the osmotic pressure with the experimental values of the critical flux. Comparison of the experimental and calculated values of critical flux suggests that heterogeneities in the physical properties of both the membrane and the particles must be taken into account. Integration of the flow pattern into a descriptive model could make it possible to explain the differences between experiment and simulation of the filtration of colloidal suspensions.