



HAL
open science

Filtration dynamique de suspensions de CaCO_3 et de solutions de surfactants

Z. Tu

► **To cite this version:**

Z. Tu. Filtration dynamique de suspensions de CaCO_3 et de solutions de surfactants. Génie des procédés. Université de Technologie de Compiègne, 2009. Français. NNT : . tel-00413890

HAL Id: tel-00413890

<https://theses.hal.science/tel-00413890>

Submitted on 7 Sep 2009

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.

FILTRATION DYNAMIQUE DE SUSPENSIONS DE CaCO_3 ET DE SOLUTIONS DE SURFACTANTS

Soutenue le 26 Juin 2009 devant le jury composé de :

- M. RAKIB Mohammed (Rapporteur)
- M. GUPTA Bharat (Rapporteur)
- M. DING Luhui (Directeur de Thèse)
- M. JAFFRIN Michel Y. (Président)
- M. STRUB Henri

À MES PARENTS

À MON EPOUSE

À MON FILS

À TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS ...

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au sein de l'équipe des procédés membranaires de l'UMR-CNRS 6600 Biomécanique et Bioingénierie et de l'EA 4297/TIMR (Laboratoire Transformations Intégrées de la Matière Renouvelable) de l'Université de Technologie de Compiègne (UTC). Je voudrais tout d'abord remercier tous ceux qui, à différents niveaux, ont contribué à la réalisation de cette thèse.

Je tiens en premier lieu à remercier le CSC (China Scholarship Council) pour la bourse qui m'a été accordée et qui m'a permis d'effectuer ce travail dans de bonnes conditions.

Que Monsieur Luhui Ding, Professeur à l'UTC, mon Directeur de Thèse, reçoive toute l'expression de ma reconnaissance chaleureuse pour m'avoir proposé ce sujet de recherche, pour son dynamisme et ses compétences scientifiques qui m'ont permis de mener à bien cette étude.

J'adresse également ma sincère reconnaissance à Monsieur Michel Jaffrin, Professeur émérite à l'UTC pour m'avoir accepté dans l'équipe des procédés membranaires, pour son assistance et ses conseils précieux durant ces années et pour avoir accepté d'être le président du jury de cette thèse.

Mes vifs remerciements vont également à Monsieur Mohammed Rakib, Professeur à l'Ecole Centrale Paris et à Monsieur Bharat Gupta, Professeur à l'Université de Franche Comté pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce mémoire. Je remercie également Monsieur Henri Strub, Directeur Scientifique de la société CRAY VALLEY, pour sa contribution en tant qu'examineur.

Toute ma gratitude aussi à Madame Isabelle Pezron, Professeur à l'UTC, pour ses conseils éclairés et sa gentillesse. Je la remercie de m'avoir fait bénéficier de ses compétences sur les tensioactifs.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Olivier Larue, pour son aide précieuse et la patience lors des corrections de ce manuscrit et pour la présentation finale de ce travail. Je

remercie particulièrement Patrick Paullier pour son aide technique. Sans lui, une bonne partie de ce travail n'aurait pas pu être réalisée. Je tiens également à remercier Matthieu Frappart pour son aide scientifique et technique et ses conseils avisés au début de cette thèse.

Ces remerciements s'adressent aussi à mes collègues Alain Le Verger, Chantal Guilbert et plus particulièrement à mes camarades thésard, Lina Li et Valentina Espina, pour tous les excellents moments que nous avons passés ensemble au cours de ces dernières années. Merci aussi à tous mes camarades et ami(e)s avec qui j'ai partagé des moments inoubliables dans la ville impériale de Compiègne durant ces années.

Je souhaite apporter une mention spéciale à ma famille sans qui je ne serais sans doute pas devenu ce que je suis aujourd'hui. Un grand remerciement à mes parents, ma sœur, mes frères pour leur soutien tout au long de ces années. Je voudrais remercier tout particulièrement ma très chère Weiwei pour m'avoir supporté moralement et d'avoir été à mes côtés dans les moments les plus difficiles. Enfin, je souhaite un très bel avenir à mon trésor Chenchen, qui a 6 mois au moment de la soutenance de cette thèse. Le bonheur qu'il m'a apporté depuis que je suis papa m'a considérablement aidé.

Filtration dynamique de suspensions de CaCO_3 et de solutions de surfactants

Thèse de Doctorat, Génie des Procédés Industriels, UTC Compiègne, 2009

RESUME

Ce mémoire décrit des essais de la micro et l'ultrafiltration dynamique effectués avec trois pilotes de laboratoire, un pilote MSD à disque membranaire rotatif sur deux arbres, un pilote à disque rotatif avec une membrane organique fixe, et un pilote à cylindre tournant avec une membrane concentrique. Le module MSD a été testé en microfiltration de suspensions de CaCO_3 où nous avons comparé des membranes céramiques et organiques. Les essais ont confirmé l'importance du recouvrement des disques. Ensuite, nous avons appliqué le système de MSD aux traitements des effluents modèles de surfactants anioniques (solutions de SDBS et SDS), avec une comparaison au système à disque rotatif, qui permettait une pression plus élevée de fonctionnement. En terme de flux de perméat et de taux de rétention, ces deux systèmes possèdent des avantages par rapport aux systèmes de filtration tangentielle classique. Puis, les modules à disque rotatif et à cylindre tournant ont été employés à l'ultrafiltration des solutions d'albumine bovine (BSA) pour simuler l'hémofiltration (traitement de l'insuffisance rénale aiguë).

Mots Clés : Filtration dynamique, Disque rotatif, Multishaft disk (MSD), Cylindre tournant, Microfiltration, Ultrafiltration, Surfactant anionique, Albumine bovine

Dynamic filtration of CaCO₃ suspensions and surfactant solutions

Thesis of Ph.D, Industrial Process Engineering, UTC Compiègne, 2009

ABSTRACT

This thesis focuses on dynamic micro and ultrafiltration conducted on three laboratory pilots, one with rotating membrane disks mounted on two shafts (MSD), one with a disk rotating close to a static organic membrane, and one with a cylinder rotating inside a concentric membrane. The MSD module was first used for ultrafiltration of CaCO₃ suspensions, and in these tests ceramic and organic membranes were compared. The results confirmed the importance of disk overlapping in this module. Then, the MSD system was applied to the treatment of model wastewater containing anionic surfactants (SDBS and SDS solutions), and compared with the rotating disk system, which permitted a higher operating pressure. These two dynamic filtration systems present advantages compared to crossflow filtration systems, in terms of the permeate flux and membrane retention. In addition, the rotating disk and the rotating cylinder modules were used for ultrafiltration of bovine serum albumin (BSA) solutions to simulate hemofiltration in the treatment of acute renal failure.

Key Words: Dynamic filtration, Rotating disk, Multishaft disk (MSD), Rotating cylinder, Microfiltration, Ultrafiltration, Anionic surfactant, BSA

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	---	1
CHAPITRE 1: ETUDE BILIOGRAPHIQUE	---	3
1.1 METHODES D'AMELIORATION DE LA FILTRATION MEMBRANAIRE -----	---	4
1.1.1 ETUDE DES PHENOMENES LIMITANTS LORS DE LA FILTRATION -----	---	4
1.1.2 INTERET DE LA FILTRATION DYNAMIQUE-----	---	5
1.1.2.1 PROMOTEURS DE TURBULENCES -----	---	7
1.1.2.2 RETROLAVAGE-----	---	7
1.1.2.3 ECOULEMENTS PULSES -----	---	7
1.1.2.4 ECOULEMENTS DIPHASIQUES GAZ-LIQUIDE-----	---	8
1.1.2.5 TOURBILLONS DE DEAN -----	---	8
1.1.2.6 FILTRATION DYNAMIQUE -----	---	9
1.2 MODÈLES DE FILTRATION -----	---	10
1.2.1 MODÈLE BASIQUE -----	---	10
1.2.2 POLARISATION DE CONCENTRATION -----	---	10
1.2.3 MODELE DES RESISTANCES EN SERIE (LOI DE DARCY) -----	---	12
1.3 NOTIONS DE FLUX CRITIQUE, LIMITE ET DURABLE -----	---	13
1.4 SYSTÈMES DE FILTRATION DYNAMIQUE-----	---	15
1.4.1 SYSTÈMES SPINTEK (HIGH SHEAR ROTARY FILTER) -----	---	15
1.4.2 SYSTÈME DE MULTI SHAFT DISK (MSD)-----	---	17

1.4.3	SYSTEME DE HITACHI (ROTARY MULTI-DISK MEMBRANE) -----	17
1.4.4	SYSTÈME OPTIFILTER™ CR -----	18
1.4.5	SYSTEME A CYLINDRE EN ROTATION -----	19
1.4.6	BREVETS -----	20
1.5	SEPARATION MEMBRANAIRE APPLIQUEE AU TRAITEMENT DES EAUX USEES CONTENANT TENSIOACTIFS -----	22
1.5.1	TENSIOACTIFS -----	22
1.5.2	SEPARATION MEMBRANAIRE DE SOLUTIONS DE TENSIOACTIFS -----	25
1.6	HÉMOFILTRATION -----	27
	CHAPITRE 2: MATERIELS ET METHODES -----	-- 30
2.1	SYSTEME MSD (MULTISHAFT DISK) -----	31
2.1.1	MODULE DE FILTRATION -----	31
2.1.2	MONTAGE EXPERIMENTAL -----	33
2.1.3	LA VITESSE DIFFERENTIELLE DANS LA ZONE DE RECOUVREMENT -----	34
2.1.4	TAUX DE CISAILLEMENT -----	35
2.1.5	DETERMINATION DE LA PRESSION TRANSMEMBRANAIRE -----	37
2.2	SYSTEME A DISQUE ROTATIF (PETIT MODULE) -----	38
2.2.1	BANC EXPERIMENTAL -----	38
2.2.2	MODULE DE FILTRATION -----	38
2.2.3	TAUX DE CISAILLEMENT SUR LA MEMBRANE -----	40
2.2.4	DETERMINATION DE LA PRESSION TRANSMEMBRANAIRE -----	42

2.3	PILOTE SEMI-INDUSTRIEL A DISQUE ROTATIF (GRAND MODULE)	43
2.4	SYSTEME A CYLINDRE ROTATIF	44
2.5	MEMBRANES UTILISÉES	46
2.6	PRODUITS FILTRÉS	47
2.6.1	SUSPENSION DE CARBONATE DE CALCIUM	47
2.6.2	TENSIOACTIFS ANIONIQUES	48
2.6.3	ALBUMINE DE SERUM BOVIN (BSA)	50
2.7	ANALYSES	51
2.7.1	DOSAGE DE SURFACTANTS ANIONIQUES	51
2.7.2	DOSAGE DE BSA	52
2.7.3	TAUX DE RETENTION DU TENSIOACTIF PAR LA MEMBRANE	53
2.7.4	ANGLE DE CONTACT SUR LA MEMBRANE	53
2.7.5	ANALYSE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (SEM)	54
2.8	PROTOCOLE OPÉRATOIRE	54
2.8.1	PROTOCOLES DE DEMARRAGE LORS DE FILTRATION EN MF ET UF	54
2.8.2	PROCÉDURES DE NETTOYAGE DU SYSTÈME	55
 CHAPTER 3 : MICROFILTRATION OF MINERAL SUSPENSIONS USING A MSD MODULE WITH ROTATING CERAMIC AND ORGANIC MEMBRANES		--56
3.1	MEMBRANE DISKS ON ONE SHAFT AND NO DISK ON THE OTHER ONE	59
3.1.1	EFFECT OF TMP ON PERMEATE FLUX AT DIFFERENT ROTATING SPEEDS OF MEMBRANE DISKS	59
3.1.2	PERMEATE FLUX IN A CYCLICAL EVOLUTION OF MEMBRANE ROTATING SPEED	60

3.1.3 PERMEATE FLUX IN MSD AND LRD AS A FUNCTION OF MEAN SHEAR RATES AT MEMBRANE SURFACE----- 62

3.2 MEMBRANE DISKS ON ONE SHAFT AND METAL DISKS ON THE OTHER ONE ----- 64

3.2.1 VARIATION OF PERMEATE FLUX WITH TIME----- 64

3.2.2 EFFECT OF METAL DISKS ROTATION AND TMP ON THE VARIATION OF PERMEATE FLUX----- 67

3.2.3 VARIATION OF PERMEATE FLUX WITH N_D AT 300 kPa AND A FIXED N_M OF 738 RPM ----- 71

3.2.4 PERMEATE FLUX IN A CYCLICAL VARIATION OF THE ORGANIC MEMBRANES SPEED WITH A CONSTANT SPEED OF THE METAL DISKS----- 73

3.3 ENERGY CONSIDERATIONS ----- 74

3.4 CONCLUSION----- 77

CHAPTER 4 : ULTRAFILTRATION OF ANIONIC SURFACTANT SOLUTIONS WITH MSD AND ROTATING DISK MODULES --78

4.1 TESTS IN THE MSD MODULE FOR ULTRAFILTERING SDBS SOLUTIONS ----- 80

4.1.1 MEMBRANE DISKS ON ONE SHAFT FOR 1 CMC SDBS SOLUTIONS----- 80

4.1.2 MEMBRANE DISKS ON ONE SHAFT AND METAL DISKS ON THE OTHER ONE FOR 1 CMC SDBS SOLUTIONS 82

4.1.3 MEMBRANE DISKS ON ONE SHAFT AND METAL DISKS ON THE OTHER ONE FOR 2 CMC SDBS SOLUTIONS 85

4.2 TESTS IN THE ROTATING DISK MODULE FOR SDBS AND SDS SOLUTIONS ----- 87

4.2.1 ULTRAFILTRATION OF SDBS SOLUTIONS AT A CONCENTRATION OF 1 CMC----- 88

4.2.1.1 EFFECT OF MEMBRANE MWCO ON THE PERMEATE FLUX AND THE RETENTION----- 88

4.2.1.2 PERMEATE FLUX AND RETENTION VS. TMP AT VARIOUS SPEEDS USING A DISK WITH VANES ----- 90

4.2.1.3 COMPARISON BETWEEN THE DISK WITH VANES AND THE SMOOTH DISK----- 92

4.2.1.4 MEMBRANE FOULING IN THE ULTRAFILTRATION OF 1 CMC SDBS SOLUTIONS----- 95

4.2.2 EFFECT OF THE CONCENTRATION OF SDBS SOLUTIONS ON THE PERMEATE FLUX AND THE RETENTION --- 97

4.2.2.1 ULTRAFILTRATION OF SDBS SOLUTIONS AT VARIOUS CONCENTRATIONS UP TO 5 CMC ----- 97

4.2.2.2	ULTRAFILTRATION OF SDBS SOLUTIONS AT 15 CMC -----	101
4.2.3	ENERGY CONSIDERATIONS -----	104
4.2.4	CONCENTRATION TESTS OF SDBS SOLUTIONS -----	106
4.2.4.1	TESTS OF 1 CMC SDBS SOLUTIONS TILL VRR AT ABOUT 7 -----	106
4.2.4.2	CONCENTRATION OF SDBS SOLUTIONS TILL ABOUT 48 G L ⁻¹ -----	107
4.2.5	TREATMENT OF SDS SOLUTIONS -----	110
4.2.5.1	VARIATION OF PERMEATE FLUX AND MEMBRANE RETENTION WITH TIME -----	110
4.2.5.2	EFFECT OF DISK ROTATING SPEED ON PERMEATE FLUX AND MEMBRANE RETENTION -----	111
4.2.5.3	COMPARISON OF SDBS AND SDS SOLUTIONS AT THE CONCENTRATION OF 1 CMC -----	112
4.2.5.4	CONCENTRATION TESTS OF SDS SOLUTIONS -----	114
4.2.6	CORRELATION OF PERMEATE FLUX AND THE MAXIMUM SHEAR RATES -----	116
4.3	COMPARISON AMONG DIFFERENT FILTRATION SYSTEMS IN THE ULTRAFILTRATION OF ANIONIC SURFACTANT SOLUTIONS -----	118
4.3.1	VARIATION OF THE PERMEATE FLUX AND THE REJECTION COMPARED TO LITERATURE DATA -----	118
4.3.2	COMPARISON BETWEEN ROTATING DISK AND MSD MODULES -----	120
4.4	CONCLUSION -----	122
 CHAPTER 5 : ULTRAFILTRATION OF BSA SOLUTIONS WITH A DYNAMIC FILTRATION SYSTEM GENERATING TAYLOR VORTICES AND WITH A ROTATING DISK MODULE		124
5.1	RESULTS FOR THE TAYLOR VORTEX SYSTEM -----	129
5.1.1	TESTS WITH PES MEMBRANES -----	129
5.1.2	TESTS WITH GAMBRO HEMOFILTRATION MEMBRANE -----	133
5.2	RESULTS FOR THE ROTATING DISK MODULE -----	135
5.2.1	TESTS WITH GAMBRO HEMOFILTRATION MEMBRANE -----	135

5.2.2	TESTS WITH HOSPAL AN69 XS MEMBRANE-----	139
5.2.3	TESTS WITH NOVASEP 3038 PAN MEMBRANE -----	143
5.3	CONCLUSION-----	146
	CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES	148
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	151

NOMENCLATURE

C	concentration	(g L ⁻¹)
C_0	concentration en soluté au sein de la solution	(g L ⁻¹)
C_m	concentration en soluté à la paroi de la membrane	(g L ⁻¹)
C_g	concentration du gel sur la membrane	(g L ⁻¹)
C_r	concentration en soluté du rétentat	(g L ⁻¹)
C_p	concentration en soluté dans le perméat	(g L ⁻¹)
C_L	« clearance » d'un hémofiltre	(L min ⁻¹)
D	coefficient de diffusion des particules	(m ² s ⁻¹)
De	nombre de DEAN	(-)
d_h	diamètre hydraulique	(m)
d_p	diamètre du pore	(m)
e	épaisseur (hauteur) ailette	(mm)
J	flux de perméat	(L h ⁻¹ m ⁻²)
J_{lim}	flux limite de perméat	(L h ⁻¹ m ⁻²)
J_{wc}	flux de perméat à l'eau après nettoyage	(L h ⁻¹ m ⁻²)
J_{wi}	flux de perméat à l'eau de la membrane neuve	(L h ⁻¹ m ⁻²)
J_{ww}	flux de perméat à l'eau après le traitement de solution	(L h ⁻¹ m ⁻²)
K	coefficient d'entraînement de fluide	(-)
k_B	constante de BOLTZMANN	(J K ⁻¹)
K_c	coefficient de transfert de matière	(m s ⁻¹)
L	longueur de la conduite	(m)
l	longueur du pore (épaisseur de la membrane)	(m)
N	vitesse de rotation	(tr min ⁻¹)
N_d	vitesse du disque métallique	(tr min ⁻¹)
N_m	vitesse de la membrane	(tr min ⁻¹)

n_d	nombre de pores par unité de surface	(m^{-2})
$P(r)$	pression locale au rayon r	(Pa)
P_0	contre-pression de perméat (MSD) ; pression à vitesse de rotation nulle (DR)	(Pa)
P_c	pression périphérique	(Pa)
P_i	pression à l'entrée du module	(Pa)
P_s	pression à l'entrée de l'arbre (MSD)	(Pa)
P_d	puissance électrique nette ($P_e - P_{ev}$)	(W)
P_e	puissance électrique	(W)
P_{ev}	puissance électrique à vide	(W)
Q_p	débit de perméat	($L \text{ min}^{-1}$)
Q_i	débit d'alimentation	($L \text{ min}^{-1}$)
R	rétenion	(-)
R_c	résistance après nettoyage	(m^{-1})
R_f	résistance au colmatage	(m^{-1})
R_m	résistance intrinsèque de la membrane	(m^{-1})
R_{sec}	résistance secondaire	(m^{-1})
R_1	rayon interne de la membrane	(m)
R_2	rayon externe de la membrane	(m)
R_d	rayon du disque tournant	(m)
R_{im}	rayon interne du module	(m)
R_{cim}	rayon du cylindre interne mobile	(m)
R_{mt}	rayon de la membrane tubulaire	(m)
r	rayon local	(m)
r_c	rayon de courbure	(m)
r_p	rayon du pore	(m)
r_{st}	rayon de Stokes	(m)

Re	nombre de Reynolds	(-)
Re _d	nombre de Reynolds basé sur le rayon et la vitesse périphérique du disque = $\frac{R_d^2 \omega}{\nu}$	(-)
Re _r	nombre de Reynolds local = $\frac{r^2 \omega}{\nu}$	(-)
Re _s	nombre de Reynolds basé sur l'entrefer = $\frac{s^2 \omega}{\nu}$	(-)
s	entrefer (distance entre les deux disques/cylindres)	(mm)
S'	transmittance (fraction du soluté passant avec le filtrat)	(-)
t	temps	(min)
T	température	(°C ou K)
T _a	nombre de Taylor	(-)
V	vitesse du fluide	(m s ⁻¹)
γ	taux de cisaillement	(s ⁻¹)
γ _m	taux de cisaillement moyen sur la membrane	(s ⁻¹)
γ _{max}	taux de cisaillement maximum sur la membrane	(s ⁻¹)
γ _w	taux de cisaillement à la paroi	(s ⁻¹)
γ _{lm}	taux de cisaillement moyen en régime laminaire	(s ⁻¹)
γ _{lmax}	taux de cisaillement maximum en régime laminaire	(s ⁻¹)
γ _{tm}	taux de cisaillement moyen en régime turbulent	(s ⁻¹)
γ _{tmax}	taux de cisaillement maximum en régime turbulent	(s ⁻¹)
τ _l	contrainte de cisaillement en régime laminaire	(Pa)
τ _t	contrainte de cisaillement en régime turbulent	(Pa)
ν	viscosité cinématique	(m ² s ⁻¹)
μ	viscosité dynamique	(Pa s)
ρ	masse volumique	(kg m ⁻³)
ω	vitesse angulaire	(rad s ⁻¹)
δ	épaisseur de la couche limite de concentration	(mm)
φ	diamètre	(mm)

ABBREVIATIONS

BSA	Bovine Serum Albumin (Albumine de Sérum Bovin)
CHF	Continous HemoFiltration (Hémofiltration Continue)
CMC	Concentration Micellaire Critique
HD	Hémodialyse
HF	Hémofiltration
kDa	KiloDalton
MF	MicroFiltration
MSD	MultiShaft Disk
LAS	Linear Alkylbenzene Sulfonate (Alkylbenzène Sulfonate Linéaire)
LRD	Large Rotaing Disk (grand module à disque rotatif)
MWCO	Molecular Weight Cut Off
PES	PolyEtherSulfone
pI	Point Isoélectrique
TMP (PTM)	TransMembrane Pressure (Pression TransMembranaire)
RD	Rotating Disk (Disque Rotatif)
SDBS	Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate (Dodécyl Benzène Sulfonate de Sodium)
SDS	Sodium Dodecyl Sulfate (Dodécyl Sulfate de Sodium)
UF	UltraFiltration
VRR	Volume Reduction Ratio

INTRODUCTION GENERALE

Les systèmes de filtration dynamique présentent l'avantage de produire une contrainte de cisaillement plus élevée qu'en filtration tangentielle classique avec une perte de charge faible. La combinaison de faibles pressions et de cisaillement très élevés permet une réduction du dépôt de soluté sur la membrane et du colmatage, et procure des flux de perméat plus élevés qu'en filtration tangentielle classique.

Le but de ce travail est d'étudier trois systèmes de filtration dynamique et leur application aux traitements des solutions de tensioactifs et à l'hémofiltration utilisant une solution d'albumine bovine.

La consommation des tensioactifs dans les applications domestiques et industrielles a atteint 17 millions de tonnes en 2000 et sa progression annuelle est de 3-4 % dans le monde, et d'environ 1,5-2,0 % en Europe. Les tensioactifs se retrouvent, sans traitement, en grandes quantités dans les effluents industriels ou domestiques. C'est pourquoi, il est impératif de procéder au traitement des rejets de tensioactifs pour des raisons économiques et environnementales. Nous avons étudié expérimentalement l'ultrafiltration de solutions aqueuses contenant un tensioactif anionique (SDBS ou SDS) avec un système à disque rotatif et un module MSD (MultiShaft Disk). L'étude a porté sur la réduction de la concentration de tensioactif ionique présent dans la solution aqueuse par procédés de filtration dynamique. Nous nous sommes intéressés à la comparaison entre les deux systèmes dynamiques et un système classique de filtration tangentielle pour vérifier les effets bénéfiques du taux de cisaillement à la surface de la membrane.

Enfin, à la demande d'une société américaine (KKJ, Los Angeles) nous avons étudié le développement d'un hémofiltre à membrane cylindrique tournante pour l'épuration

extrarénale en comparaison avec un système de filtration à disque rotatif.

Ce mémoire se compose de 5 chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique sur les phénomènes limitant la filtration, l'intérêt de la filtration dynamique et les systèmes de filtration dynamique industriels existants. Nous avons présenté également l'état de la recherche sur le traitement des rejets de tensioactifs et sur l'hémofiltration.

Le second chapitre décrit les dispositifs expérimentaux (les trois systèmes mentionnés ci-dessus), les membranes et fluides utilisés ainsi que les différentes méthodes d'analyses.

Le troisième chapitre décrit le système de MSD utilisé pour la microfiltration de suspensions minérales (CaCO_3). Nous avons modifié ce système pour pouvoir utiliser des membranes organiques permettant ainsi une comparaison avec les membranes céramiques.

Le quatrième chapitre présente les résultats sur l'ultrafiltration de solutions de SDBS et SDS par le système MSD et le module à disque rotatif. Pour le module MSD, la pression maximale de fonctionnement est de 500 kPa. Le module à disque rotatif nous permet de travailler à une pression plus élevée (jusqu'à d'environ 3300 kPa dans cette thèse). Les effets des différents paramètres opératoires (la pression transmembranaire, la forme du disque, la vitesse de rotation, le seuil de coupure de membrane, la nature et la concentration des tensioactifs) sur les flux de filtration et taux de rétention de tensioactifs par la membrane sont étudiés. Enfin, nous avons comparé la performance de ces deux systèmes en terme de flux de perméat, de taux de rétention et de consommation d'énergie spécifique.

Dans le cinquième chapitre, nous avons étudié l'ultrafiltration de solutions d'albumine bovine par des modules à disque rotatif et à cylindre tournant en application à l'hémofiltration. En utilisant plusieurs membranes d'UF, nous avons trouvé que la meilleure performance de séparation a été obtenue avec une membrane de 40 kDa en polyacrylonitrile associée au module à disque rotatif.

CHAPITRE 1 :
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Ce chapitre fait un bref récapitulatif de la littérature concernant les procédés de filtration dynamique. On y décrit aussi des applications existantes en séparation membranaire pour des solutions de surfactants anioniques et pour l'hémofiltration. Dans un premier temps, nous passerons en revues différentes techniques permettant de limiter le colmatage. Puis, des modèles usuels de filtration membranaire seront rappelés. Finalement, nous présenterons l'état de l'art sur l'hémofiltration et sur le traitement d'eaux chargées en surfactants anioniques par des techniques membranaires.

1.1 Méthodes d'amélioration de la filtration membranaire

1.1.1 Etude des phénomènes limitants lors de la filtration

Selon [SONG 1998] et bien d'autres auteurs, la baisse du flux de perméat au cours du temps a lieu en trois phases. La première se caractérise par une diminution importante et rapide du flux, la seconde par une baisse modérée suivie d'une dernière phase à diminution de flux très lente. Cependant dans certains cas, la première phase est difficilement observable car elle dure moins d'une minute. Il existe deux types de mécanismes pouvant expliquer la baisse du flux de perméat : la polarisation de concentration et le colmatage de la membrane. Ils dépendent des propriétés de la membrane, de celles du fluide à traiter et des conditions opératoires (Figure 1.1) [MANNO 1998].

Lors de la filtration une accumulation de matières se produit au voisinage de la membrane sous l'effet de la pression transmembranaire. C'est le phénomène de polarisation de concentration [DING et al. 1993]. Cette couche à forte concentration disparaît quand on supprime la pression transmembranaire (phénomène réversible). Le colmatage concerne un phénomène irréversible de blocage des pores de la membrane. Les matières en suspension de tailles inférieures ou égales aux pores vont venir s'insérer et se fixer en profondeur dans la membrane par adsorption physique ou chimique. Dans ce cas, le flux de perméat chute. Il est nécessaire après filtration de procéder à un nettoyage chimique ou mécanique pour éliminer ces matières afin que la membrane récupère sa perméabilité originelle.

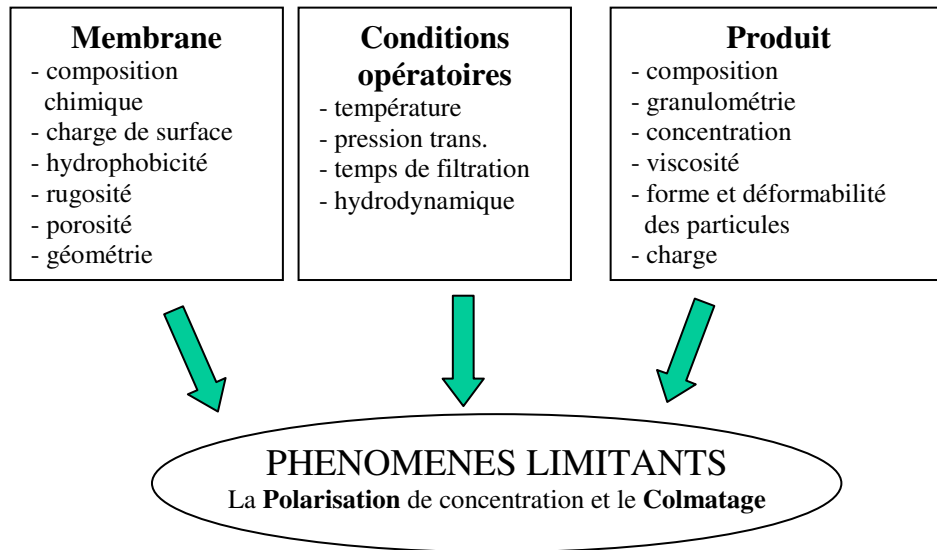


Figure 1.1 Paramètres influents en filtration membranaire

1.1.2 Intérêt de la filtration dynamique

Selon WINZELER et BELFORT [1993], les méthodes de limitation du colmatage lors de la filtration membranaire peuvent être classées en trois grandes catégories : chimiques, hydrodynamiques et physiques (Figure 1.2).

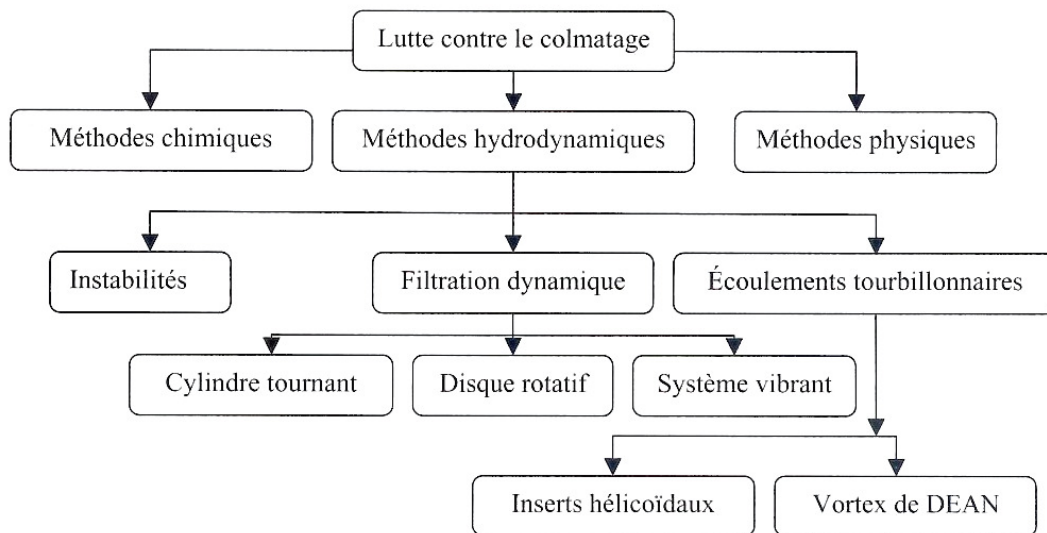


Figure 1.2 Principales méthodes pour réduire la polarisation de concentration et le colmatage

Les méthodes chimiques ont essentiellement pour but de modifier les propriétés de la membrane et de la solution. Il en résulte une modification de l'interface membrane-solution. Cette modification peut être mise en évidence par une mesure de potentiel zêta [MCDONOGH *et al.* 1989]. Les solutés dans le fluide à filtrer sont susceptibles de réagir ou interagir avec la membrane. De ce fait, ces solutés ou solides peuvent conduire au colmatage de la membrane. Si cette interaction peut être empêché par la matériau constituant la membrane, le colmatage ne surviendra pas ou sera minimisé [JAGANNADH & MURALIDHARA 1996]. Ainsi, le développement de nouveaux matériaux membranaires et/ou un traitement de surface de la membrane sont des alternatives intéressantes pour éviter le problème de colmatage. Par exemple, MIRMOHSENI *et al.* [1993, 1995] ont utilisé des polymères conducteurs dans la fabrication de membranes. Quand au traitement de surface, il consiste après fabrication de la membrane, à y déposer une couche de matériau qui réduit son hydrophobicité.

Des méthodes physiques peuvent être employées pour lutter contre le colmatage, par exemple : les ultrasons [KOBAYASHI *et al.* 1999, KYLLÖNEN *et al.* 2005] et le champ électrique [AKAY & WAKEMAN 1996,1997]. WAKEMAN & SABRI [1995] ont proposé de décoller la couche colmatante formée sur une membrane lors de la microfiltration de suspensions de dioxyde de titane par un champ électrique pulsé. WAKEMAN & TARLETON [1991] ont aussi fait des recherches pour minimiser l'effet de colmatage par une combinaison de champs électrique et ultrasonique.

L'augmentation du flux de perméat passe généralement par l'amélioration du transfert de liquide à travers la membrane et par la résorption du dépôt formé à sa surface. Ainsi, l'optimisation du design des modules de filtration peut entraîner une réduction de la résistance à la filtration. VAN REIS *et al.* [1999] ont proposé une approche d'amélioration du débit et de la sélectivité dans la séparation, appelée HPTFF (High-Performance Tangential Flow Filtration). Pour cela, ils ont optimisé la conception du module et utilisé une membrane ayant une charge électrique. Cette membrane est sélective car elle laisse passer préférentiellement certains ions.

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressé aux méthodes hydrodynamiques. Diverses techniques hydrodynamiques ont été proposées pour augmenter la contrainte de cisaillement à la membrane ou pour augmenter le retour diffusif des solutés vers le rétentat [BELFORT *et al.* 1994]. Parmi ces techniques, on peut citer :

1.1.2.1 Promoteurs de turbulences

Ce sont des obstacles à l'écoulement qui sont placés sur ou près de la membrane pour déstabiliser l'écoulement et le rendre turbulent, ce qui accroît le coefficient de transfert, mais aussi la perte de charge. Une augmentation de plus de 50% dans les flux de perméat a été réalisée par GUPTA *et al.* [1995] en utilisant une chicane (« baffle ») hélicoïdale dans une membrane minérale (Carbosep). L'influence de la géométrie de ces promoteurs a été étudiée par ZIMMERER & KOTTKE [1996] en termes de la perte de charge, du transfert de masse, du comportement de mélange. KRSTIC *et al.* [2002, 2004] ont utilisé différents types de promoteurs de turbulences lors de la microfiltration tangentielle du lait écrémé.

1.1.2.2 Rétrolavage

C'est une pratique usuelle. Au bout d'un certain temps de filtration, le filtrat peut être pompé sous pression à travers la membrane afin de soulever et désagréger le dépôt formé sur celle-ci. On retrouve alors un flux de filtrat équivalent à celui obtenu en l'absence de dépôt. Une nouvelle technique de rétrolavage (« backflusing » en anglais) avec une fréquence de pompage élevée mais de très faible durée a été mise au point par WENTEN [1995]. LEVESLEY et HOARE [1999] ont utilisé aussi le rétrolavage périodique pour améliorer la récupération d'une enzyme soluble dans un module de membranes céramiques tubulaires.

1.1.2.3 Ecoulements pulsés

Un débit d'alimentation pulsé permet de rendre turbulent l'écoulement et ainsi de dépolariser la membrane. Les pulsations de débit provoquent une modification du profil des vitesses. Le taux de cisaillement à la paroi est donc, en valeur absolue, plus élevé [BAUSER *et al.* 1986]. La mise en oeuvre de cette technique est efficace par exemple pour la plasmaphérèse [DING *et al.* 1991a] en ultrafiltration, pour la clarification du jus de fruits [GUPTA *et al.* 1992], de

levures, et du vin rouge [JAFFRIN *et al.* 1994] par microfiltration, et pour la microfiltration de levures [HOWELL *et al.* 1993].

1.1.2.4 Écoulements diphasiques gaz-liquide

Cette technique, qui fait partie des techniques dites instationnaires, a été développée en particulier par le Laboratoire Biotechnologique-Bioprocédés de l'INSA de Toulouse. Elle consiste à injecter un débit de gaz directement en amont du module. Le débit gazeux entraîne une augmentation et une inversion de la contrainte de cisaillement pariétale. Cette technique est par exemple utilisée pour la séparation de suspensions de levures en biotechnologie [MERCIER *et al.* 1998]. Le mécanisme des écoulements diphasiques gaz-liquide a été étudié par CUI *et* WRIGHT [[1996] lors de l'ultrafiltration de solutions de dextrans.

1.1.2.5 Tourbillons de Dean

L'apparition du vortex de Dean est due à des instabilités dans l'écoulement lorsqu'il est soumis à une force centrifuge [DEAN 1928]. Les instabilités prennent la forme de tourbillons que l'on observe dans une conduite courbe sous l'effet de la force centrifuge, pour peu que l'on dépasse un nombre de Dean critique [MANNO 1998, BUBOLZ *et al.* 2002]. Le nombre de Dean est défini par :

$$De = Re \sqrt{\frac{d_h}{2r_c}} \quad (1.1)$$

où Re est le nombre de Reynolds, d_h le diamètre hydraulique de la conduite et r_c le rayon de courbure de celle-ci.

Les tourbillons apparaissent lorsque le nombre de Dean dépasse 38 dans une conduite cylindrique circulaire. Ils permettent une augmentation du cisaillement par rapport à un même débit dans une conduite droite. Cette technique a trouvé plusieurs applications comme la microfiltration de suspensions de silice (accroissement du flux de 43%, [MALLUBHOTLA & BELFORT 1997]) ou de levures [AKOUM *et al.* 2002b].

1.1.2.6 Filtration dynamique

Les filtres dynamiques ont été résumés par *WAKEMAN & WILLIAMS [2002]*. Dans ce dispositif, un rotor met en mouvement le fluide à traiter à son voisinage, ce qui crée un fort cisaillement à la surface de la membrane. L'intensité de ce cisaillement dépend principalement du mouvement du fluide sur la surface de la membrane, mais pas du débit d'alimentation. Il existe deux grands types de systèmes de filtration dynamique : vibrant et rotatif. Le système à membrane vibrante (VSEP), développé par la société New Logic en 1992, a été étudié par *AKOUM et al. [2002a, 2005]*. Pour les systèmes rotatifs, il en existe deux catégories :

- La première concerne des cylindres coaxiaux en rotation. L'écoulement est caractérisé par la présence de vortex de Taylor augmentant la contrainte de cisaillement [*TAYLOR 1923, 1936*]. Ce système a été utilisé dans cette thèse. Le chapitre 5 décrit les résultats obtenus avec ce système sur l'ultrafiltration de solutions d'albumine de sérum bovin.
- Les systèmes à disque tournant sont basés sur la rotation d'un disque placé en vis à vis d'un disque statique. Le fluide circule entre les deux disques. La membrane peut être placée sur le disque en mouvement [*AHLBERG & LONG 1991, DAL-CIN et al. 1998*] ou bien sur le disque fixe [*LEE, S. S. et al. 1995, BOUZERAR et al. 2000*]. Nous avons étudié un module avec des disques tournant et avec les membranes placées sur des disques stationnaires. Le chapitre 4 fait état des résultats obtenus avec ce module pour l'ultrafiltration de solutions contenant du tensioactif anionique. Contrairement au système de Couette, le taux de cisaillement n'est pas constant sur la membrane mais dépend de la distance au centre du disque. Il peut dépasser 10^5 s^{-1} . Par ailleurs, un autre système fabriqué par la société allemande Westfalia Separator est détaillé dans ce travail de thèse. Il comporte des disques membranaires placés sur deux axes parallèles pouvant tourner à leur propre vitesse. Il avait déjà fait l'objet d'études dans notre laboratoire [*DING et al. 2006, HE et al. 2007*]. Il a été ici réemployé après quelques modifications pour la microfiltration de suspensions de CaCO_3 (chapitre 3) et l'ultrafiltration de solutions de tensioactifs (chapitre 4).

1.2 Modèles de filtration

Dans cette partie, nous rappelons brièvement les modèles classiques de filtration tangentielle, dont certains serviront à l'interprétation de nos résultats.

1.2.1 Modèle basique

Le flux de solvant de viscosité dynamique μ à travers la membrane peut être exprimée par l'équation de Hagen-Poiseuille :

$$J = \left(\frac{n_p \pi d_p^4}{128 \mu} \right) \frac{TMP}{l} \quad (1.2)$$

si la membrane est considérée comme traversée par un ensemble de pores cylindriques indépendants de diamètre d_p et de longueur l . n_p est le nombre de pores par unité de surface, et TMP la pression transmembranaire.

1.2.2 Polarisation de concentration

Lors d'une ultrafiltration, le flux de solutés entraînés par convection vers la surface membranaire (JC) est équilibré par un flux de rétro-diffusion ($D \frac{dC}{dx}$, de la membrane vers la veine fluide) de solutés accumulés dans la couche limite de polarisation de concentration et un flux de solutés à travers la membrane (JC_p). Le flux de filtrat est alors régi par l'équation de convection-diffusion qui s'écrit en régime stationnaire sous la forme suivante :

$$JC - D \frac{dC}{dx} = JC_p \quad (1.3)$$

où C_p est la concentration en soluté dans le perméat, et D le coefficient de diffusion des particules.

L'intégration de l'équation 1.3 à travers la couche limite de concentration (l'épaisseur δ) avec une concentration qui varie de C_0 (concentration en solutés au sein de la solution) à

C_m (concentration en solutés à la paroi de la membrane) permet d'aboutir à l'expression du flux. Cette expression a été proposée par *BLATT et al.[1970]* lors de l'ultrafiltration de macromolécules (appelé modèle du film).

$$J = \frac{D}{\delta} \text{Ln} \frac{C_m - C_p}{C_0 - C_p} = K_c \text{Ln} \frac{C_m - C_p}{C_0 - C_p} \quad (1.4)$$

où $\frac{D}{\delta} = K_c$ est le coefficient de transfert de masse. Ce coefficient de diffusion de soluté peut être donné par la relation de Stokes-Einstein,

$$D = \frac{k_B T}{6\mu r_{st}} \quad (1.5)$$

Avec : T la température absolue, r_{st} le rayon de Stokes et k_B la constante de Boltzmann.

Ce modèle du film peut être complété par le modèle du gel proposé par *MICHAELS [1968]* permettant de prédire la flux limite. Lorsque un gel est formé à la surface de la membrane ($C_m = C_g$), une augmentation supplémentaire de la pression ne fera qu'accroître l'épaisseur de la couche de gel sans avoir d'effet sur le flux de perméat. Le flux atteint alors une valeur limite (J_{lim}). Il peut s'écrire comme :

$$J_{lim} = K_c \text{Ln} \frac{C_g - C_p}{C_0 - C_p} \quad (1.6)$$

Si l'on suppose un rejet élevé ou total des solutés par la membrane, C_p devient négligeable devant C_g et C_0 , la relation 1.6 devient donc :

$$J_{lim} = K_c \text{Ln} \frac{C_g}{C_0} \quad (1.7)$$

En supposant K_c et C_g constante, le flux limite dépend de C_0 . La pente de la droite

$J_{lim} = f(\text{Ln}C_0)$ donne le coefficient de transfert de masse à travers la membrane. Il va être

utilisé pour l'interprétation des essais de la concentration de solutions de SDBS et SDS (voir section 4.2.4.2 et 4.2.5.4).

Pour une conduite cylindrique en régime laminaire et lorsque le profil de vitesse est complètement établi, le coefficient de transfert de matière local est donné à l'aide de l'équation *LÉVÊQUE [1928]*

$$K_c = 0.807 \left[\frac{r_w D^2}{L} \right]^{1/3} \quad (1.8)$$

avec r_w le taux de cisaillement à la paroi, et L la longueur de la conduite. En régime laminaire et dans une membrane tubulaire de rayon R_m , il est donné par

$$\gamma_w = \frac{4V}{R_m} \quad (1.9)$$

avec V la vitesse du fluide. Ainsi l'équation 1.8 implique que K_c est proportionnel à $V^{1/3}$.

Le modèle de la polarisation de concentration est utilisé aussi en microfiltration tangentielle [*ZYDNEY & COLTON 1986*].

1.2.3 Modèle des résistances en série (loi de Darcy)

La concentration à la paroi dans l'équation 1.7 n'est pas connue. Pour calculer le flux de filtrat, l'équation 1.7 doit être combinée à la loi de Darcy,

$$J = \frac{TMP}{\mu(R_m + R_{sec})} \quad (1.10)$$

R_m et R_{sec} sont respectivement la résistance intrinsèque de la membrane et la résistance secondaire due à la polarisation de concentration et au colmatage. L'équation 1.10 a été employée dans cette thèse pour évaluer l'efficacité d'un nettoyage de la membrane (section 4.2.1.4).

La résistance de la membrane peut trouver par :

$$R_m = \frac{TMP}{\mu J_{wi}} = \frac{8l}{n_p \pi r_p^4} \quad (1.11)$$

Avec r_p le rayon du pore, l l'épaisseur de la membrane, J_{wi} la perméabilité initiale à l'eau désionisée de la membrane neuve (section 4.2.1.4).

Afin de décrire la microfiltration avec une diffusion induite par un cisaillement (en anglais « shear-induced diffusion »). *OULD-DRIS et al.[2000b]* ont combiné ces deux modèles de polarisation de concentration et de résistances en série.

1.3 Notions de flux critique, limite et durable

La notion de flux critique a été introduite en filtration tangentielle ces dernières années [*BACCHIN et al. 1995, FIELD et al. 1995, HOWELL 1995*]. Elle permet d'optimiser le pilotage des installations notamment pour éviter de réduire la productivité de filtrat par suite du colmatage et également parfois pour maîtriser la sélectivité de la séparation. Trois définitions peuvent être avancées pour décrire le flux critique :

- le flux pour le lequel on s'écarte de la pente qu'on obtiendrait avec de l'eau seule ;
- le flux minimal pour lequel le colmatage devient appréciable ;
- le flux en dessous duquel il n'y a pas de chute du flux en fonction du temps, mais au dessus duquel le colmatage est observé.

Ces définitions indiquent toutes un flux critique correspondant à l'apparition du colmatage. La valeur de flux critique dépend de l'hydrodynamique et probablement d'autres variables. La dernière définition a été suggérée en premier par *FIELD et al. [1995]* lors de la microfiltration de suspensions de levure.

Le flux critique ne doit pas être confondu avec le flux limite lors de la filtration, qui se produit indépendamment de colmatage et est due à la polarisation de concentration. Généralement, le flux critique et le flux limite peuvent être trouvés au cours de la même opération de filtration en augmentant la *PTM* avec toutes les autres variables fixées (vitesse et

concentration du retentât constantes). Le flux limite est alors le flux maximal pouvant être atteint par augmentation de la *PTM* (Figure 1.3a). Le flux limite est nécessairement supérieur au flux critique. D'après *FIELD et al. [1995]*, il y a deux formes de flux critique : la forme forte (strong form) et la forme faible (weak form), qui sont présentées en Figure 1.3b. Avec l'eau pure, le flux en fonction de la *PTM* est forcément linéaire. On peut supposer qu'au début de la filtration tangentielle d'une suspension, le flux suit la ligne de l'eau pure (Figure 1.3b). La forme forte du flux critique s'obtient quand on commence à s'écarter de la ligne d'eau pure. Toutefois, il peut se produire un colmatage très rapide en début de filtration de la suspension. L'évolution du flux en fonction de la *TMP* reste linéaire mais de pente inférieure à la ligne d'eau pure. La forme faible du flux critique s'obtient quand on commence à s'écarter de la ligne avec colmatage à l'origine [*BACCHIN et al. 2006*].

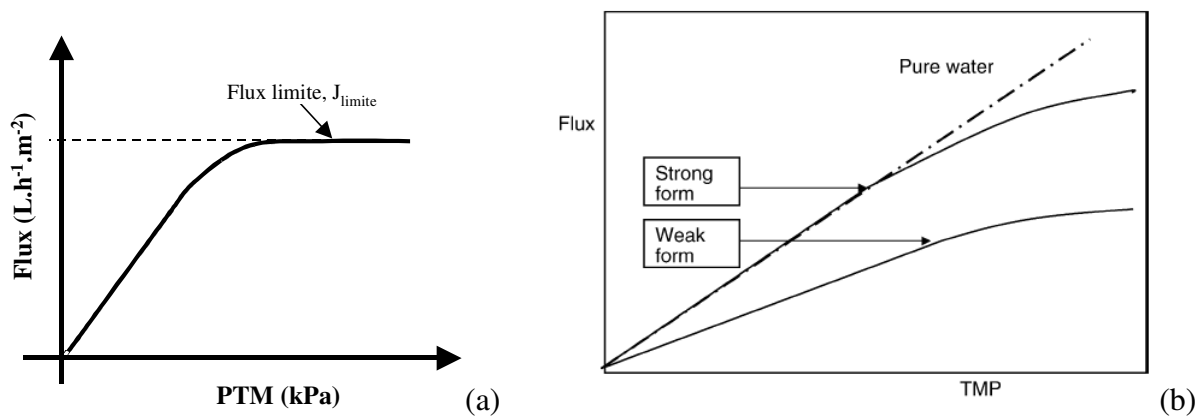


Figure 1.3 Définition graphique du flux limite (a) et du flux critique (b).

Ce concept du flux critique peut servir de guide pour optimiser un système de filtration. Il faut alors rechercher les conditions opératoires optimales permettant de maximiser le flux critique donc de minimiser le colmatage. Récemment, plusieurs papiers sont parus sur la détermination du flux critique en microfiltration [*CHEN, V. et al. 1997, KWON et al. 2000*] et en ultrafiltration de solutions de protéines [*METSAMUURONEN et al. 2002, METSÄMUURONEN & NYSTRÖM 2005*]. Par ailleurs, *DEFRANCE & JAFFRIN [1999a,b]* ont aussi discuté de la détermination du flux critique. Ils l'ont défini quant à eux comme un flux en dessous duquel la *TMP* reste stable et le colmatage est réversible.

Une nouvelle notion intéressante, proposé par *BACCHIN et al. [2006]*, est le flux durable

(« sustainable »), qui cherche à faire une distinction entre un colmatage faible ou important. Ce critère est utile en particulier pour des mélanges complexes réels rencontrés dans les industries. Il est nécessaire en industrie de travailler en évitant un colmatage important qui créerait une chute trop importante de rendement du filtre. On opère alors jusqu'à un colmatage jugé acceptable puis la membrane est nettoyée pour retrouver sa perméabilité originelle avant de recommencer un nouveau cycle de filtration.

On parle donc de flux durable qui n'a pas de définition précise mais fait appel plutôt à une pratique industrielle. Ce flux correspond à la meilleure adéquation production plus temps mort pour obtenir au niveau industriel un meilleur rendement de filtre et un coût minimal d'exploitation. On peut encore évoquer une notion assez proche « sub-critical », suggéré par HUGHES & FIELD [2006] pour opérer à des colmatages très faibles mais restant toujours supérieurs à zéro.

1.4 Systèmes de filtration dynamique

Nous avons indiqué le principe des systèmes de filtration dynamique en section 1.1.2.6 pour la limitation du colmatage. Ces systèmes ont déjà été détaillés dans plusieurs travaux [BOUZERAR *et al.* 2000, AKOUM 2003, JAFFRIN 2008]. Nous ne montrons ici que les principaux systèmes de filtration dynamique commercialisés ainsi que leurs brevets.

1.4.1 Systèmes SpinTek (High Shear Rotary Filter)

Conçu par la société SPINTEK (Huntington, Californie, États Unis), ce module comporte plusieurs étages. Les membranes sont solidaires de l'arbre de rotation et donc mobiles. Les surfaces membranaires disponibles sont de 0,05 m² pour le module de laboratoire, 2,3 m² pour le pilote industriel et 13,9 m² pour le module industriel (Figure 1.4 www.spintek.com). La membrane peut être en polymère, céramique ou métallique. Les seuils de coupure disponibles pour les membranes varient entre 200 Da et 3 µm. L'arbre de rotation peut aller à des vitesses tangentielles supérieures à 20 m s⁻¹. La pression admissible dans le module est d'environ

10 bar. Ce dispositif est utilisé actuellement dans le traitement d'émulsions et d'effluents contenant des huiles [REED *et al.* 1997, VIADERO *et al.* 2000].

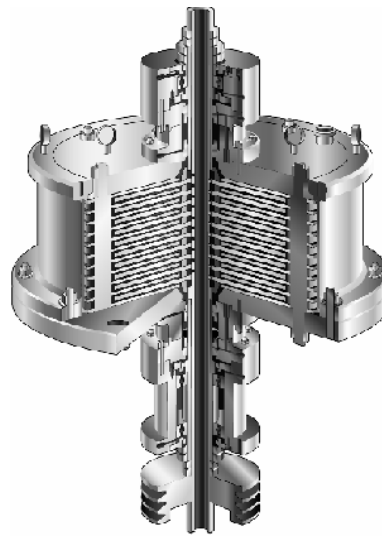


Figure 1.4 Système SpinTek ST-II (Centrifugal Membrane Filtration System)

Un deuxième système dynamique de SpinTek, appelé Speedy™ (Figure 1.5), est plus adapté à la filtration à haute température, aux fluides fortement alcalins, et aux fluides contenant des métaux lourds (disponible avec 1, 10 ou 15 disques de 28 cm de diamètre). Le « high-shear rotating ceramic ultrafilter » a démontré de très bonnes performances dans le traitement de déchets visqueux, pour lesquels la filtration est réputée auparavant très difficile. La membrane céramique peut être facilement retirée pour être nettoyée.

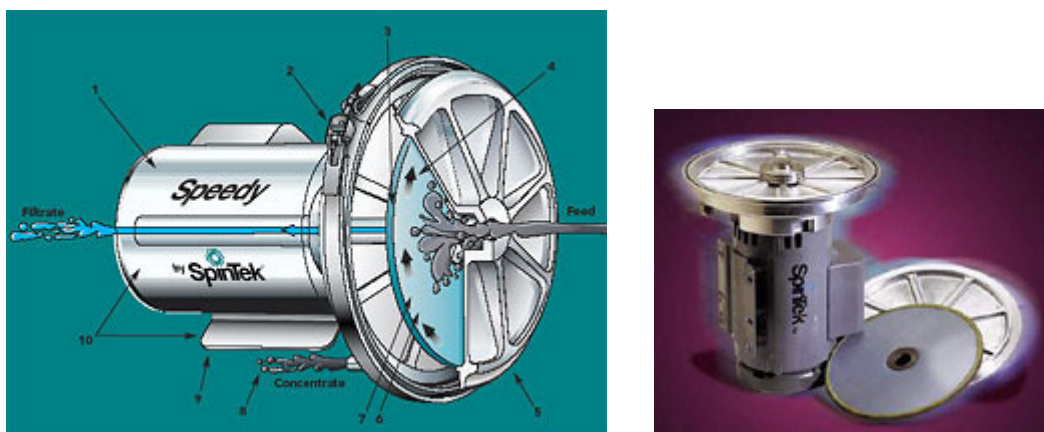


Figure 1.5 Système Speedy™ SpinTek (Rotating Ceramic Ultrafilter)

1.4.2 Système de Multi Shaft Disk (MSD)

Récemment, un nouveau système de la filtration dynamique, nommé séparateur à « Multi Shaft Disk (MSD) » [FEUERPEIL *et al.* 2003], a été commercialisé par Westfalia Separator (ex - Aaflo systems), Aalen, Allemagne. Il consiste en des disques céramiques membranaires, de 31 cm de diamètre, montés sur 8 arbres parallèles, enfermés dans un carter cylindrique en acier inoxydable. La surface totale de filtration va jusqu'à 80 m² (Figure 1.6). Les disques membranaires d'un arbre chevauchent partiellement ceux de l'arbre voisin. Tous les arbres tournent à la même vitesse et dans la même direction. Le taux de cisaillement sur la membrane est instable et très élevé dans la région où les disques se chevauchent.



Figure 1.6 Module MSD industriel avec huit arbres parallèles et les disques membranaires de 31 cm de diamètre (Westfalia Separator)

1.4.3 Système de Hitachi (Rotary Multi-Disk Membrane)

Un système similaire au MSD utilisant les disques membranaires tournants est le « Hitachi Rotary Multi-Disk Membrane System » (www.hitachi-pt.com), de brevet européen [MORI 1995]. Ce système industriel (Figure 1.7) où les membranes sont solidaires du rotor était destiné au retraitement des eaux usées pour l'alimentation en eau d'un bioréacteur. Il est compact et économe en énergie. Les surfaces membranaires disponibles vont jusqu'à 200 m² (taille du module 1,5 m × 1,3 m × 1,0 m).

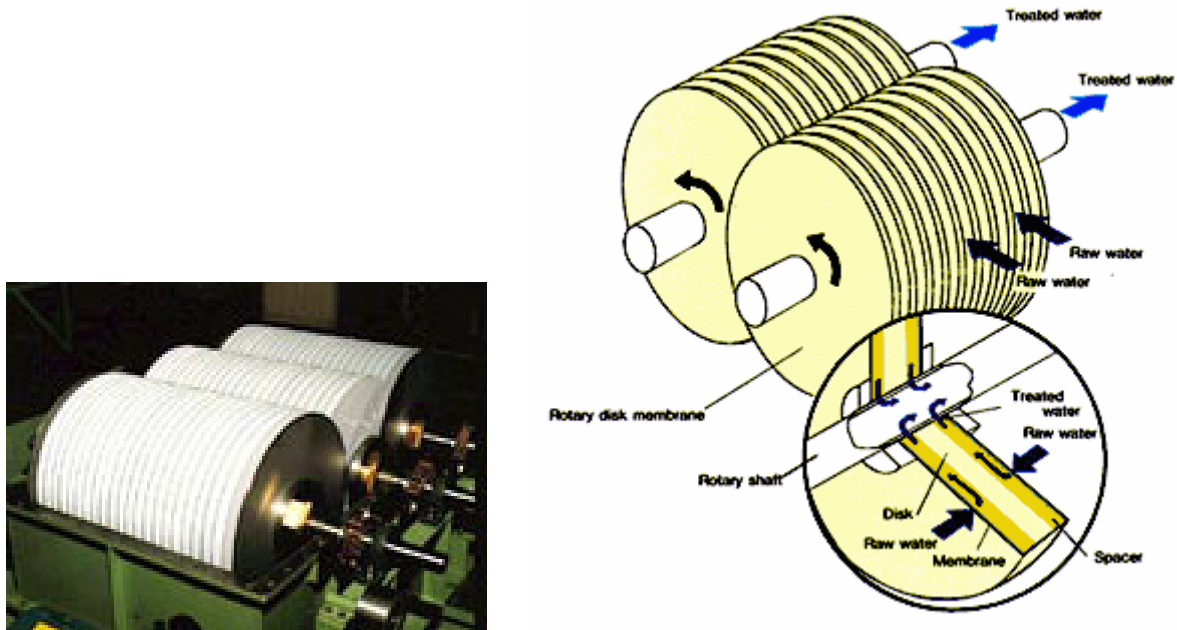


Figure 1.7 Module de Hitachi Rotary Multi-Disk Membrane Separator

Un autre système Rotostream®, commercialisé par la société BUSS-SMS-CANZLER GmbH (Düren, Allemagne), suit le même principe que le MSD (www.canzler-pt.de). Il présente une surface filtrante de 150 m² mais existe également à l'échelle pilote avec des surfaces comprises entre 0,1 et 1 m².

1.4.4 Système OptiFilter™ CR

Ce système est conçu par la société METSO PAPER (ex – RAISIO FLOOTEK) (Raisio, Finlande). Le module de « cross rotational plate and frame » est constitué de lames tournantes au-dessus de membrane fixes (Figure 1.8 www.mestopaper.com), qui créent une turbulence atténuant le colmatage. La surface totale de membranes peut atteindre 140 m² (membrane de 100 cm de diamètre) selon le modèle. L'OptiFilter™ CR, utilisé en ultrafiltration, nanofiltration ou osmose inverse, remporte un certain succès dans l'industrie des pâtes et papiers pour réduire la consommation d'eau. Ce système a été étudié pour le traitement d'effluents d'industries de peinture [HUUHILO *et al.* 2001] ou le traitement d'effluents de papeteries [NUORTILA-JOKINEN & NYSTROM 1996, MÄNTTÄRI *et al.* 2006].

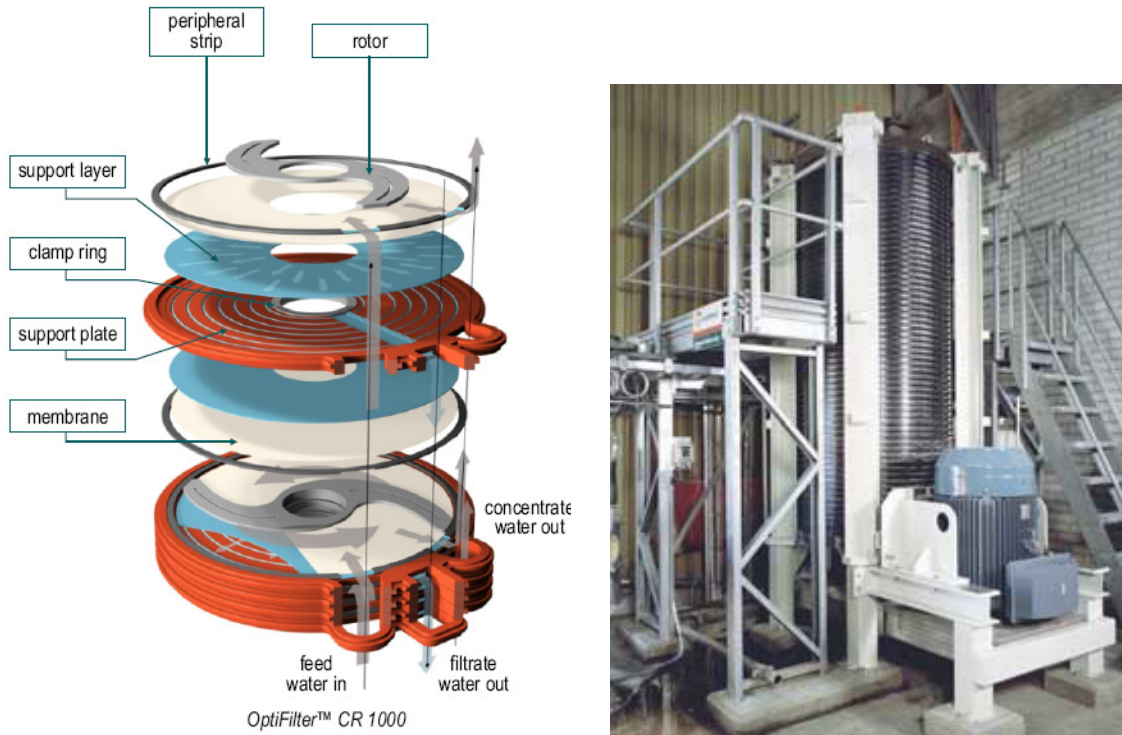


Figure 1.8 Système OptiFilter™ CR 1000 dans une unité industrielle de récupération de pigments de peinture

1.4.5 Système à cylindre en rotation

Les premiers systèmes commercialisés en filtration dynamique sont de type : écoulement de Couette, comme le Biodruckfilter (Sulzer AG, Winterthur, Suisse) et le Benchmark Rotary Biofiltration (Membrex, Garfield, NJ, USA) [KRONER & NISSINEN 1988, HOLESCHOVSKY & COONEY 1991]. Ils comprennent des membranes cylindriques tournant dans un carter cylindrique concentrique.

Ce système à cylindre rotatif se compose d'un cylindre interne fixé sur l'arbre de rotation tournant dans un cylindre externe co-axial fixe. La membrane peut-être disposée soit sur le cylindre tournant soit sur le cylindre fixé dans la cavité. La surface maximale de la membrane pour ces systèmes commercialisés semble être d'environ 2 m^2 . Ce dispositif a connu un grand succès avec le Plasmacell Filter introduit en 1985 par la société Hemascience (Santa Ana, CA, USA), destiné à collecter le plasma de donneurs de sang (Figure 1.9) [ROCK *et al.* 1986, BEAUDOIN & JAFFRIN 1989].

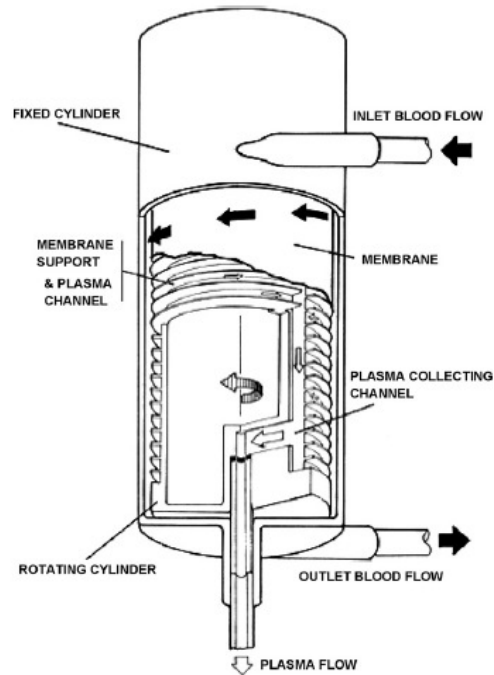


Figure 1.9 Schéma de filtre à cylindre rotatif pour la récupération de plasma de donneurs.

Par ailleurs, les systèmes à cylindre rotatif ont été utilisés avec succès dans le cas de la filtration de protéines [AGARWAL 1997] ou de milieux biologiques et pharmaceutiques [LEE, R. et al. 1999] notamment pour le traitement du sang [JAFFRIN et al. 1989, MILLWARD et al. 1995]. La génération et la forme des turbulences dans un module de Taylor-Couette (TC) ont été étudiées par FEHRENBACHER et al. [2007]. LEE & LUEPTOW [2001] ont présenté un modèle pour décrire l'évolution du flux de perméat et du taux de rétention dans un tel système muni de membranes d'osmose inverse.

1.4.6 Brevets

AHLBERG & LONG [1991] ont proposé un module comprenant des filtres à disques en forme de cône montés sur un arbre creux rotatif (Figure 1.10a). La vitesse des disques est suffisante pour créer une couche limite et maintenir les surfaces des disques exempte de couche colmatante selon ces auteurs. Un autre système à disque tournant a été breveté par ROLCHIGO [1992]. Dans ce dispositif, les disques montés sur un arbre tournent à l'unisson. Des rainures spiralées sur les deux grandes faces de chaque disque aident à accentuer les turbulences (Figure 1.10b). Les membranes sont stationnaires dans ce dispositif.

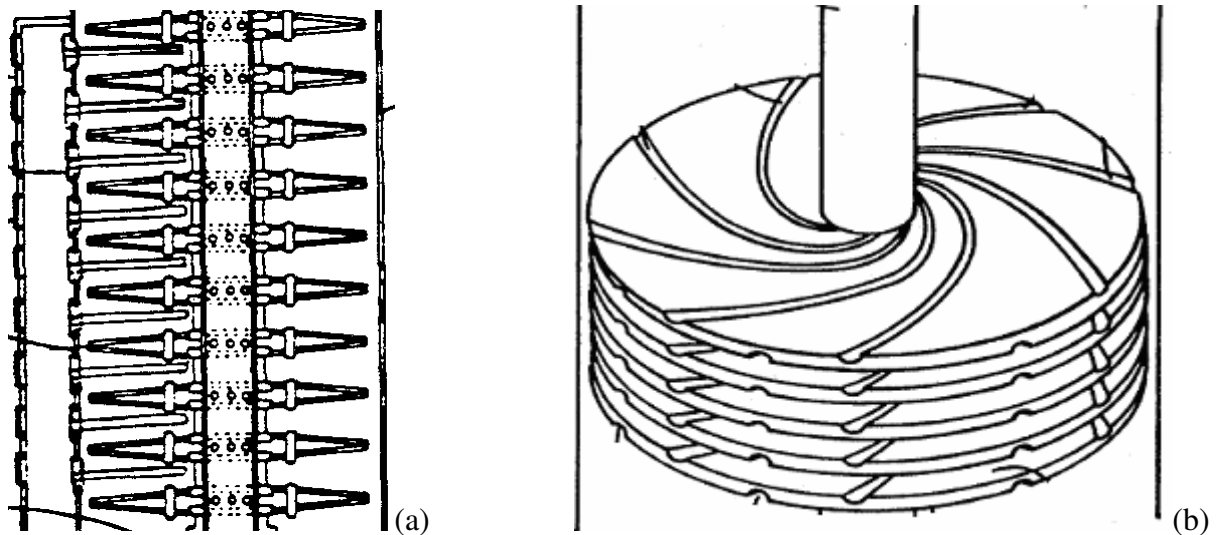


Figure 1.10 (a) Filtre multifonctionnel à membranes rotatives (brevet 1991); (b) Dispositif de filtration à disques rotatifs (brevet 1992)

Notre laboratoire a également déposé un brevet inventé sur un module de filtration dynamique à disque(s) rotatif(s) comprenant des membranes disposées de part et d'autre de plaques-supports fixes ([BOULNOIS *et al.* 2004]. Un système ressemblant a été utilisé dans notre étude d'ultrafiltration.

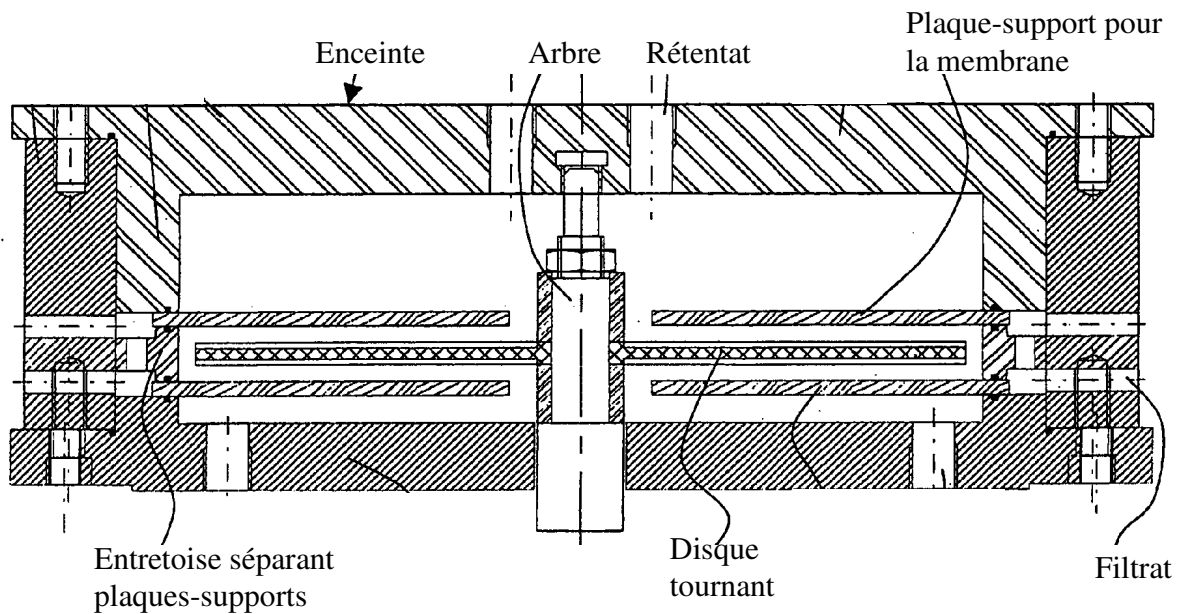


Figure 1.11 Dispositif de filtration dynamique à disques rotatifs (brevet 2004)

1.5 Séparation membranaire appliquée au traitement des eaux usées contenant tensioactifs

1.5.1 Tensioactifs

Des tensioactifs ou agents de surface se retrouvent dans les effluents de plusieurs industries (textiles, papier, détergents, agroalimentaire, lavage des sols). Ils sont utilisés comme détergents, émulsifiants, dégraissants et agents mouillants. La consommation mondiale des tensioactifs dans les applications domestiques et industrielles a atteint 17 millions de tonnes en 2000, avec une progression annuelle d'environ 3-4 % [MAJEWSKA-NOWAK *et al.* 2005]. La progression annuelle est d'environ 1,5-2,0 % en Europe [PATEL 2003]. Comme conséquence de cette utilisation grandissante et de leur résistance à la biodégradation, les tensioactifs se retrouvent sans retraitement en grandes quantités dans les effluents industriels ou domestiques. Il est donc impératif de procéder au traitement des rejets de tensioactifs pour des raisons économiques et environnementales. La réglementation actuelle dans le domaine de l'environnement impose une réduction de leur concentration résiduelle à cause des nuisances qu'ils peuvent causer (Règlement (CE) No 648/2004 du parlement européen et du conseil du 31 mars 2004 relatif aux détergents). Il n'existe pas de données assez fiables sur la concentration exacte des tensioactifs dans les effluents industriels. Elle dépend des conditions locales de traitement et d'épuration des eaux [SCAMEHORN & HARWELL 1989].

Les tensioactifs sont des molécules d'origine naturelle ou synthétique constituées d'une part d'une chaîne alkyle hydrophobe (appelé queue hydrophobe) et d'autre part d'un groupement à caractère hydrophile (appelé aussi tête polaire). A cause de leur structure chimique, les tensioactifs s'adsorbent fortement aux interfaces. A une certaine concentration, les tensioactifs forment des micelles et cette concentration est appelée concentration micellaire critique (CMC). Aux concentrations supérieures à la CMC, les monomères et les micelles coexistent à l'équilibre.

Les tensioactifs peuvent également augmenter la solubilité de certaines matières organiques pratiquement insolubles dans l'eau. Ce phénomène, appelé solubilisation, est dû à

l'incorporation de ces matières organiques dans les micelles des tensioactifs. La capacité d'un agent tensioactif à diminuer la tension interfaciale et la solubilisation induit des propriétés de détergence. Pour obtenir une bonne détergence, il est nécessaire non seulement d'abaisser la tension interfaciale mais aussi d'augmenter la concentration en actifs pour former des micelles.

Il existe quatre grandes classes de tensioactifs : les anioniques, les non-ioniques, les cationiques et les amphotères. La classe des tensioactifs anioniques est la plus importante, elle représente 60 %, près de deux tiers de la production totale mondiale. Les tensioactifs non-ioniques, sur le plan du tonnage, sont moins importants, environ 30 %, mais comprennent une variété infiniment plus grande d'espèces chimiques. En Europe, cette répartition est un peu différente, la classe des non ioniques est prépondérante, elle représente 51 % contre 40 % pour la classe des anioniques [ADEME 2001]. Ces chiffres sont rappelés dans le Tableau 1.1.

Tableau 1.1 Répartition des différentes classes de tensioactifs en Europe et dans le monde en 1999 (*Statistiques CESIO- Comité Européen des agents de surface et de leurs Intermédiaires Organiques, 1999 et Dolkemeyer, 2000*)

Classes	Volume de production en Europe (10³ tonnes)	Pourcentage en Europe	Pourcentage dans le monde
Anioniques	970	40 %	> 60 %
Non Ioniques	1 245	51 %	30 %
Cationiques	179	7 %	< 10 %
Amphotères	57	2 %	
Total	2 451	100 %	100 %

Parmi les tensioactifs anioniques, les LAS (Linear alkylbenzene sulfonate) représentent la catégorie de détergents anioniques générés en plus grande quantité (Tableau 1.2). De plus, les proportions fabriquées sont en augmentation.

Tableau 1.2 Répartition des différentes catégories de tensioactifs anioniques en Europe
(statistique CESIO – 1999 & 2000)

Catégorie de tensioactifs anionique	Production en 1999 (10 ³ tonnes)	Pourcentages par rapport aux tensioactifs anioniques	Production en 2000 (10 ³ tonnes)	Pourcentage par rapport aux tensioactifs anioniques
L.A.S.	399	41 %	434	43 %
Alcanes sulfonates	77	8 %	75	8 %
Alcools sulfates	116	12 %	99	10 %
Alcools éthersulfates	291	30 %	305	31 %
Autres	87	9 %	85	9 %
TOTAL	970		998	

Discutons maintenant de la pollution de l'environnement par les tensioactifs. Les détergents sont très utilisés en particulier en ce qui concerne la détergence ménagère, ce qui conduit au rejet dans les eaux de composés dont la biodégradabilité n'est pas probante dans tous les compartiments du milieu aquatique et qui peuvent, en conséquence, s'accumuler dans l'environnement. Le rejet des tensioactifs dans les eaux en sortie de station d'épuration peut contribuer à la pollution du milieu naturel, si le traitement des eaux usées ne se fait pas de façon assez efficace. C'est d'autant plus vrai que la teneur en agents tensioactifs contenus dans les boues de station d'épuration est loin d'être négligeable (de l'ordre de 2 ppm). Les concentrations en LAS relevées dans les différents compartiments de l'environnement sont détaillées dans le Tableau 1.3, d'après l'étude de ECOSOL (European Center of Studies on LAB/LAS) en 2001.

Les LAS peuvent représenter jusqu'à 25 % des constituants des formulations détergentes. Ainsi, l'étude de traitement des eaux usées contenant les LAS semble vraiment nécessaire, avant de les rejeter à la rivière. On a donc choisi dans cette thèse des solutions de LAS (représentées par le produit de C₁₂-LAS, autrement dit SDBS, dodécyl benzène sulfonate de sodium) comme applications pour l'ultrafiltration dynamique par le système MSD et le pilote à disque rotatif (voir chapitre 4).

Tableau 1.3 Concentration en LAS dans les différents compartiments de l'environnement (en Europe)

Compartiment de L'environnement		Concentration en L.A.S.	Compartiment de L'environnement		Concentration en L.A.S.
Eaux de stations d'épuration	Eaux de rejet	1 - 10 mg L ⁻¹	SoLs recevant des boues par épandage		0,3 - 20 mg kg ⁻¹
	Effluents de station d'épuration biologique	10 - 100 µg L ⁻¹	Sédiments	Sédiments d' eaux douces	0,2 - 5,3 mg kg ⁻¹
	Effluents de station physico-chimique	50 - 600 µg L ⁻¹		Sédiments d'estuaires	5 - 17 mg kg ⁻¹
	Eaux de surface en sortie d'égouts	5 - 50 µg L ⁻¹	Rivières	Eau	1 - 15 µg L ⁻¹
Boues de stations d'épuration	Aérobies	< 500 mg kg ⁻¹		SoLides en suspension	2 - 200 mg kg ⁻¹
	Anaérobies	0,5 - 10 g kg ⁻¹	Eaux marines	Estuaires	1 - 10 µg L ⁻¹
				Offshores	1 - 2 µg L ⁻¹

1.5.2 Séparation membranaire de solutions de tensioactifs

Dans le cas d'eaux usées contenant des surfactants, la littérature fait état de traitements par l'alumine [ADAK *et al.* 2005], par le charbon actif en poudre [BASAR *et al.* 2004], et par d'autres méthodes chimiques ou physiques [MANTZAVINOS *et al.* 2001, MOULAI-MOSTEFA & TIR 2002, MAHVI *et al.* 2004]. SHIGEO *et al.* [1999] ont déposé un brevet pour le traitement par vibration ultrasonique et aération dans un conteneur des eaux usées contenant un surfactant.

Au fur et à mesure du développement de procédés de séparations membranaires, la réduction de tensioactifs dans des rejets aqueux a suscité beaucoup d'intérêt parmi les chercheurs [AZOUG *et al.* 1998, MIZOGUCHI *et al.* 2002, URBANSKI *et al.* 2002, YANG *et al.* 2005, FERNÁNDEZ *et al.* 2005]. La plupart des études concerne les performances d'ultrafiltration sur différentes solutions de tensioactifs selon la nature des membranes. Par exemple, MAJEWSKA-NOWAK *et al.* [2005] ont comparé cinq types de membranes polymères UF (ultrafiltration), montrant que les membranes de polyéthersulfone (PES) et polysulfone (PS) fournissent les meilleures performances de séparation en raison de leur haute rétention en tensioactifs ioniques. ARCHER *et al.* [1999] ont utilisé des membranes de nanofiltration (NF)

pour la séparation d'un tensioactif anionique (Alkyl polyéther sulfate). Parmi plusieurs membranes NF asymétriques, une membrane hydrophile de charge électrique de surface négative s'est révélée être la meilleure.

Néanmoins, les tensioactifs ont des comportements très particuliers (micelles, interactions avec les matériaux) qui doivent être pris en compte pour optimiser les procédés de séparation membranaires. Ainsi, l'étude sur la physicochimie de ces molécules à la surface de la membrane devient très importante. Plusieurs rapports publiés montrent que le réarrangement des molécules tensioactives est d'une importance majeure dans les interactions membrane/soluté et influencent les performances de l'ultrafiltration [MARKELS *et al.* 1995, GADELLE *et al.* 1996]. Par ailleurs, selon BYHLIN & JONSSON [2003], la polarisation de concentration créée par l'adsorption des tensioactifs à la surface adjacente à la membrane peut affecter fortement les performances de la membrane. Dans une autre publication, JONSSON & JONSSON [1991] ont étudié l'influence de tensioactifs non-ioniques et ioniques sur les membranes UF. Ils ont discuté du mécanisme d'adsorption des tensioactifs sur une surface solide et sur les parois des pores membranaires. D'autres travaux encore font aussi état des interactions électrostatiques entre la surface membranaire et les micelles de tensioactif [DOULIA *et al.* 1992, 1997]. Il a été constaté que la charge de la surface membranaire est un paramètre important influant sur le flux de perméat et le colmatage de la membrane. De plus, certaines des recherches sur les propriétés électrocinétiques de membranes ont montré que la mesure du potentiel de « streaming » est une méthode prometteuse pour l'analyse de charges à la surface de la membrane.

Les études publiées à ce jour sur le traitement de solutions de surfactants ont été, pour la plupart, réalisées avec l'ultrafiltration tangentielle classique. Les expériences ont été réalisées essentiellement à moins de 300 kPa.

Pour diminuer les problèmes de colmatage rencontrés, il est nécessaire de créer à la surface de la membrane une contrainte de cisaillement importante sans pour autant augmenter le débit d'alimentation ou la pression transmembranaire. Plusieurs méthodes ont été proposées ces dernières années pour réduire la concentration de polarisation [DAL-CIN *et al.* 1998, VIADERO *et al.* 2000]. Les techniques dynamiques que nous avons précédemment introduites

apparaissent comme des solutions intéressantes pour réduire le colmatage et augmenter le flux de perméat. Dans le chapitre 4 de cette thèse, on présente les résultats d'une étude expérimentale sur l'ultrafiltration d'une solution aqueuse contenant un tensioactif ionique. Le système utilisé est deux filtres dynamiques à disque rotatif et MSD avec des pressions transmembranaires supérieures à 300 kPa. L'objectif de notre étude est de déterminer l'influence de l'hydrodynamique interne du procédé et de la physicochimie à l'interface solution de tensioactifs-membrane sur la performance de ces systèmes d'ultrafiltration.

1.6 Hémofiltration

Le terme "hémofiltration" (HF) apparu aux USA désigne une utilisation massive de l'ultrafiltration pour supplanter complètement l'hémodialyse ainsi que l'a suggéré *HENDERSON [1975]*. Quelques membranes, principalement l'AN 69 de Rhône-Poulenc, la XM 50 d'Amicon, la polysulfone de Frésenius et la polyamide de Gambro, permettent l'hémofiltration.

Deux ans plus tard, *KRAMER et al. [1977]* ont étudié l'hémofiltration à l'aide d'une méthode artérioveineuse. Cette technique permettrait de réaliser une ultrafiltration plasmatique gérée exclusivement par le gradient de pression entre l'artère et la veine canulée et donc directement asservie à l'état hémodynamique du patient. Les évolutions successives ont permis d'aboutir à une méthode veino-veineuse à l'aide d'une pompe placée dans le circuit extracorporel permettant le développement rapide de cette technique. L'hémofiltration est désormais très utilisée en réanimation. Actuellement, le recours à l'HF dans les services de réanimation est prépondérant puisqu'il représente entre 60 et 68 % des techniques d'épuration utilisées.

Le principe physique d'hémofiltration diffère de celui de l'hémodialyse (HD). Le mouvement de soluté en HF à travers une membrane microporeuse est régi par la convection. Des solutés, petits ou grands, traversent la membrane avec le flux de perméat causé par la pression hydrostatique.

En hémodialyse conventionnelle, le mécanisme d'échange est diffusif sous l'effet d'un

gradient de concentration entre le secteur vasculaire et le dialysat qui circule à contre-courant à l'intérieur de la membrane. Le transport diffusif diminue rapidement avec l'augmentation de la masse moléculaire. Par exemple, en HD, les solutés de 1000 daltons sont moitié moins extraits de la membrane en concentration par rapport à des solutés de 60 daltons [INGRID 1998]. De ce fait, l'hémodialyse favorise l'épuration en petites molécules (< 1000 daltons) beaucoup plus diffusibles que les molécules moyennes. D'ailleurs, l'hémodiafiltration est une technique dérivée qui consiste à réaliser à la fois hémodialyse et hémofiltration en associant les transports diffusif et convectif. Elle trouve sa place dans les situations où le débit sanguin requis pour réaliser une HF est insuffisant (chez l'enfant en particulier). JAFFRIN [1995] a décrit mathématiquement le transfert de masse par diffusion et convection simultanées.

Récemment, une comparaison entre hémofiltration et hémodialyse intermittente a été réalisée par VINSONNEAU [2005], Selon lui, les deux méthodes sont équivalentes dans les conditions d'utilisation usuelles tant sur leur efficacité que leur tolérance. Concernant la mortalité ou la récupération de la fonction rénale, il ne semble pas exister de différence significative non plus. Le choix de la thérapie dépend donc des équipes thérapeutiques et de la disponibilité de la technique.

Les taux typiques de UF en HF sont d'environ 30% du débit sanguin et sont influencés par la composition du sang et le degré d'hydratation du patient [INGRID 1998]. La « clearance » d'un hémofiltre peut être exprimé par

$$C_L = S'Q_p \quad (1.12)$$

où S' est la transmittance, c'est-à-dire la fraction du soluté passant avec le filtrat. C'est une fonction décroissante du poids moléculaire. Q_p est le débit de perméat.

Pour atteindre une clearance d'urée de l'ordre de 100 mL min^{-1} , comme en dialyse, il faut donc avoir un débit d'UF de 100 mL min^{-1} et retirer au patient 24 L en 4 heures. En HF, la clearance actuelle est déterminé par le débit UF, de sorte que la membrane UF doit avoir une haute perméabilité hydraulique, c'est-à-dire, au moins $20 \text{ mL h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ mmHg}^{-1}$ pour une performance optimale. En outre, l'hémofiltration continue (CHF ou continuous hemofiltration

en anglais) a été développé rapidement depuis 1990 comme une forme de thérapie de substitution rénale chez les patients ayant des symptômes sévères, telle que l'insuffisance rénale aiguë (IRA). Comme elle est effectuée en continu pendant 24 h dans l'unité de soins intensifs, elle est aussi appelée thérapie continue de remplacement rénal (en anglais « continuous renal replacement therapy »). Elle a récemment été largement utilisée en soins intensifs [FORNI & HILTON 1997, ODA et al. 2002]. Lors du traitement CHF, un débit d'UF d'environ 30 mL min⁻¹ est acceptable pour assurer une clearance d'urée raisonnable.

Dans le chapitre 5 de cette thèse, nous décrivons nos travaux d'UF sur des solutions d'albumine de sérum bovin qui ont été utilisées ici comme substitut au sang. L'ultrafiltration de solutions d'albumine (ou HF) a été réalisée avec des systèmes à cylindres rotatifs et à disques tournant.

**CHAPITRE 2 :
MATERIELS ET METHODES**

L'objet de ce chapitre est la présentation des différents moyens et méthodes qui ont été mis en œuvre pour la réalisation de ce travail. Il se compose d'une présentation des trois modules dynamiques (MSD, disque rotatif, et cylindre tournant), ainsi qu'une description des produits filtrés et des méthodes analytiques utilisées.

2.1 *Système MSD (Multishaft Disk)*

2.1.1 **Module de filtration**

Le pilote MSD fabriqué par la société allemande Westfalia Separator se compose de deux axes creux parallèles, chacun comportant six disques membranaires en céramique d'un diamètre extérieur de 90 mm et d'un diamètre interne de 41 mm, pour une surface membranaire totale de $0,121 \text{ m}^2$ ($100,8 \text{ cm}^2$ chaque disque). Des disques sur chaque arbre se chevauchent ceux de l'autre pour les 15,5% de leur surface. L'espace entre deux disques de recouvrement est 3,75 mm, l'épaisseur du disque membranaire est 6 mm, et la distance entre les deux arbres est 68 mm. Les deux arbres ainsi que les membranes sont enfermés dans un carter d'acier inoxydable. Le filtrat est recueilli à l'intérieur de chaque membrane céramique par 14 canaux (Figure 2.3), puis évacué par les deux axes creux. Il est donc possible de fermer la production du perméat des 6 membranes sur un axe, par fermeture de la sortie de l'axe. Ce pilote a été étudié par notre laboratoire lors de la microfiltration de suspensions de CaCO_3 [DING et al. 2006].

Le pilote MSD a été modifié par l'ajout d'un deuxième moteur électrique afin de permettre la rotation de chaque arbre à une vitesse différente. Nous avons fabriqué six disques lisses en aluminium avec 9 cm de diamètre extérieur, 6mm d'épaisseur, et six disques en aluminium avec huit ailettes radiales de hauteur 2 mm sur chaque côté donnant 6 mm d'épaisseur totale, y compris les ailettes. Les membranes céramiques sur un arbre sont remplacées par des disques métalliques en aluminium, pour étudier l'effet de recouvrement entre les disques membranaires et les disques métalliques, et les résultats ont été présentés par HE et al. [2007] lors du traitement de suspensions de CaCO_3 .

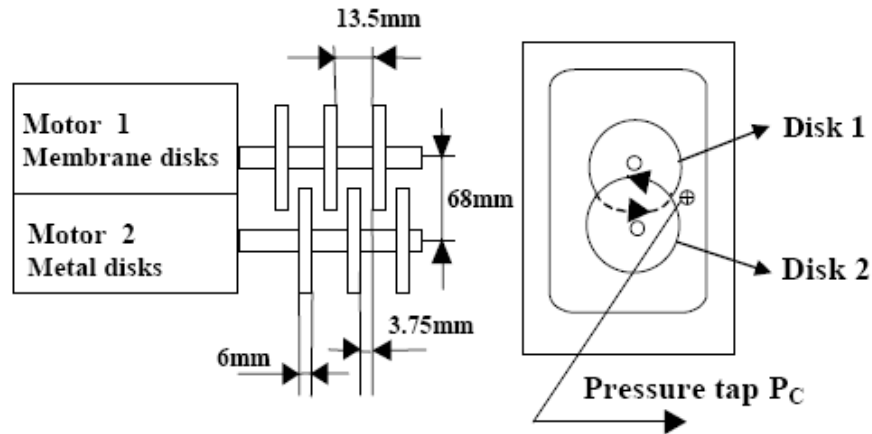


Figure 2.1 Schéma du module MSD modifié, avec un moteur pour chaque arbre montrant seulement 3 disques sur chaque arbre.

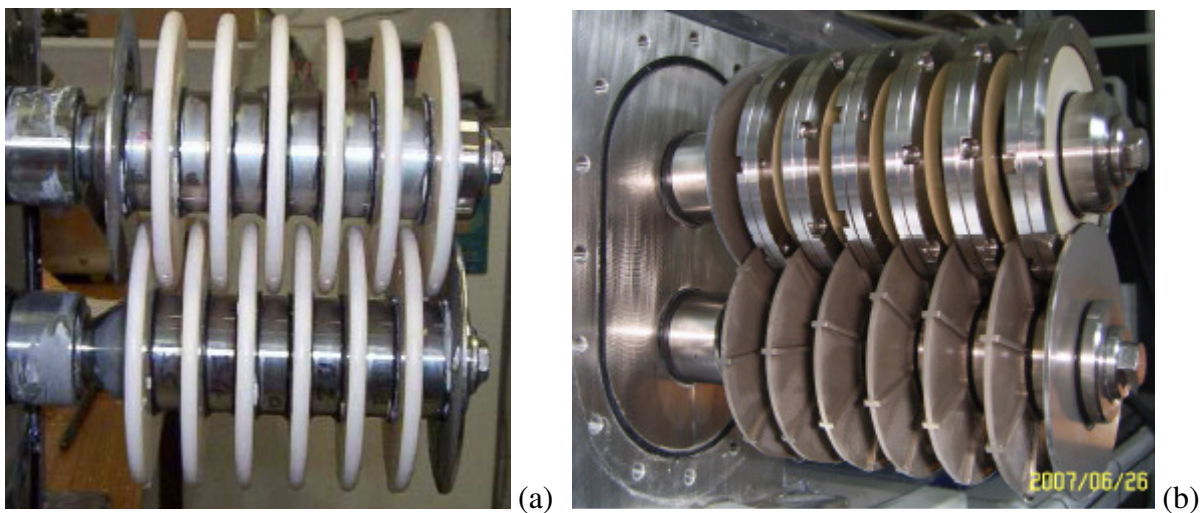


Figure 2.2 Photographie du MSD (recouvrement des disques)
 (a) Disques céramiques, (b) disques membranaires organiques et disques métalliques.

Dans cette thèse (chapitre 3 et 4), nous avons fait une nouvelle modification sur le pilote MSD en utilisant des membranes organiques à la place de membranes céramiques lors de la microfiltration de suspensions minérales et de l'ultrafiltration des solutions de tensioactifs anioniques. Les membranes organiques sur chaque disque ont une surface effective de 55 cm^2 soit environ la moitié de la surface du disque membranaire en céramique. Ce pilote est schématisé sur la Figure 2.1, la photographie de la Figure 2.2 montre une vue de recouvrement des disques à l'intérieur du pilote, et les structures des membranes et des

disques métaux sont présentées sur la Figure 2.3.

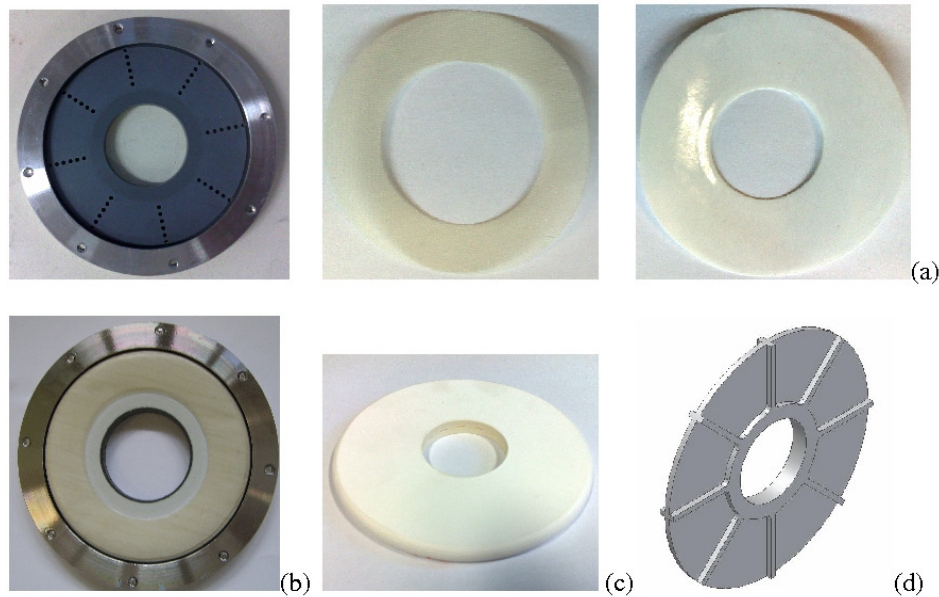


Figure 2.3 Disques membranaires et métalliques utilisés dans le module MSD
 (a) disque support + drainant + membrane organique, (b) assemblage du disque de membrane organique, (c) membrane céramique (d) disque métal avec ailettes

2.1.2 Montage expérimental

Comme le montre la Figure 2.4, le fluide est alimenté depuis un réservoir thermostaté de 12 litres vers le module de filtration par une pompe volumétrique. Un capteur de pression est utilisé pour mesurer la pression de fonctionnement à proximité de la périphérie du disque.

Le circuit comprend :

- Un module de filtration Multishaft Disk construit par Westfalia Separator.
- Un moteur permettant la rotation des arbres avec une vitesse de rotation allant jusqu'à 1930 rpm.
- Une pompe à membrane HYDRA-CELL (8 L min^{-1} maximum) haute pression (70 bars).
- Un capteur de pression VALYDINE DP15 (précision 3%), pour mesurer la pression en périphérie qui permettra le calcul de la pression transmembranaire (PTM).
- Une balance électronique SARTORIUS B3100P (max. 3100 g ; min. 5 g) pour la mesure du débit de perméat. Elle est reliée à l'ordinateur pour enregistrer le débit de filtration

déduit continuellement par la dérivation de signal de la balance par rapport au temps. La précision sur les flux mesurés est d'environ 5%.

- Une vanne de contre-pression est placée en sortie du circuit pour régler la pression dans le module de filtration.
- Un ordinateur muni d'une carte d'acquisition analogique/numérique pour saisir les données avant traitement.

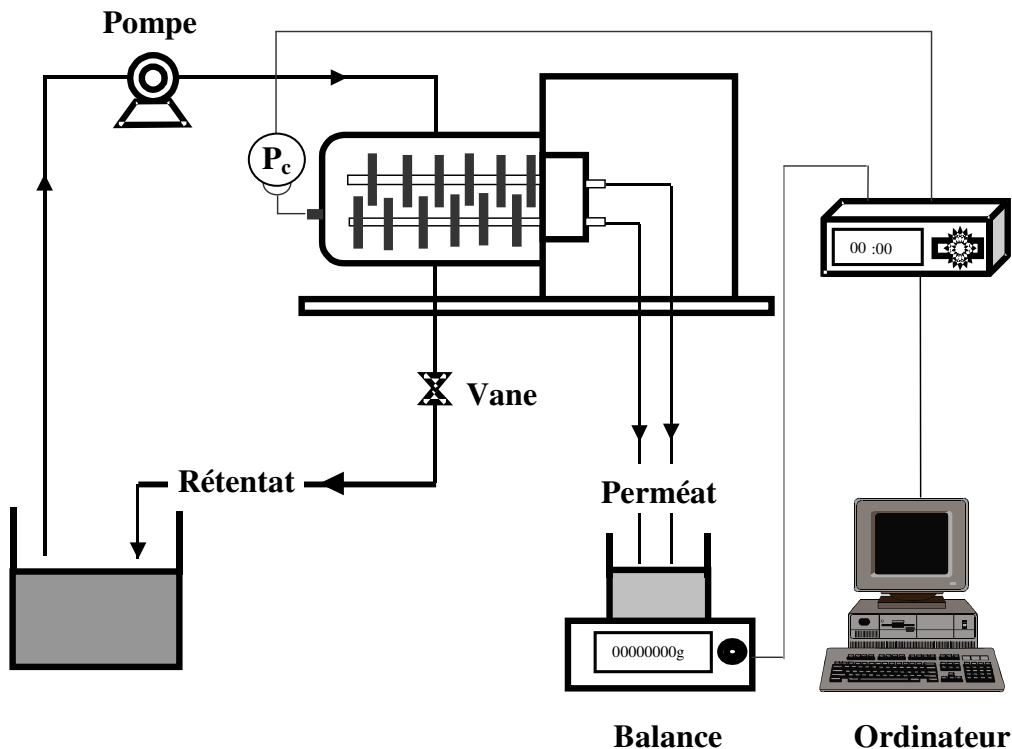


Figure 2.4 Montage expérimental lors des essais sur MSD

2.1.3 La vitesse différentielle dans la zone de recouvrement

Comme prévu par *DING et al. [2006]*, dans le pilote MSD, lorsque les disques membranaires en céramique tournent à la même vitesse sur les deux arbres, les vitesses différentielles dans la région de recouvrement entière sont constantes et égale à $d_i\omega$, où d_i est la distance entre les deux arbres et ω est la vitesse angulaire. De ce fait, le taux de cisaillement peut être uniforme dans cette région. Cependant dans le pilote modifié où les deux arbres tournent à des vitesses variées, les vitesses différentielles dans la région de recouvrement sont beaucoup plus

complexes, et le taux de cisaillement est plus élevé lors de l'utilisation de disques avec des ailettes.

2.1.4 Taux de cisaillement

Nous ne calculons que le cisaillement au niveau de la membrane tournante dans le cas de 6 disques membranaire en rotation sur un arbre, c'est-à-dire, l'autre arbre reste vide. Ensuite, une supposition est faite pour simplifier le calcul du cisaillement dans ce système de MSD : le taux de cisaillement sur la membrane est essentiellement induit par sa propre rotation, parce que il n'y a pas de vitesse relative entre les disques membranaires voisins. Il faut noter que le taux de cisaillement sur la membrane en rotation est plus grand que celui sur la membrane stationnaire près d'un disque rotatif (voir section 2.2.3).

La contrainte de cisaillement sur un disque rotatif (rotor) a été étudié par *MURKES et CARLSSON [1988]* proposant différentes expressions pour quatre régimes d'écoulement définis. Principalement le cisaillement dans les deux régimes est important dans nos systèmes de la filtration dynamique:

- **Régime laminaire et écartement large**

$$\text{Re}_s = \frac{s^2 \omega}{\nu} > 4 ; \text{Re}_r = \frac{r^2 \omega}{\nu} < 2 \times 10^5$$

Le taux de cisaillement local s'écrit

$$\gamma_l = 1,81\nu^{-1/2} (K\omega)^{3/2} r \quad (2.1)$$

- **Régime turbulent et écartement large**

$$\text{Re}_r > 2 \times 10^5 ; s/r > 0,05$$

Le taux de cisaillement local devient par

$$\gamma_t = 0,057\nu^{-4/5} (K\omega)^{9/5} r^{8/5} \quad (2.2)$$

où s est la distance axiale entre le disque et la surface du carter (c'est-à-dire l'entrefer), r est le rayon local du disque, et ν est la viscosité cinématique. Re_s est le nombre de Reynolds

basé sur l'entrefer et Re_r est le nombre de Reynolds local de rotation.

K est le coefficient d'entraînement montrant que le fluide tourne à une vitesse angulaire différente du disque tournant, tel que $\omega_{fluide} = K\omega_{disque}$. Il a été déterminé expérimentalement par *MURKES et CARLSSON [1988]* et vaut de 0,4-0,5 pour le disque lisse, et 0,9 pour le disque avec huit ailettes.

Selon *SCHLICHTING [1979]*, le nombre de Reynolds qui détermine la transition vers la turbulence est $Re_d (= \frac{R_d^2 \omega}{\nu})$ basée sur le rayon et la vitesse périphérique du disque tournant

plutôt que le Re_r local. Toutefois, selon la littérature, les valeurs de nombre de Reynolds critique pour la transition vers la turbulence obtenues expérimentalement ou numériquement varient. Sur la partie tournante, *SCHLICHTING [1979]* trouve une valeur expérimentale de Re_d d'environ 3×10^5 , et ainsi *RANDRIAMAMPINANINA et al. [1997]* trouvent une valeur critique comprise entre $1,75 \times 10^5$ et 2×10^5 . D'après les données expérimentales de *DAILY et NECE [1960]*, la transition s'est achevée à $Re_r = 1,5 \times 10^5$ pour des rapports $s/r > 0,04$.

Dans le cas de rapport $s/(R_{ext} - R_{int}) = 0,08$ (avec R_{int} et R_{ext} les rayons interne et externe du rotor), *ITOH et al. [1992]* ont constaté une couche limite laminaire sur le rotor à $Re_r = 1,6 \times 10^5$, et plus tard le développement du régime turbulent entre $3,6 \times 10^5$ et $6,4 \times 10^5$. Ceci est en accord avec les expériences réalisées par *CHEAH et al. [1994]* pour $3 \times 10^5 < Re_r < 1,6 \times 10^6$ à l'intérieur d'un système rotor-stator de rapport de 0,13. D'ailleurs, *GAN et MACGREGOR [1995]* ont déclaré que la transition vers la turbulence sur le rotor se produit généralement au nombre de Reynolds local d'environ 3×10^5 . Plus récemment, *SEVERAC et al. [2007]* ont proposé une valeur critique de Re_d à 4×10^5 pour la couche limite turbulente sur le rotor dans un système avec le rapport de 0,2.

Le module MSD donne un large rapport $s/(R_2 - R_1)$ de l'ordre de 0,55. R_2 est le rayon extérieur et R_1 est le rayon interne de la membrane tournante dans ce module MSD. Donc le taux de cisaillement local sur la membrane dans le module MSD pour le cas de 6 disques

membranaires en rotation peut être estimée par les équations 2.1 et 2.2, donnant celui maximum et moyen comme :

- **Régime laminaire** ($Re_d < \sim 3 \times 10^5$)

Le taux de cisaillement maximum sur la membrane se trouve sur le rayon de disque membranaire tournant, et alors s'exprime par :

$$\gamma_{l_{\max}} = 1,81\nu^{-1/2} (K\omega)^{3/2} (R_2^3 - R_1^3)/(R_2^2 - R_1^2) \quad (2.3)$$

Le taux de cisaillement moyen sur la membrane est obtenu par intégration de l'équation 2.1

$$\gamma_{lm} = 1,207\nu^{-1/2} (K\omega)^{3/2} (R_2^3 - R_1^3)/(R_2^2 - R_1^2) \quad (2.4)$$

- **Régime turbulent** ($Re_d > \sim 3 \times 10^5$)

Le taux de cisaillement maximum sur la membrane vaut alors

$$\gamma_{t_{\max}} = 0,057\nu^{-4/5} (K\omega)^{9/5} (R_2^{18/5} - R_1^{18/5})/(R_2^2 - R_1^2) \quad (2.5)$$

Le taux de cisaillement moyen sur la membrane est obtenu par intégration de l'équation 2.2

$$\gamma_{tm} = 0,0317\nu^{-4/5} (K\omega)^{9/5} (R_2^{18/5} - R_1^{18/5})/(R_2^2 - R_1^2) \quad (2.6)$$

2.1.5 Détermination de la pression transmembranaire

Le perméat recueilli dans les canaux de disques membranaires tourne en tant que corps solide, donc il existe une pression de perméat due à la force centrifuge. Cette contre-pression de perméat en moyenne sur la membrane a été trouvée comme :

$$P_0 = P_s + \frac{\rho\omega^2 (R_2^2 + R_1^2)}{4} \quad (2.7)$$

Où P_s est la pression à l'entrée de l'arbre, proche de la pression atmosphérique.

Alors la pression moyenne transmembranaire (PTM) peut être exprimée par :

$$PTM = P_c - P_0 \quad (2.8)$$

où P_c est la pression à mesurer en périphérie.

2.2 Système à disque rotatif (petit module)

2.2.1 Banc expérimental

Le banc de filtration (Figure 2.5) est équipé principalement d'un module de filtration à disque rotatif, construit au laboratoire (CNRS UMR6600). Il s'agit d'un disque métallique lisse ou muni d'ailettes, mise en rotation à l'intérieur d'une chambre cylindrique.

Le circuit se compose de la même manière que le système MSD (voir 2.1.2).

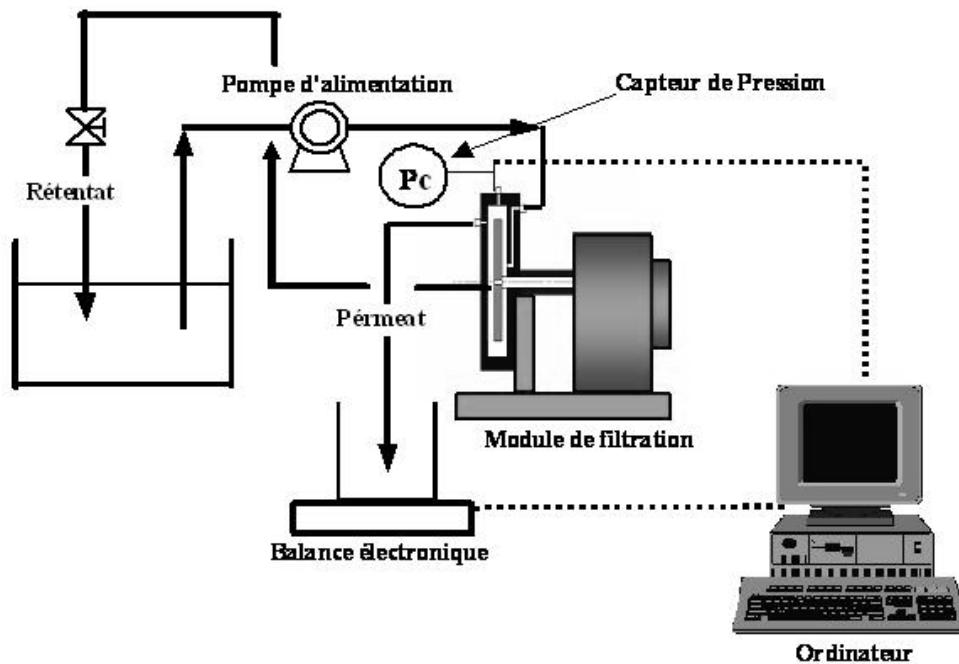


Figure 2.5 Banc expérimental lors de la filtration sur disque rotatif

2.2.2 Module de filtration

Le module de filtration à disque rotatif est représenté sur la Figure 2.6. Il est composé principalement d'un carter usiné en inox. Le diamètre interne du carter est de 155 mm. Le volume intérieur du module est de 708 cm^3 lorsque le couvercle est installé, qui est le volume

mort lors de la filtration. L'alimentation du module se fait par une entrée située derrière le disque. Ce type d'alimentation évite la perturbation d'écoulement entre le disque et la membrane. Le rétentat était auparavant évacué par l'arbre de rotation qui était creux [BROU 2002]. Dorénavant, la sortie du rétentat s'effectue par la face avant du module. Ces modifications ont été réalisées afin de permettre d'atteindre des pressions de fonctionnement plus importantes. Ainsi, cette nouvelle configuration permet de monter à des pressions de l'ordre de 4000 kPa au lieu des 2000 kPa obtenus avec la configuration précédente. Par contre, le filtrat est recueilli par un orifice qui se trouve sur la partie avant du module. Une membrane organique est fixée face au disque, donnant une surface effective de 176 cm².

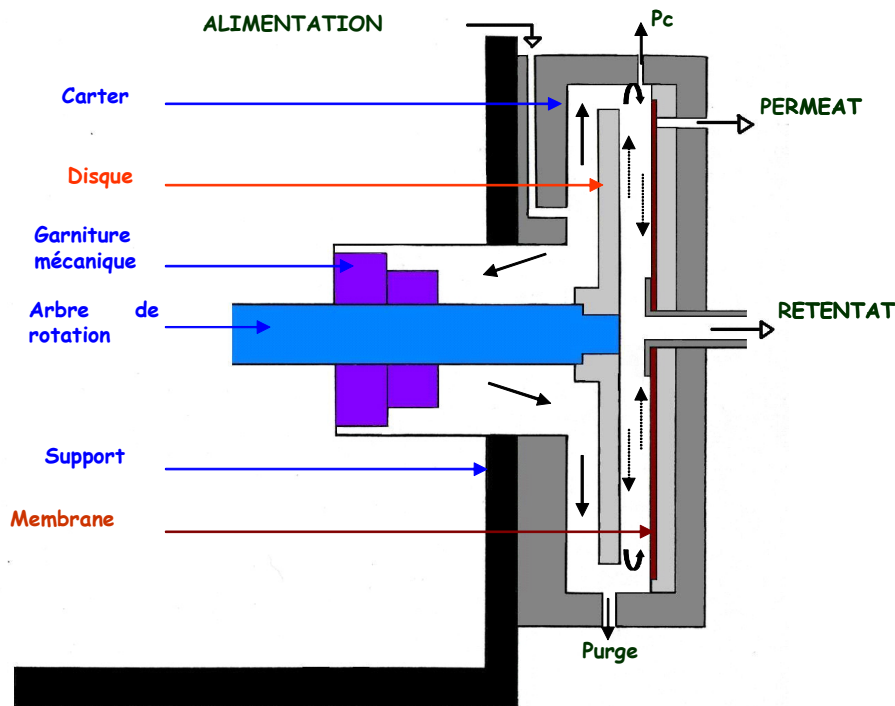


Figure 2.6 Schéma du module de filtration à disque rotatif

Les disques rotatifs utilisés sont en aluminium usiné, ayant tous un diamètre de 145 mm. Nous disposons de disques lisses et de disques avec ailettes d'épaisseur de 6 mm et de largeur de 2 mm. L'entrefer dans le cas de disques avec ailettes est 7 mm, et il devient 13 mm en cas de disque lisse. Le disque avec ailettes est montré sur la Figure 2.7.

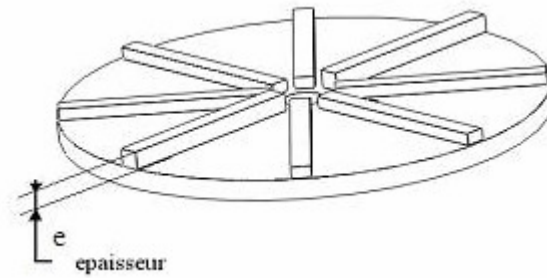


Figure 2.7 Disque à ailettes

2.2.3 Taux de cisaillement sur la membrane

Les expressions en section 2.1.4 sont certainement liées aux contraintes et taux de cisaillement sur le rotor. Comme nous l'avons indiqué précédemment, le taux de cisaillement sur le rotor est plus grand que celui sur le stator. *BOUZERAR [1999]* a proposé de nouvelles expressions pour le calcul de la contrainte sur la membrane dans notre système à disque rotatif. Il a déterminé quatre régimes d'après l'écoulement hydrodynamique du fluide, dont deux pour l'entrefer large qui va nous servir principalement au calcul du taux de cisaillement sur la membrane stationnaire. Le nombre Re_d est encore utilisé ici pour distinguer les différents régimes [*BOUZERAR et al. 2000*].

Le taux de cisaillement sur la membrane est en fonction du rayon (r) et le cisaillement maximal (γ_{\max}) est obtenu en utilisant le rayon de disque tournant (R_d), qui est égale à 72,5 mm. Il convient de noter que le rayon interne de la membrane (R_i) dans ce système à disque rotatif est assez faible et peut être négligeable pour calculer le taux de cisaillement moyen sur la membrane (γ_m).

La discussion en section 2.1.4 montre la transition vers la turbulence sur le rotor, mais de part les diverses instabilités observées en périphérie du module et également du fait de la décélération du fluide, la transition vers le régime turbulent peut apparaître pour des valeurs plus faibles du nombre de Reynolds le long du disque fixe. *ITOH et al. [1992]* ont constaté le développement du régime turbulent sur le stator à nombre de Reynolds local (Re_r) de 8×10^3

pour le rapport de 0,08. *PONCET et RANDRIAMAMPIANINA [2005,2008]* proposent une étude à la fois expérimentale et numérique dans une cavité annulaire fermée de type rotor–stator avec flux axial et grand rapport de 0,055 donnant une bonne corrélation. Ils trouvent Re_d égale à $9,5 \times 10^4$ sur le stator pour un écoulement turbulent, où la couche limite liée au rotor reste laminaire. *CHEAH et al. [1994]* ont également constaté que la couche limite sur le disque stationnaire devient turbulente à une valeur en nombre de Reynolds inférieure à celle du disque en rotation. Les différences du nombre Reynolds pour la transition vers la turbulence sur le disque tournant et stationnaire ont été expliquées par *ITOH et al.[1992]* en raison de l'écoulement étant décéléré à proximité de stator et accéléré près du rotor.

Il est clair que la transition à la turbulence a lieu au plus faible nombre de Reynolds lorsque le rapport (s/r) est le plus petit. Mais dans notre système de disque rotatif, le rapport (s/R_d) est grand entre 0,1 et 0,18. Donc selon les thèses de *BOUZERAR [1999]* et *FRAPPART [2006]*, la contrainte et le taux de cisaillement peuvent être estimé par :

- **Régime laminaire** ($Re_d < \sim 2 \times 10^5$)

La contrainte locale de cisaillement s'écrit

$$\tau_l = 0,77 \rho \nu^{1/2} (K\omega)^{3/2} r \quad (2.9)$$

Le taux de cisaillement maximal sur la membrane s'exprime par

$$\gamma_{l_{\max}} = 0,77 \nu^{-1/2} (K\omega)^{3/2} R_d \quad (2.10)$$

Et le taux de cisaillement moyen sur la membrane est obtenu par intégration

$$\gamma_{lm} = 0,513 \nu^{-1/2} (K\omega)^{3/2} R_d \quad (2.11)$$

- **Régime turbulent** ($Re_d > \sim 2 \times 10^5$)

La contrainte locale de cisaillement devient par

$$\tau_l = 0,0296 \rho \nu^{1/5} (K\omega)^{9/5} r^{8/5} \quad (2.12)$$

Le taux de cisaillement maximum sur la membrane vaut alors

$$\gamma_{t\max} = 0,0296\nu^{-4/5} (K\omega)^{9/5} R_d^{8/5} \quad (2.13)$$

Et le taux de cisaillement moyen sur la membrane est obtenu par intégration

$$\gamma_{tm} = 0,0164\nu^{-4/5} (K\omega)^{9/5} R_d^{8/5} \quad (2.14)$$

2.2.4 Détermination de la pression transmembranaire

La détermination de la pression transmembranaire est nécessaire pour analyser les résultats expérimentaux. La distribution de la pression à l'intérieur du module est donnée par la relation de *BERNOUILLI* :

$$P(r) = \frac{1}{2} \rho K^2 \omega^2 r^2 + P_0 \quad (2.15)$$

où P_0 est la pression à vitesse de rotation nulle. L'intégration de la relation 2.15 sur toute la surface de la membrane permet d'avoir la pression moyenne sur la membrane, qui est égale à la pression transmembranaire car le perméat est recueilli à la pression atmosphérique :

$$PTM = P_c - \frac{\rho K^2 \omega^2 R_{im}^2}{4} \quad (2.16)$$

En tenant compte du fait que $P_c = P(R_{im})$:

$$P_c = \frac{1}{2} \rho K^2 \omega^2 R_{im}^2 + P_0 \quad (2.17)$$

où R_{im} est le rayon interne du module, égale au rayon externe de la membrane.

Comme nous l'avons déjà évoqué à la section 2.1.3, K est le coefficient d'entraînement de fluide montrant la vitesse actuelle du fluide en raison de la rotation du disque. Dans ce module à disque rotatif, la mesure du K consiste, pour une série de vitesses, à mesurer la pression à la périphérie du disque. Si on considère la formule de Bernoulli (équation 2.17), qui donne l'expression de P_c en fonction de K , ω , le tracé de la courbe $P_c = f(\omega^2)$ permet donc de déduire K .

Les valeurs obtenus de K par *FRAPPART et al.[2006]* sur le même module utilisé dans cette

thèse sont 0,42 pour le disque lisse et 0,89 pour le disque à ailettes ($e = 6$ mm), avec un écart-type de 0,04 respectivement.

2.3 Pilote semi-industriel à disque rotatif (grand module)

Lors de la microfiltration de suspension minérale dans cette étude, nous avons utilisé un pilote à disque rotatif à l'échelle semi-industriel (voir la Figure 2.8). Le diamètre interne de la chambre est de 30 cm. Ce module a été investigué par notre laboratoire concernant l'utilisation de membranes organiques [DING *et al.* 2003, JAFFRIN *et al.* 2004].



Figure 2.8 Pilote semi industriel à disque rotatif.

Dans cette thèse, une membrane céramique de diamètre de pores de $0,2 \mu\text{m}$ a été modifiée par Westfalia Separator pour être adapté à ce pilote semi-industriel, par la découpe de son bord externe de façon à s'acquitter du perméat à la périphérie du disque (Figure 2.9). Il est différent de la membrane céramique dans le module MSD où le filtrat est recueilli à l'intérieur de chaque membrane par 14 canaux (Figure 2.3).

L'espace entre la membrane et le disque est de 10 mm. En raison des contraintes techniques, la pression du fluide a été mesurée seulement à l'entrée et à la sortie. D'après une comparaison avec le module à l'échelle de laboratoire (voir section 2.2.2), on a déterminé que la PTM était égale à la pression du fluide à l'entrée. Un disque lisse d'acier inoxydable, et un

disque avec ailettes d'épaisseur de 2 mm ont été employés, avec un rayon du disque (R_d) de 120 mm. La vitesse de rotation peut être ajustée de 500 à 1500 tr min⁻¹, et le débit d'alimentation était 180 L h⁻¹.

La suspension minérale à traiter était en contact avec un seul côté du disque membranaire dans ce module, donc la surface effective de la membrane était de 468 cm², correspondant à un rayon interne (R_1) de 47,5 mm et un rayon externe (R_2) de 131 mm. Dans ce pilote semi industriel, le taux de cisaillement moyen sur la membrane peut être donné principalement par l'équation 2.14 car le Re_d est assez grand avec $R_d = 120$ mm, cependant ici le rayon interne de la membrane doit être pris en compte. Alors, il s'exprime par :

$$\gamma_m = 0,0164\nu^{-4/5} (K\omega)^{9/5} (R_d^{18/5} - R_1^{18/5}) / (R_d^2 - R_1^2) \quad (2.18)$$

où le coefficient K est 0,42 pour le disque lisse, et 0,65 pour le disque avec ailettes d'épaisseur de 2 mm [DING *et al.* 2003].

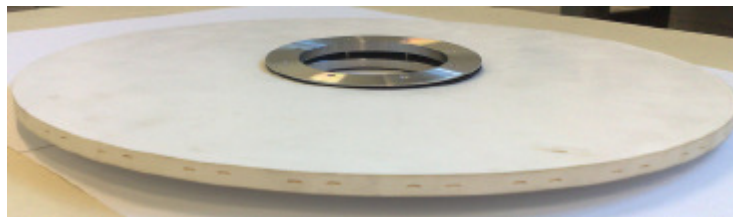


Figure 2.9 Membrane céramique utilisée dans le pilote semi-industriel à disque rotatif.

2.4 Système à cylindre rotatif

Ce module à cylindre rotatif est fabriqué par une société américaine (KKJ, Los Angeles), pour une application dans le domaine de plasmaphérese. Le cylindre intérieur (Ø100 mm) tourne sans membrane, et le cylindre extérieur est assemblé à partir de deux parties, à laquelle deux feuilles de membrane organiques sont fixées (voir Figure 2.10). L'écart entre le rotor et la surface de la membrane est d'environ 1-2 mm, et le cylindre intérieur peut tourner jusqu'à 2000 tr min⁻¹. Lors de la manipulation, la pression à l'entrée de module est mesurée.

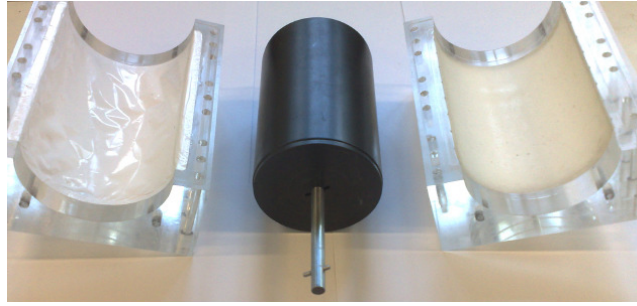


Figure 2.10 Module de filtration à cylindre rotatif

Lorsque le cylindre intérieur est mobile, l'écoulement de Couette généré dans l'entrefer est caractérisé par des instabilités appelées tourbillons de Taylor. Ces tourbillons apparaissent lorsque le nombre de Taylor dépasse le seuil critique de 41,3 [SCHLICHTING 1979]. Le nombre de Taylor est défini par :

$$Ta = \frac{\omega R_{cim}^{1/2} s^{3/2}}{\nu} \quad (2.19)$$

où ω et R_{cim} sont respectivement la vitesse angulaire et le rayon du cylindre interne mobile, et s la distance séparant les cylindres, et ν la viscosité cinématique.

Ces tourbillons de Taylor accroissent considérablement le mélange et le taux de cisaillement au flux laminaire dans l'entrefer. Lorsque $Ta > 400$, le flux deviendra turbulent. Le taux de cisaillement à la surface de cylindre interne tournant était donné par TAYLOR [1936] comme,

$$\gamma_w = \frac{0,23Ta^{1/2} \omega R_{cim}}{s} = 0,23\omega^{3/2} R_{cim}^{5/4} s^{-1/4} \nu^{-1/2} \quad (2.20)$$

Cette équation est validée lorsque le nombre de Taylor est compris entre 50 et 2000 [BEAUDOIN 1988].

La différence de flux de filtration entre les membranes stationnaire et rotative en fonction de la pression transmembranaire a été étudiée par BEAUDOIN [1988]. Cependant on n'a constaté aucune différence significative de flux, que la membrane soit sur le stator (cylindre externe) ou le rotor (cylindre interne). On peut donc conclure que les taux de cisaillement induit par la rotation de cylindre interne sont proches sur le stator et le rotor.

2.5 Membranes utilisées

Nos modules de filtration dynamique peuvent fonctionner avec différents types de membrane, soit organique ou céramique, soit d'ultra ou de microfiltration. Les membranes que nous avons utilisées sont regroupées dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1 Membranes utilisées lors dans cette étude

Procédé /Module	Matériaux /Type	Diamètre de pores/ Seuil de coupure	Epaisseur	Fabricant /Marque	Fluide filtré	Perméabilité hydraulique	Température
-	-	<i>nm/kDa</i>	<i>µm</i>	-	-	<i>L h⁻¹ m⁻² bar⁻¹</i>	<i>°C</i>
MF/MSD	Céramique	200 nm	-	Westfalia Separator	CaCO ₃	704	24
MF/MSD	Nylon/Symétrique	200 nm	100	Pall	CaCO ₃	5180	23
UF/MSD	Céramique	5 nm	-	Westfalia Separator	SDBS	42	26
UF/MSD&DR	PES/Asymétrique	10 kDa	260	Nadir	SDBS SDS	116	24
UF/DR&CR	PES/Asymétrique	20 kDa	267	Nadir	SDBS BSA	133	20
UF/DR&CR	PES/Asymétrique	50 kDa	292	Nadir	SDBS BSA	238	20
UF/DR&CR	PA	10 nm	45	Gambro	BSA	137	37
UF/DR&CR	PAN	30 kDa	30	Hospal	BSA	70	37
UF/DR&CR	PAN	40 kDa	100	Novasep	BSA	531	37

MF = Microfiltration, UF = Ultrafiltration, PES = Polyethersulfone, PA = Polyamide, PAN = Polyacrylonitrile, kDa = kiloDalton, MSD = MultiShaft Disk, DR = Disque Rotatif, CR = Cylindre Rotatif, SDBS = Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate, SDS = Sodium Dodecyl Sulfate, BSA = Bovine Serum Albumin.

La perméabilité hydraulique de l'ensemble (membrane + support + drainant) a été mesurée avec de l'eau déminéralisée à une température donnée dans ce tableau. Les membranes en PES (Nadir) présentent une bonne tenue mécanique ainsi qu'une bonne tolérance aux agents chimiques ($1 < \text{pH} < 14$) et à la température ($T \leq 90 \text{ }^\circ\text{C}$). En général une membrane organique asymétrique est constituée d'une couche filtrante sur un support macroporeux. Les membranes en Nylon sont très fines, symétriques tandis que celles en PES sont asymétriques et contiennent donc un support macroporeux

2.6 Produits filtrés

2.6.1 Suspension de Carbonate de calcium

La suspension de carbonate de calcium est une suspension modèle choisie tant pour ses propriétés physiques que pour sa granulométrie qui nous permet d'obtenir un colmatage uniquement surfacique.

Le carbonate de calcium en poudre a été acheté depuis chez la société VERBIESE (France). Le teneur en CaCO_3 est $\geq 97.5\%$, et le masse volumique est 2700 kg m^{-3} . Le diamètre moyen des particules est de $2.5 \text{ } \mu\text{m}$, avec une bonne finesse ($\leq 0,2\%$ pour le diamètre plus de $100 \text{ } \mu\text{m}$, et $< 2,0\%$ pour le diamètre plus de $45 \text{ } \mu\text{m}$). Les suspensions de CaCO_3 sont préparées en mélangeant une masse connue de carbonate de calcium dans de l'eau déminéralisée. Le carbonate de calcium est très peu soluble dans l'eau, avec une solubilité de 14 mg L^{-1} à $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Le comportement rhéologique de suspension de CaCO_3 varie avec sa concentration. *ZIANI [1996]* montre que le comportement est Newtonien pour les concentration inférieures ou égale à 100 g L^{-1} . *BOUZERAR [1999]* a remarque que la viscosité dynamique devient constante pour les forts taux de cisaillement.

Dans cette étude, on a choisi seulement la concentration de 200 g L^{-1} pour la comparaison avec nos résultats précédents dans les publications. La viscosité dynamique est $3,8 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$.

2.6.2 Tensioactifs anioniques

La classe des tensioactifs anioniques est la plus importante, elle représente 60 % de la production mondiale selon le rapport d'ADEME [2001], donc les tensioactifs choisis comme modèles des effluents industriels et domestiques dans cette thèse sont le dodécyl benzène sulfonate de sodium (SDBS, sodium dodecyl benzene sulfonate en anglais) et le dodécyl sulfate de sodium (SDS, sodium dodecyl sulfate en anglais).

Le SDBS est fourni par Sigma-Aldrich (France) avec une pureté d'environ 80% basée sur le contenu total d'alkylbenzène sulfonate. Les principaux homologues sont C₁₀ – C₁₃ et C₁₂ est approximativement 20 %. La masse molaire est 348,48 g mole⁻¹, et la formule est CH₃(CH₂)₁₁C₆H₄SO₃Na. Il est un bon modèle car les LAS (alkylbenzène sulfonate linéaire) représentent 43 % de la production en Europe par rapport aux tensioactifs anioniques.

Le SDS est un produit de Fluka (France), avec une pureté de plus de 97 % (GC). La masse molaire est 288,38 g mole⁻¹, avec une formule de C₁₂H₂₅NaO₄S. C'est un produit souvent utilisé dans les recherches précédentes [MISSEL *et al.* 1980, MAJEWSKA-NOWAK *et al.* 2005, TALENS-ALESSON 2007].

i). Concentration micellaire critique (CMC)

A une certaine concentration, les tensioactifs forment des micelles et cette concentration est appelée concentration micellaire critique. Aux concentrations supérieures à la CMC, les monomères et les micelles coexistent à l'équilibre.

Plusieurs méthodes peuvent être employées pour déterminer la concentration de CMC, comme la conductimétrie, la spectrophotométrie, et la mesure de la tension superficielle. Nous avons choisi dans cette étude la méthode de conductimétrie (conductimètre CG85, Schott-Geräte GmbH), et la valeur de CMC a été calculée par l'intersection des parties linéaires de la courbe étalonnage entre la conductivité et la concentration des solutions des surfactants anioniques. La Figure 2.11 montre la CMC de surfactant SDS, qui est 2280 g m⁻³ (7,9 mM) à 25 °C. Cette valeur correspond à la donnée rapportée dans la littérature [BENITO *et al.* 1997, KOWALSKA *et al.* 2006], qui donne respectivement le valeur de CMC de SDS comme 2257 et 2300 g m⁻³.

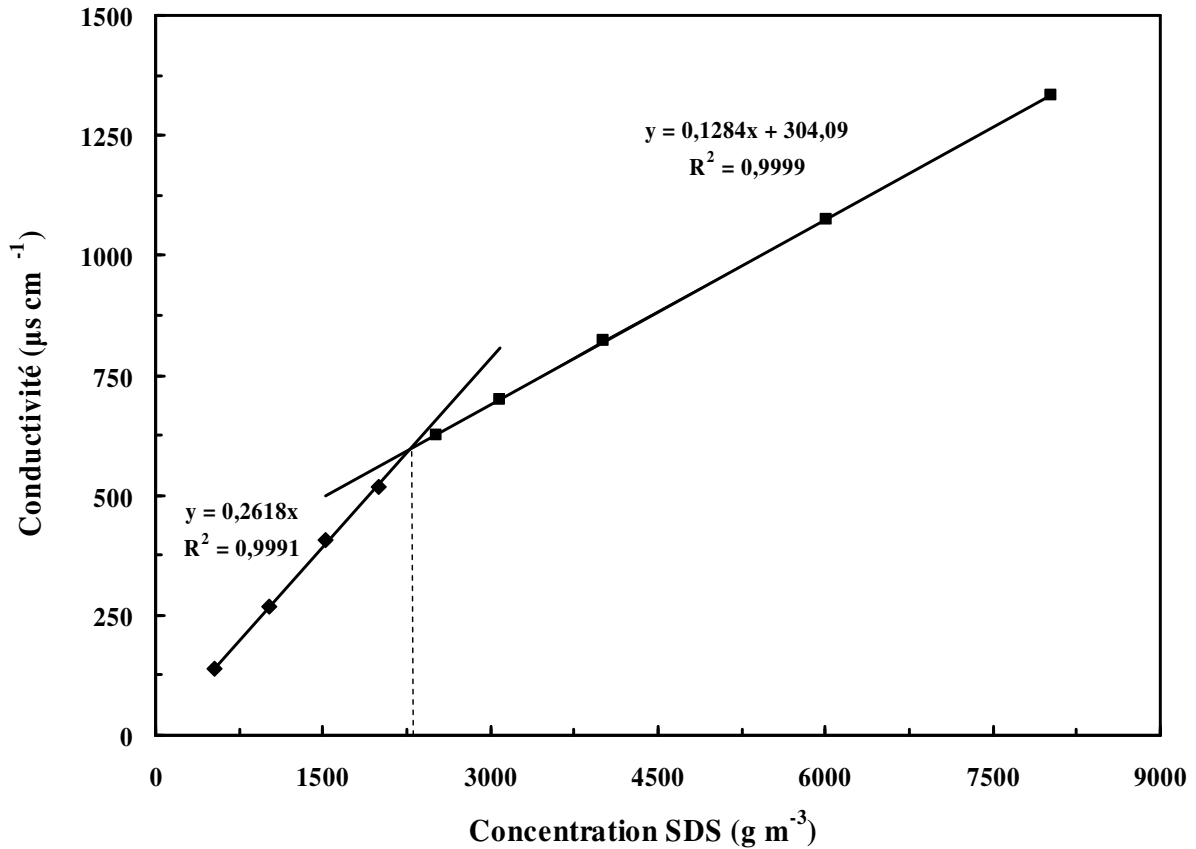


Figure 2.11 La conductivité de la solution de SDS en fonction de la concentration à 25 °C

La CMC de SDBS a été déterminée de la même façon. Elle vaut à 654 g m^{-3} (1,88 mM) et a été publié par *TU et al.*[2009]. Cette valeur correspond à la donnée rapportée dans la littérature[*GHOSH et al. 2004*] soit 2 mM.

ii). Viscosité des solutions de SDBS

La viscosité de la solution de SDBS à différentes concentrations a été mesurée à 25°C à l'aide d'un rhéomètre RheoStress (Haake GmbH, Karlsruhe, Allemagne) avec un taux de cisaillement jusqu'à 1500 s^{-1} . Il a été constaté que la viscosité variait avec la concentration, mais elle restait plus ou moins constante dans la gamme du taux de cisaillement testée. Donc le comportement des solutions de SDBS est Newtonien.

Tableau 2.2 Viscosité de solutions de SDBS (25°C)

Concentration C (g L⁻¹)	0,36	0,73	1,46	3,65	7,30	15,30	36,60	73,20
Viscosité dynamique μ (mPa s)	0,87	0,92	0,93	1,01	1,03	1,07	1,22	2,15

Le Tableau 2.2 montre la variation de la viscosité avec l'augmentation de la concentration de la solution, similaires à celles observées dans la littérature [MOULAI-MOSTEFA *et al.* 2007]. Dans cette étude de l'ultrafiltration des solutions de surfactants, nous travaillons principalement sur le SDBS, donc on n'a pas mesuré la viscosité de la solution de SDS. En outre, la viscosité de la solution de SDS a été étudiée par GUO *et al.*[2005].

2.6.3 Albumine de sérum bovin (BSA)

Il s'agit de solutions de sérum albumine bovine (BSA), fournie par Sigma-Aldrich (France) sous forme sèche, avec une haute pureté de $\geq 98\%$. Elle présente un poids moléculaire de 66 kDa.

Les albumines sont des protéines solubles dans l'eau pure, moins dans l'eau salée. Elles sont composées d'environ 580 acides aminés et ne contiennent pas de glucides. La concentration de la solution est exprimée en grammes d'albumine sèche par litre d'eau ultra pure. Le pH de la solution était d'environ 7. Le point isoélectrique (pI) de la BSA dans l'eau à 25 °C est 4,7.

La viscosité des solutions d'albumine varie avec la concentration et la température [AKOUM 2003] (voir Tableau 2.3).

Tableau 2.3 Viscosité dynamiques des solutions d'albumine en fonction de la concentration et la température.

C (g L⁻¹)	3	10			30	40	50	80
T (°C)	20	10	20	35	20	20	20	20
μ (mPa s)	1,06	1,43	1,18	0,85	1,34	1,42	1,54	1,84

2.7 Analyses

2.7.1 Dosage de surfactants anioniques

Le dosage de tensioactif peut être réalisé par conductimétrie et spectrophotométrie. Comme nous l'avons signalé dans la section 2.6.2 (Figure 2.11), La teneur de surfactant anionique (SDBD et SDS) peut être obtenue par la courbe d'étalonnage de la conductivité en fonction de la concentration. Lorsque la conductivité de rétentat ou perméat est en dehors de la zone linéaire, une dilution de l'échantillon est nécessaire afin de la déterminer plus précisément.

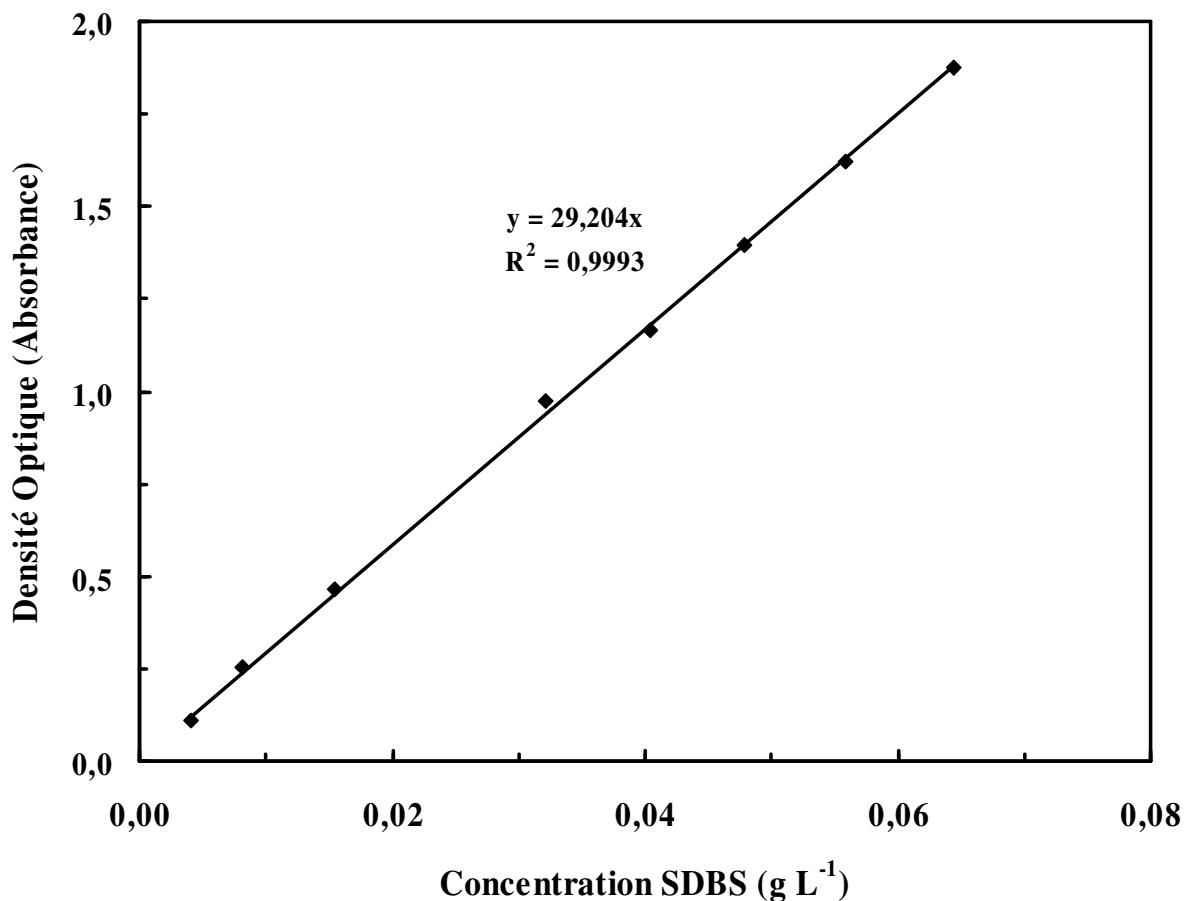


Figure 2.12 Courbe d'étalonnage de la concentration de SDBS

La Spectrophotométrie est une méthode physio-chimique permettant de déterminer la concentration d'une solution en mesurant le pourcentage d'intensité lumineuse absorbée par cette solution. Le plus abondant tensioactif anionique, LAS (alkylbenzène sulfonate linéaire), peut être déterminé facilement par absorbance UV, car l'absorbance maximum du cycle

benzénique substitué est proche de 225 nm [SCHMITT 1992]. D'ailleurs, l'incertitude de la méthode spectrophotométrique est d'environ 1 %. Dans cette étude donc, nous avons aussi dosé directement le SDBS par un spectrophotomètre UV-visible de type Beckman DU7500 (Beckman coulter , France), et la courbe d'étalonnage est montrée sur la Figure 2.12.

Lors d'analyse de SDBS, on a constaté que la concentration de solution de SDBS obtenue par conductimétrie était environ 1,5 % plus haute que celle par spectrophotométrie.

2.7.2 Dosage de BSA

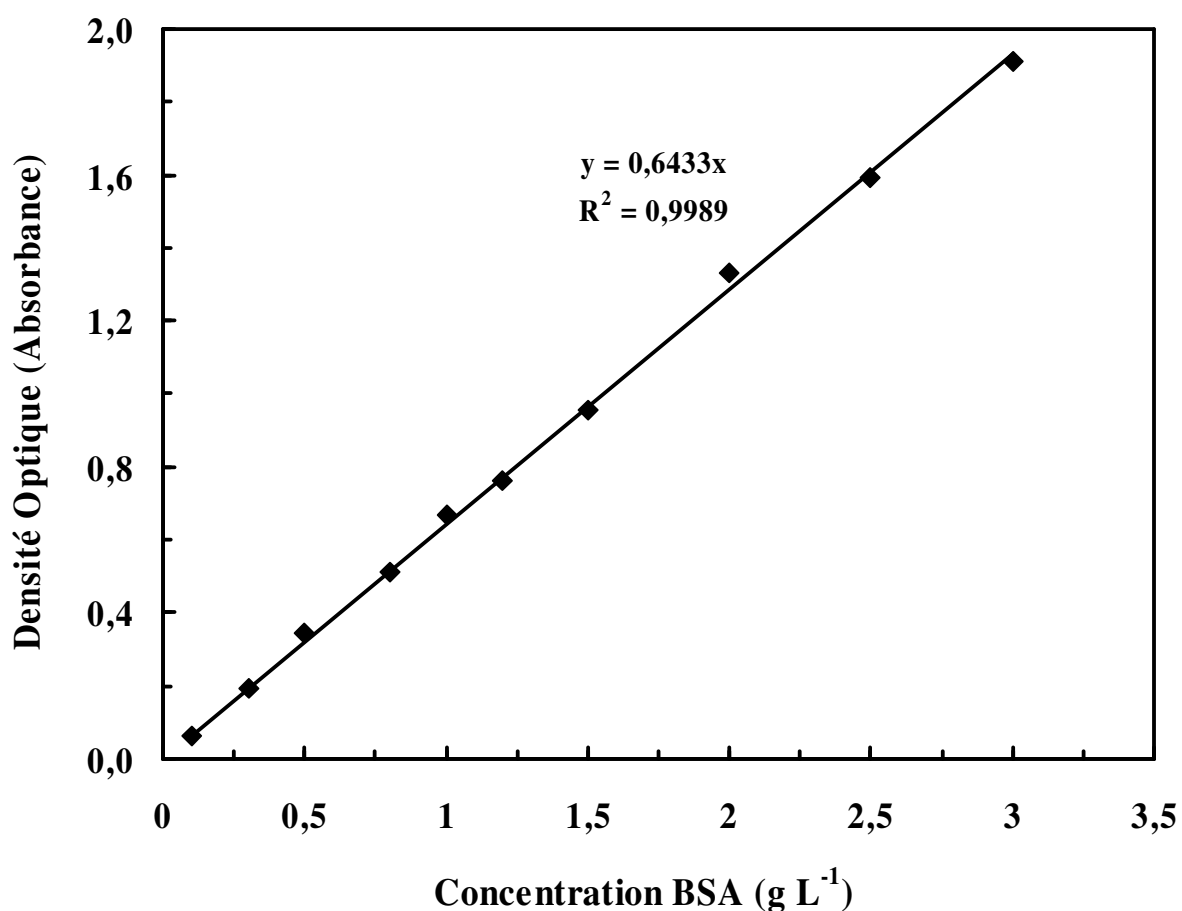


Figure 2.13 Courbe d'étalonnage de la concentration de BSA

Nous avons dosé directement les protéines d'albumine par spectrophotométrie (méthode directe) en mesurant la densité optique sur un spectrophotomètre à 279 nm avec des cuves en quartz. Les résultats sont présentés sur la courbe d'étalonnage correspondante donnant la densité optique en fonction de la concentration d'albumine (tracée sur la Figure 2.13).

2.7.3 Taux de rétention du tensioactif par la membrane

Pour déterminer le pourcentage d'élimination des solutés (tensioactifs et BSA) contenus dans les solutions à traiter par la membrane, on utilise l'expression de taux de rétention qui se calcule par la relation suivante :

$$R(\%) = \frac{C_r - C_p}{C_r} \times 100 \quad (2.21)$$

Avec R , taux de rétention ; C_r , la concentration du soluté dans le rétentat ; C_p , la concentration du soluté dans le perméat. C_r et C_p sont obtenus par le dosage avec les méthodes de conductimétrie ou spectrophotométrie dans cette étude.

2.7.4 Angle de contact sur la membrane

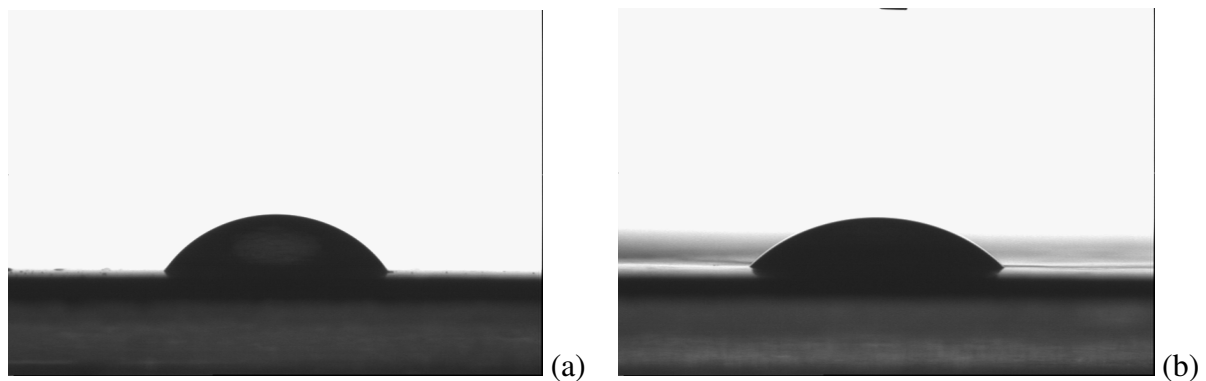


Figure 2.14 Angle de contact d'un goutte d'eau sur la membrane de PES 10 kDa
(a) membrane neuve, (b) membrane traité avec la solution de SDBS à 1 CMC

La mesure de l'angle de contact permet la discrimination de la nature polaire ou apolaire des interactions à l'interface liquide-solide. On peut ainsi déduire le caractère hydrophile ou hydrophobe d'une surface. Donc pour comparer l'hydrophilicité de la membrane avant et après le traitement des solutions de SDBS, on mesure l'angle de contact avec un goniomètre DSA 10 MK2 (KRÜSS GmbH, Allemagne) à l'aide des gouttes individuelles de l'eau déposée sur la membrane (voir Figure 2.14).

2.7.5 Analyse microscopie électronique à balayage (SEM)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Afin d'observer le dépôt sur la membrane de PES lors de l'ultrafiltration de solutions de SDBS, nous avons caractérisé la surface de la membrane par MEB (Philips ESEM FEG XL 30) (Figure 4.18).

2.8 Protocole opératoire

2.8.1 Protocoles de démarrage lors de filtration en MF et UF

Les essais effectués au cours de cette étude ont tous été réalisés avec le protocole de démarrage suivant :

- Calibration des capteurs de pression.
- Une fois la membrane mise en place, on mesure sa perméabilité hydraulique avec de l'eau déminéralisée. On vide ensuite le circuit à l'aide de la pompe d'alimentation et une purge équipée permet de vider complètement le volume mort. Cependant dans le module à cylindre rotatif, il peut rester un faible volume d'eau car il n'est pas muni d'une purge.
- L'alimentation se fait à partir du récipient contenant le fluide à filtrer. Ce fluide est chauffé jusqu'à ce que la température de travail soit atteinte.
- Après le démarrage de la pompe hydraulique, on met en route la rotation du disque pour les systèmes à disque rotatif et MSD, et pour le module à cylindre rotatif, les premiers 20-30 mL de la solution d'albumine sont jetés en raison de la dilution par l'eau qui stagnait dans le circuit. Une période de temps d'environ 90 minutes et à une pression fixe est effectuée pour stabiliser les flux de filtration. Lors de la MF des suspensions de CaCO_3 en MSD, on choisit une pression de l'ordre de 30 kPa; lors de l'UF des solutions des tensioactifs dans les systèmes à disque rotatif et MSD, on prend environ 100 kPa.
- Deux types d'essais peuvent être réalisées : essais à concentration constante et à concentration variable. Les essais de filtration à concentration constante sont réalisés en

recyclant le perméat et le rétentat pour la filtration de tous les trois produits à traiter. De plus, lors de l'UF des solutions des tensioactifs anioniques dans le système à disque rotatif, quelques essais sont effectués sans recycler le perméat pour concentrer le rétentat à une pression fixe choisie.

- Principalement nous faisons trois types de manipulations
 - 1) $J = f(t)$ et $R = f(t)$ pour une filtration dans le temps à pression transmembranaire (PTM) fixe et à vitesse de la rotation constante.
 - 2) $J = f(N)$ et $R = f(N)$ pour une filtration à vitesse variable avec la PTM désirée.
 - 3) $J = f(PTM)$ et $R = f(PTM)$ pour une filtration à pression variable avec la vitesse de rotation désirée.

2.8.2 Procédures de nettoyage du système

Avant le démarrage de chaque essai et après l'essai, le module de filtration est soigneusement nettoyé avec un protocole suivant :

- Rinçage du circuit avec de l'eau du robinet et ensuite de l'eau déminéralisée pour évacuer les fluides traités.
- Nettoyage de la membrane avec
 - de l'eau chaude (45 °C) pour les membranes après le traitement des tensioactifs, et
 - une solution basique à la soude (0,5 % à 45 °C) pour les membranes après la filtration de CaCO_3 et BSA
 - 30 min en circuit fermé
 - 5 min en circuit ouvert (vidange du système)
- Rinçage du circuit avec de l'eau déminéralisée jusqu'à retour du pH initial.

CHAPITRE 3 :

**MICROFILTRATION OF MINERAL
SUSPENSIONS USING A MSD MODULE
WITH ROTATING CERAMIC AND
ORGANIC MEMBRANES**

Dynamic filtration systems with rotating membrane disks (the so-called “rotating filter”) have been reported in many studies. Due to membrane rotation, high shear rates are generated at membrane surface independently from the inlet flow rate [DAL-CIN *et al.* 1998, SERRA *et al.* 1999, VIADERO *et al.* 1999, BHATTACHARJEE *et al.* 2006]. Recently, a promising dynamic filtration system, the MSD (Multi Shaft Disk) separator, has been commercialized by a German company, Westfalia Separator Filtration GmbH (previously Aaflowsystems). The system consists in ceramic disk membranes ($\text{\O}31$ cm), mounted on 8 parallel shafts with a total membrane area up to 80 m^2 . All shafts rotate at the same speed and in the same direction, so that the azimuthal velocities of two facing disks are in opposite direction. The ceramic membrane disks on neighboring shafts partially overlap and induce high shear rates in the region where disks are facing. All disks are enclosed in a cylindrical housing fed by a pump.

The present work aims at studying the performance of this filtration system. For this purpose, a MSD laboratory pilot with two parallel shafts (supplied by Westfalia Separator) was investigated by treating a mineral suspension of CaCO_3 .

This work represents an additional contribution of our laboratory concerning the MSD system. Two studies were published earlier. First, DING *et al.* [2006] showed an investigation of the microfiltration of CaCO_3 suspension using a MSD laboratory pilot built by Westfalia with 12 overlapping ceramic membrane disks rotating at the same speed on two parallel shafts. They calculated the transmembrane pressure (TMP), and indicated that shear rates were uniform in the overlapping region since the velocity differential between disks is constant. Later, HE *et al.* [2007] modified this pilot, by adding a 2nd electrical motor to permit driving each shaft at a different speed. On the lower shaft they replaced ceramic disks by aluminum ones (with or without vanes). Thus, they were able to investigate the contribution of the disk overlapping to the permeate flux.

In this work, we made another modification in the MSD laboratory pilot in order to replace the ceramic membranes by organic ones. The organic membrane was mechanically fixed on each side of a porous support by a metallic ring at the rim of the disk (see Figure 2.3). Then, the organic nylon membranes with a nominal pore size of $0.2 \text{ }\mu\text{m}$ (Pall Europe Ltd.) were used, instead of those in ceramic with the same pore sizes studied earlier [DING *et al.* 2006,

HE et al. 2007].

This chapter focuses on the microfiltration of CaCO₃ suspension with nylon membranes. The effect of rotating speeds on the permeate flux with or without metal disks on the bottom shaft were discussed for various TMP. Organic membranes are then compared to ceramic ones. Besides, shear rates on the membrane were calculated in case of six membrane disks on one shaft and without any disk on the other one, with a comparison to that in a large rotating disk filtration module.

Unless otherwise specified, the experiments were carried out at 25 °C with an inlet feed flow rate of 4 L min⁻¹. The concentration of CaCO₃ suspension was 200 g L⁻¹. Organic membrane in this chapter only refers to the tested nylon one. The mention “disk with vanes” for MSD system in next paragraphs refers to a disk equipped with eight radial 2 mm-height vanes on each side. Its total thickness is 6 mm when including the vanes. However “disk with vanes” for the large rotating disk module refers to a disk of 12-cm radius with eight radial 2 mm-height vanes on one side. As described in section 2.8.1 for each test, an initial period of filtration for about 90 minutes at a TMP of around 30 kPa was taken to obtain a stabilized particle layer on the membrane and very stable flux conditions. Then during a test, permeate flux measurement was made after 10-15 minutes filtration at each pressure setting, in order to permit the permeate flux to stabilize before recording it.

3.1 Membrane disks on one shaft and no disk on the other one

As observed by *HE et al.*[2007], working on overlapping disks configuration at a high feed particle concentration (200 g L^{-1}), the very large filtration rate created a local higher particle concentration in the narrow gap between two overlapping membranes, which cancelled the benefit of the enhanced shear rate due to the overlapping. Consequently, at speeds of 738 and 1037 rpm, the maximum permeate fluxes in the original arrangement with 12 ceramic membrane disks were almost identical to those obtained after removing the disks on one shaft. So in this work, the case of only 6 membrane disks on one shaft was studied firstly, and shear rates on the membrane were calculated in this case. Afterwards, the overlapping effect was investigated by introducing 6 metal disks on the other shaft.

3.1.1 Effect of TMP on permeate flux at different rotating speeds of membrane disks

Permeate flux for nylon membrane is displayed in Figure 3.1 as a function of TMP for three rotating speeds of 738, 1037 and 1930 rpm, and the data for ceramic membranes at the same conditions obtained by *DING et al.*[2006] are also shown in this figure for comparison. The permeate flux increases with increasing membrane rotating speed, and the largest speed of 1930 rpm produces the highest permeate flux, especially at a high TMP. For instance, with the organic membrane at 250 kPa, the permeate flux at 1930 rpm is $838 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, much larger than $630 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ obtained at 738 rpm. It is obvious that for each tested speed, the permeate flux rises with TMP. The limiting fluxes are attained at around 250 kPa.

Besides, the permeate flux of organic membrane is greater than that of ceramic membrane even though they have similar nominal pore size of $0.2 \mu\text{m}$. As shown in table 2.1, the water permeability of nylon membrane was measured to be $5180 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$, much larger than $704 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ bar}^{-1}$ for the ceramic one. It means that the nylon membrane is more hydrophilic, which probably accounts for a higher permeate flux with the nylon membrane.

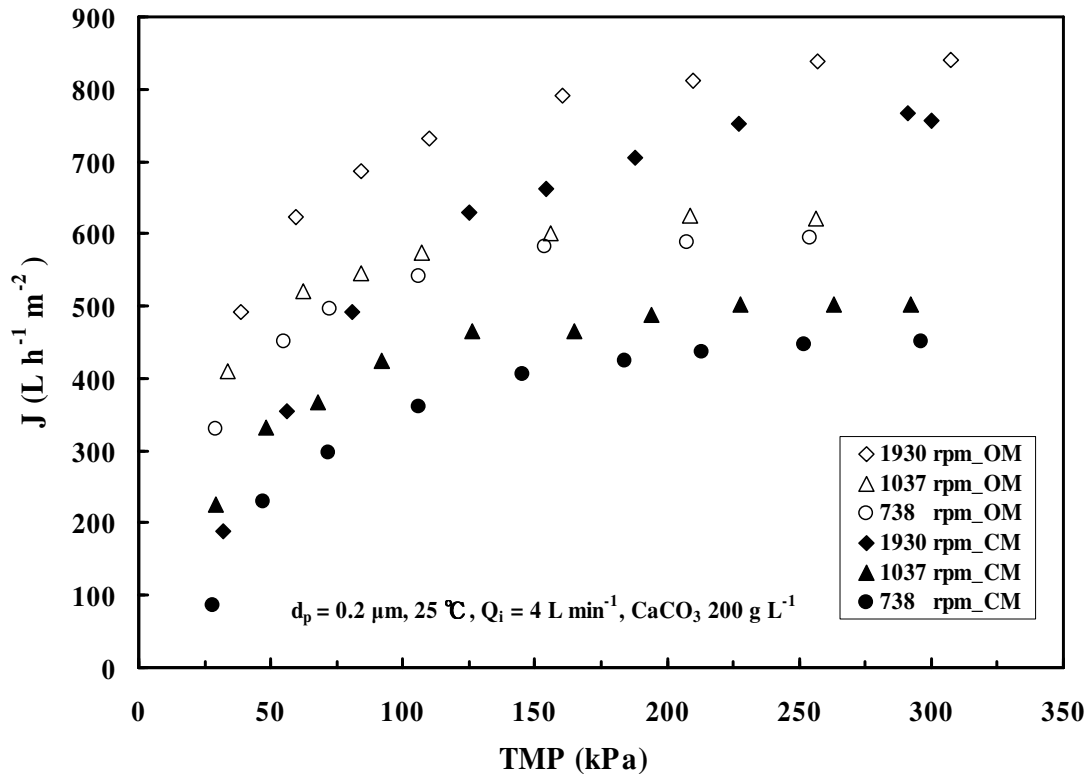


Figure 3.1 Variation of permeate flux with TMP at different membrane rotating speeds, for organic and ceramic membranes (OM: organic membrane, CM: ceramic membrane).

3.1.2 Permeate flux in a cyclical evolution of membrane rotating speed

In this test (see Figure 3.2), a moderate TMP is fixed at 100 kPa, while the organic membrane rotation is decreased from 1930 rpm to 738 rpm (step 1), and returns to the preceding 1930 rpm (step 2) progressively. A similar cyclical variation of rotating speed step by step was also made for ceramic membrane. This test aims at investigating the filter cake build-up and its removal from the membrane surface.

The CaCO_3 suspension has a mean particle size of $2.5 \mu\text{m}$ (see section 2.5.1), greater than the pore size of the membrane ($0.2 \mu\text{m}$), so the cake formation on the membrane surface would mainly account for a decrease in the filtrate flux.

As shown in Figure 3.2 for the ceramic membrane, the permeate flux decreases with the reduction of rotating speeds in step 1. In step 2, the flux vs. speed is close to that of step 1. Above 1340 rpm, fluxes in both steps are even confounded. Thus, the shear stress induced by

membrane rotating speed (larger than 1340 rpm) can eliminate totally the cake formed at lower speeds.

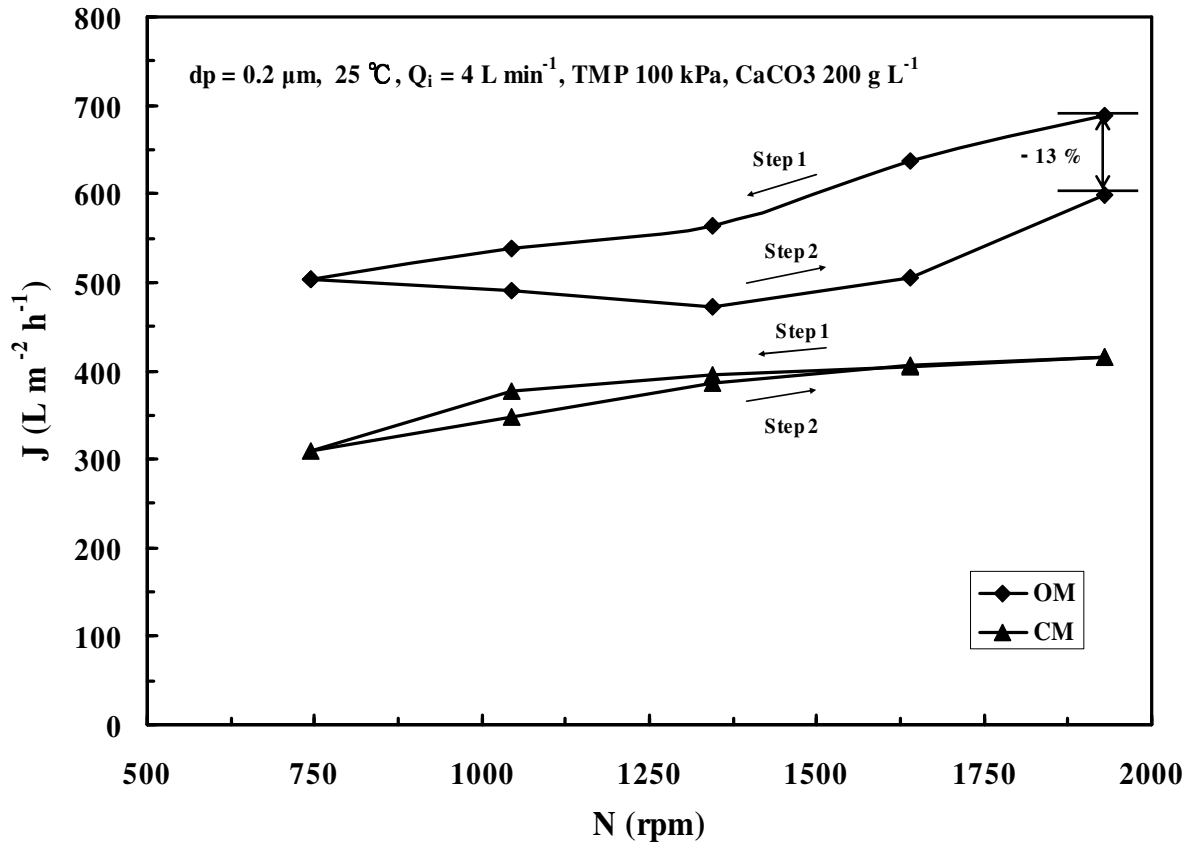


Figure 3.2 Variation in permeate flux under a cyclical variation in membrane disk rotating speed at constant TMP and concentration, for organic and ceramic membranes.

For the nylon membrane, the permeate flux decreases slightly when the membrane rotating speed is progressively reduced in step 1. Contrary to the ceramic membrane, in step 2, it continues decreasing slightly while the rotating speed passes from 738 to about 1340 rpm. After, it begins to rise, but does not reach the initial flux of the cycle at 1930 rpm (13% lower). CaCO_3 cake is formed gradually as the rotating speed is reduced in step 1, and its erosion only starts in step 2 when rotating speed reaches about 1340 rpm. But, even the highest speed tested on the pilot can not completely remove the filter cake. Higher speeds than 1930 rpm may probably erode more the particle cake but it is actually the maximum admissible speed for the laboratory pilot.

The different performance between these two kinds of membrane was also reported by

BOUZERAR [1999] with similar results, when he treated suspensions of ferric hydroxide by rotating disk module with nylon and ceramic membranes.

Besides, as mentioned above, it seems that the particle cake formed on the nylon membrane can only be eroded at a speed increased up to a critical value (about 1340 rpm). Similar observation was given by some researchers. The mechanism of cake growth from CaCO_3 suspension on an organic polysulfone membrane has been studied in cross-flow microfiltration by *OULD-DRIS et al. [2000a]*. They stated that the cake could only be eroded if the shear rate exceeded a certain critical value, probably due to cohesive forces acting on CaCO_3 particles. *AUBERT et al.[1993]*, who worked with a flat rotating microfiltration membrane disk, reported also the existence of a critical shear stress for the filter cake erosion.

The structure of organic membrane disk may explain the flux decrease in step 2 for nylon membrane. As shown in Figure 2.3, a metal ring is used to attach the organic membrane at the rim of the disk. Then, the membrane surface close to the ring is prone to particle deposition and the deposit is more difficult to erode by disk rotation, compared to the ceramic one (smooth disk). Besides, compared to the ceramic membrane, the diameter of the organic one is much smaller, due to the existence of the fixation ring, and consequently the shear rates generated at the organic membrane should be much lower. So the particle deposit at the organic membrane is less eroded. However, it can be expected that the introduction of metal disks on the bottom shaft can be very efficient to remove the particle cake on the organic membrane, because indeed the disk overlapping mainly occurs close to the ring region (see Figure 2.2). This will be discussed in section 3.2.2.

3.1.3 Permeate flux in MSD and LRD as a function of mean shear rates at membrane surface

The maximum permeate fluxes obtained when treating 200 g L^{-1} CaCO_3 suspension at various rotating speeds in MSD and LRD (large rotating disk modules) were plotted against the mean shear rate (γ_m) on the membrane in Figure 3.3 in log-log coordinates. The LRD pilot has been introduced in section 2.3. Mean shear rates on the membrane surface in the LRD module

can be calculated based on the equation 2.18 with appropriate values of velocity coefficients. In the MSD pilot, the shear rate was calculated for the case of only 6 membrane disks rotating on one shaft. An assumption was made to simplify the calculation, that is, the shear rate on one membrane is mainly induced by its own rotation, because there is no relative velocity between the neighboring membrane disks (as discussed in section 2.1.4). Then, the equations 2.4 and 2.6 are used to estimate the mean shear rates on the membrane in MSD.

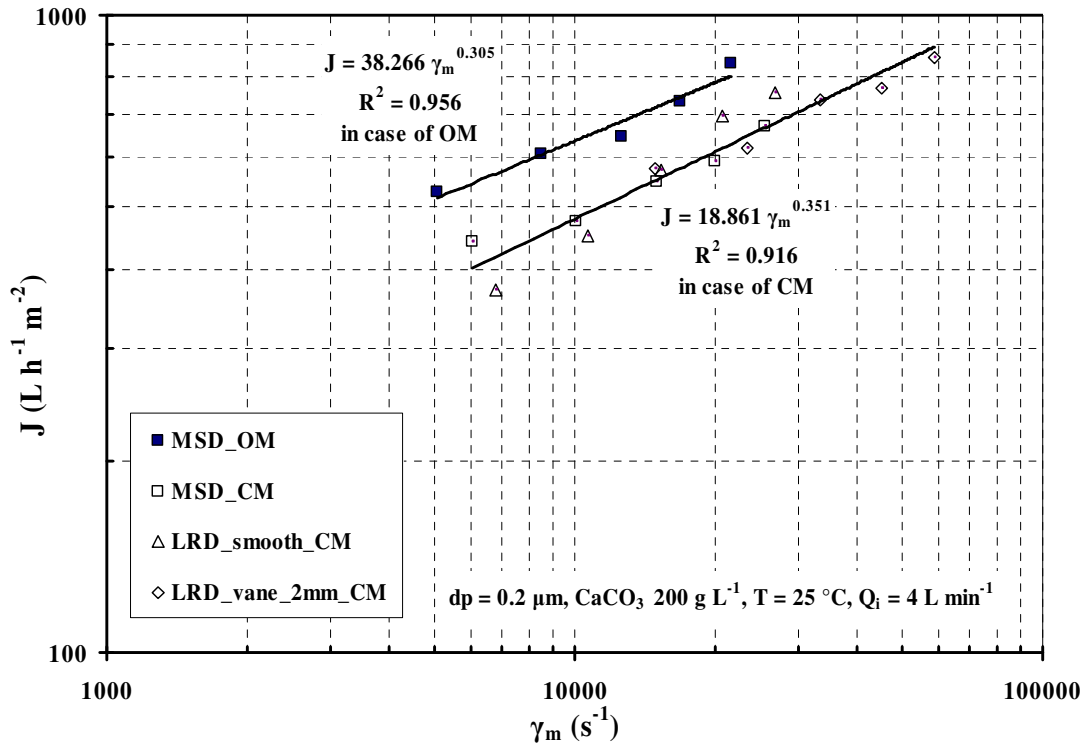


Figure 3.3 Variation of limiting permeate flux with mean shear rate on the membrane (log-log) for MSD and large rotating disk (LRD) pilots using organic and ceramic membranes.

As observed in Figure 3.3 with the ceramic membrane, the limiting permeate fluxes measured in the MSD and LRD modules (with or without vanes on the metal disks) fall on the same regression line in the log-log coordinates. The fluxes vs. shear rate are then given as

$$J = 18.861\gamma_m^{0.351} \quad (3.1)$$

While for the nylon membrane in the MSD module, the correlation of the limiting permeate fluxes vs. shear rate are expressed as

$$J = 38.266\gamma_m^{0.305} \quad (3.2)$$

The numerical coefficient in the equation 3.2 (38.266) is larger than that in equation 3.1 (18.861), which means the diffusivity of the nylon membrane is higher than that of the ceramic one. These results show that the permeate flux is mainly governed by the mean shear rate on the membrane, not by details of the internal flow and of the housing or disk geometry.

3.2 Membrane disks on one shaft and metal disks on the other one

Six metal disks (with vanes of 2 mm height) were mounted on the bottom shaft, rotating at an independent velocity from the disks (nylon membrane attached) on top shaft (see Figure 2.2 (b)). The purpose of this section is to study the disks overlapping on the permeate flux. The specific energy consumption in this modified MSD pilot was discussed. Our results were compared to those obtained in MSD with the same configuration but with ceramic membranes on the top shaft [HE *et al.* 2007]. In addition, the shear rates in this case haven't been estimated, since the flow between partially overlapping disks is unsteady and complex and no analytic solutions or CFD analysis is presently available. So the modeling of this complicated internal flow by CFD could be an interesting perspective to analyze accurately the MSD pilot.

3.2.1 Variation of permeate flux with time

Figure 3.4 shows the permeate flux variation as a function of time at a constant TMP of 27 kPa. Firstly, membrane disks were set to rotate at 738 rpm (marked as "I") for about one hour, and then the rotation was adjusted at 439 rpm for about half an hour, and finally the rotating speed was increased again to 738 rpm (marked as "II") for nearly half an hour. In all cases, metal disks on bottom shaft stayed at rest.

As noted in Figure 3.4 for 738 rpm (I), the permeate flux drops from 720 to 600 L h⁻¹ m⁻² for the first 2 minutes, and then decreases to a flux of 356 L h⁻¹ m⁻² after 62 minutes. Then the speed is decreased to 439 rpm, the permeate flux drops from 356 to 335 L h⁻¹ m⁻² directly, followed by a gradual decrease with time till 310 L h⁻¹ m⁻². The further re-acceleration to 738 rpm (II) makes the permeate flux rise abruptly to 670 L h⁻¹ m⁻², and 2 minutes later it drops to 520 L h⁻¹ m⁻², and then decreases with time till the end of the test at 324 L h⁻¹ m⁻².

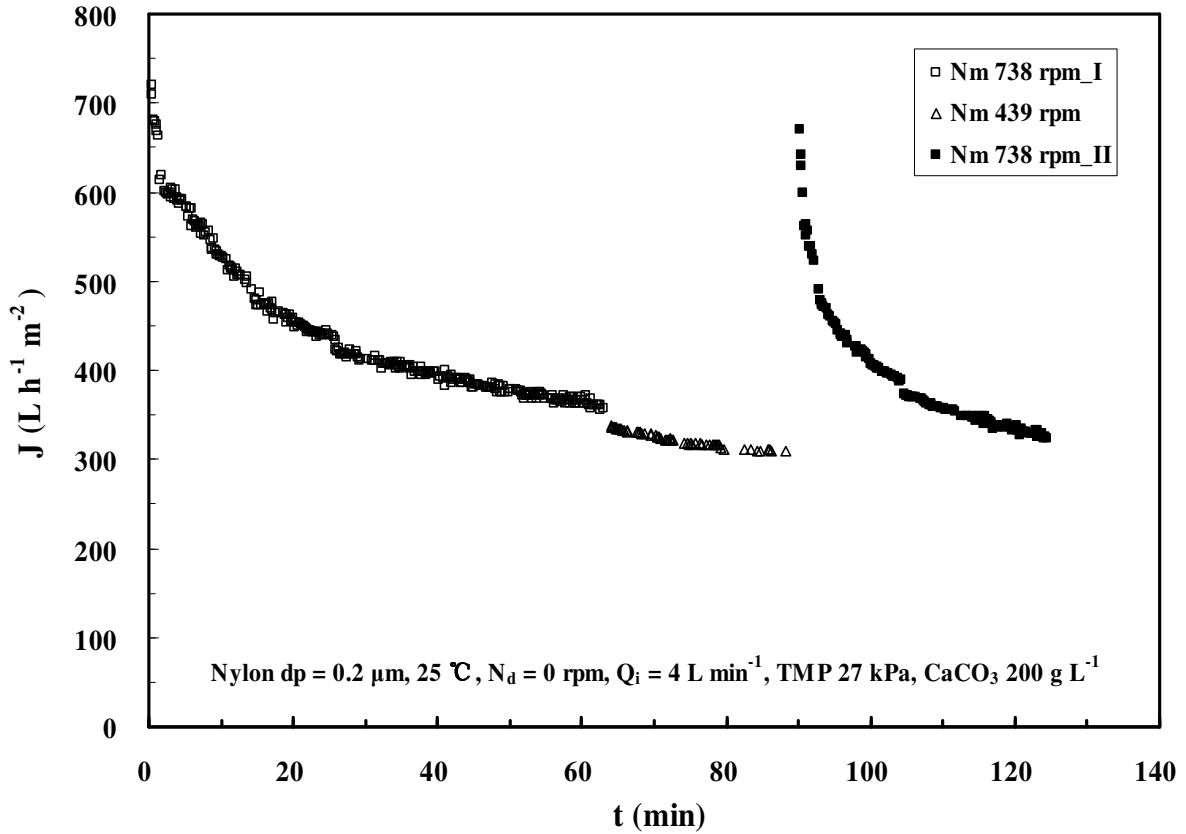


Figure 3.4 Variation of permeate flux of nylon membrane with time at different rotating speeds of membrane disks (N_m : membrane disk rotating speed, N_d : metal disk rotating speed).

When the permeate fluxes in all the above three steps are plotted against time in semi-log coordinates (Figure 3.5), it can be found that the permeate flux obeys the correlation in terms of time as follows

$$J = J_0 - K_c \ln(t) \quad (3.3)$$

Figure 3.5 shows that the mass transfer coefficient K_c at 738 rpm ($81.1 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ for step I and $68.4 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ for step II) is much larger than that for 439 rpm ($7.1 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$). It reveals the importance of membrane rotation in the mass transfer of solvent. K_c at 738 rpm (II) is a little bit lower than at 738 rpm (I), because more particles have deposited on the membrane surface at the lower speed of 439 rpm. Because of the particles deposition, the flux cannot be recovered at 738 rpm (II).

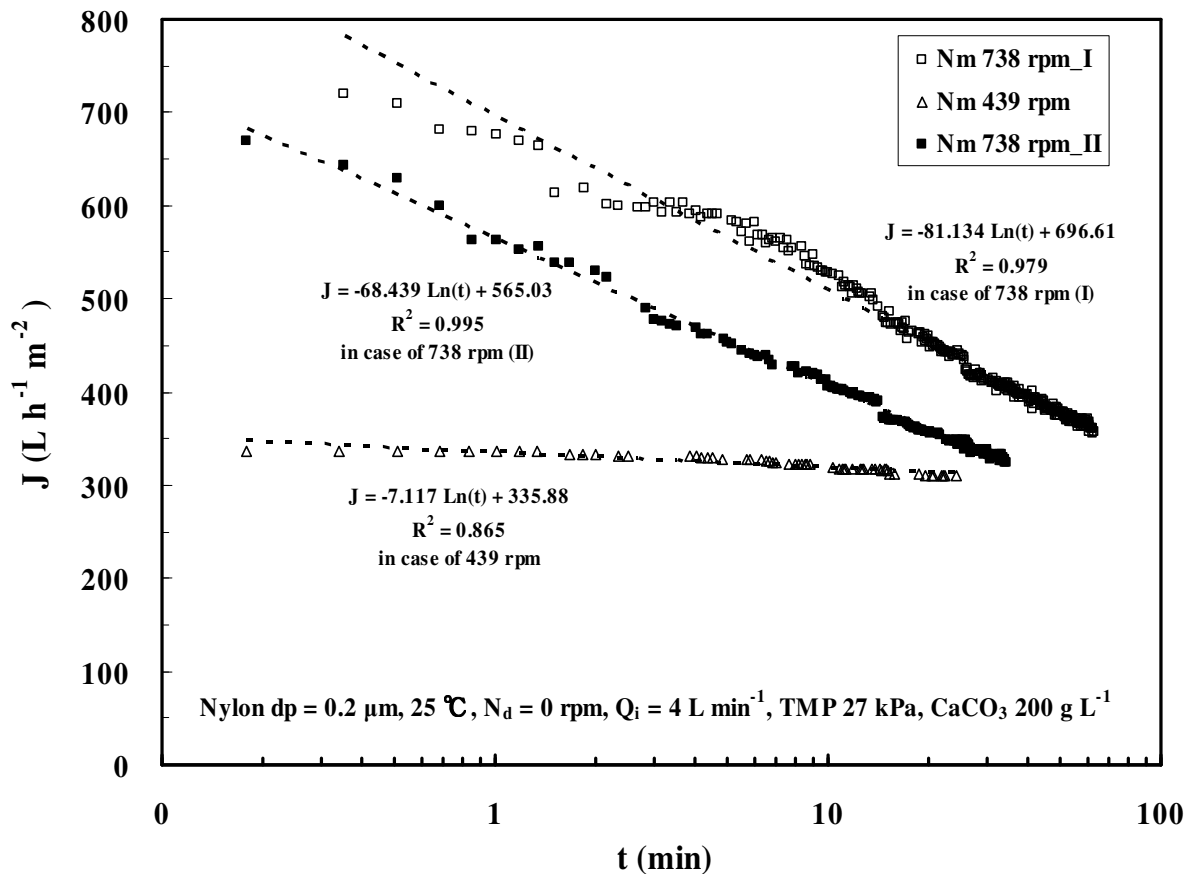


Figure 3.5 Variation of permeate flux of nylon membrane with time (semi-log) at different rotating speeds of membrane disks (data from Figure 3.4).

After the experiment, organic membrane disks were washed with hot water and subsequently with a basic solution. The water permeability of the washed membrane was measured to be $2660 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, nearly the half of its original value at of $5180 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$. As a result, this washing procedure cannot remove totally the membrane resistance caused by the fouling after a period of filtration. The washed nylon membrane was used to treat again the CaCO_3 suspension of 200 g L^{-1} , and the permeate flux with time is shown in Figure 3.6. It can be noted that the permeate flux of washed nylon membrane is obviously deteriorated compared to a new one. However, the decrease in permeate flux with time for washed membrane is less pronounced, and after 30 minutes, the flux stabilizes at around $320 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$. The same relation as the equation 3.3 can be also found for the washed membrane. The mass transfer coefficient K_c is then $33.5 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

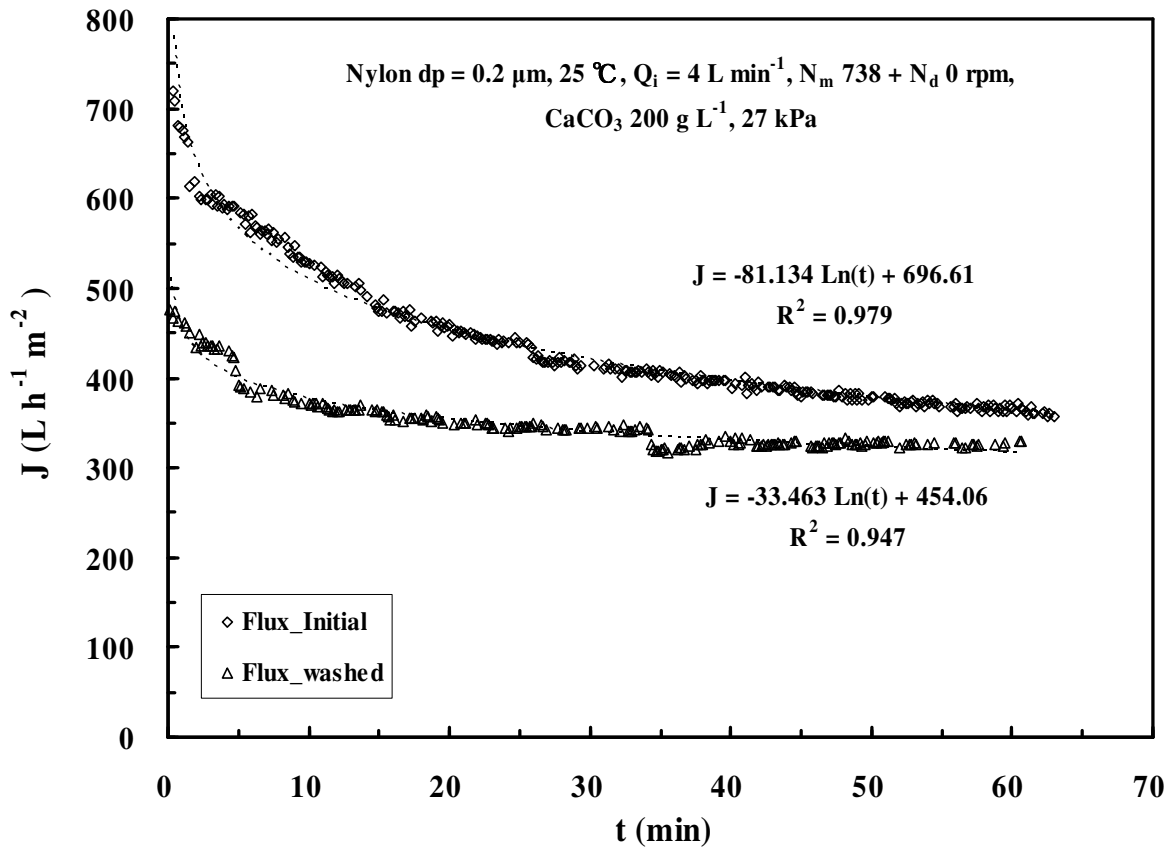


Figure 3.6 Variation of permeate flux with time for new and washed nylon membrane.

3.2.2 Effect of metal disks rotation and TMP on the variation of permeate flux

In this experiment, the rotating speed N_m of membrane disks was kept at 738 rpm, but the speed N_d of metal disk was varied. Figure 3.7 presents the permeate flux versus TMP for N_d at 738, 1336 and 1930 rpm for both organic and ceramic membranes. The values of ceramic membranes are obtained from literature [HE *et al.* 2007].

For each type of membrane, as expected, higher rotating speeds of metal disk permit higher permeate fluxes, especially at high TMP, and the permeate flux is minimized in absence of metal disks (Figure 3.7). When metal disks rotating at 1930 rpm, the permeate flux for nylon membrane at 300 kPa is nearly 3 times of that without metal disk ($1723 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ against $593 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$). This means the rotation of metal disk on the bottom shaft can help reducing a lot the particle deposit on the surface of membrane disks mounted on the top shaft, due to the overlapping. In addition, the TMP value at which the permeate flux reaches a plateau depends

on the rotating speeds. For example, the limiting fluxes are reached at around 200 kPa for both the cases of $N_d = 738$ rpm and no metal disks. But at higher N_d like 1930 and 1336 rpm, the limiting fluxes have not been observed in the range of tested TMP.

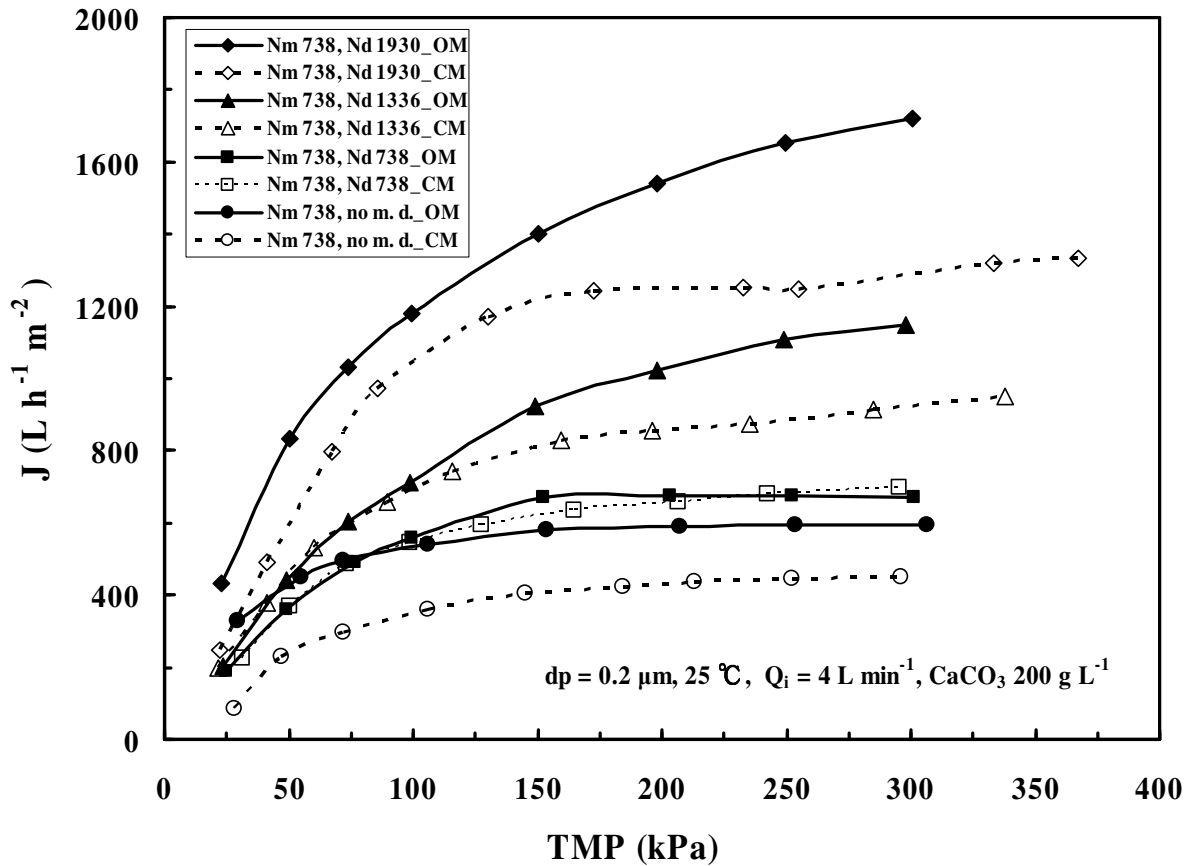


Figure 3.7 Variation of permeate flux with TMP at a fixed N_m of 738 rpm and various N_d of metal disks with vanes, including the case of no metal disks, for both organic and ceramic membranes (no m. d. = no metal disk).

It can be also observed obviously in Figure 3.7, when metal disk rotates at 1930 and 1336 rpm, nylon membrane gives a larger permeate flux than the ceramic one. The difference in flux between these two membranes increases with the TMP.

In the next series of experiments, the maximum speed 1930 rpm is chosen for the nylon membrane while the metal disks rotate slowly (144 rpm) or remain static. The case without metal disk is also examined. The permeate flux is plotted in Figure 3.8 as a function of TMP. It is worthwhile to note that even though the 1930 rpm reduces drastically the concentration polarization (particles deposit), a slow motion of metal disks still produce a significant

improvement in permeate fluxes. When the metal disks are present but static, the permeate fluxes are increased unexpectedly by 20% in average in the range of tested TMP compared to the case where metal disks are absent. This big unexpected increase confirms what has been assumed in the calculation of shear rates in the MSD. In section 2.1.4, it is suggested a Batchelor type of flow between neighboring disks on one shaft because in the MSD the gap ratio $s/(R_2 - R_1)$ is large. It means that the flow consists of boundary layers on each disk separated by a core of fluid rotating as a solid body at a speed $\omega_{\text{fluide}} = K\omega_{\text{disque}}$. As a result, when the metal disks are presented on the bottom shaft, it will hinder the rotation of the fluid core to create vortices. Consequently, the shear rates at the membrane can be increased notably.

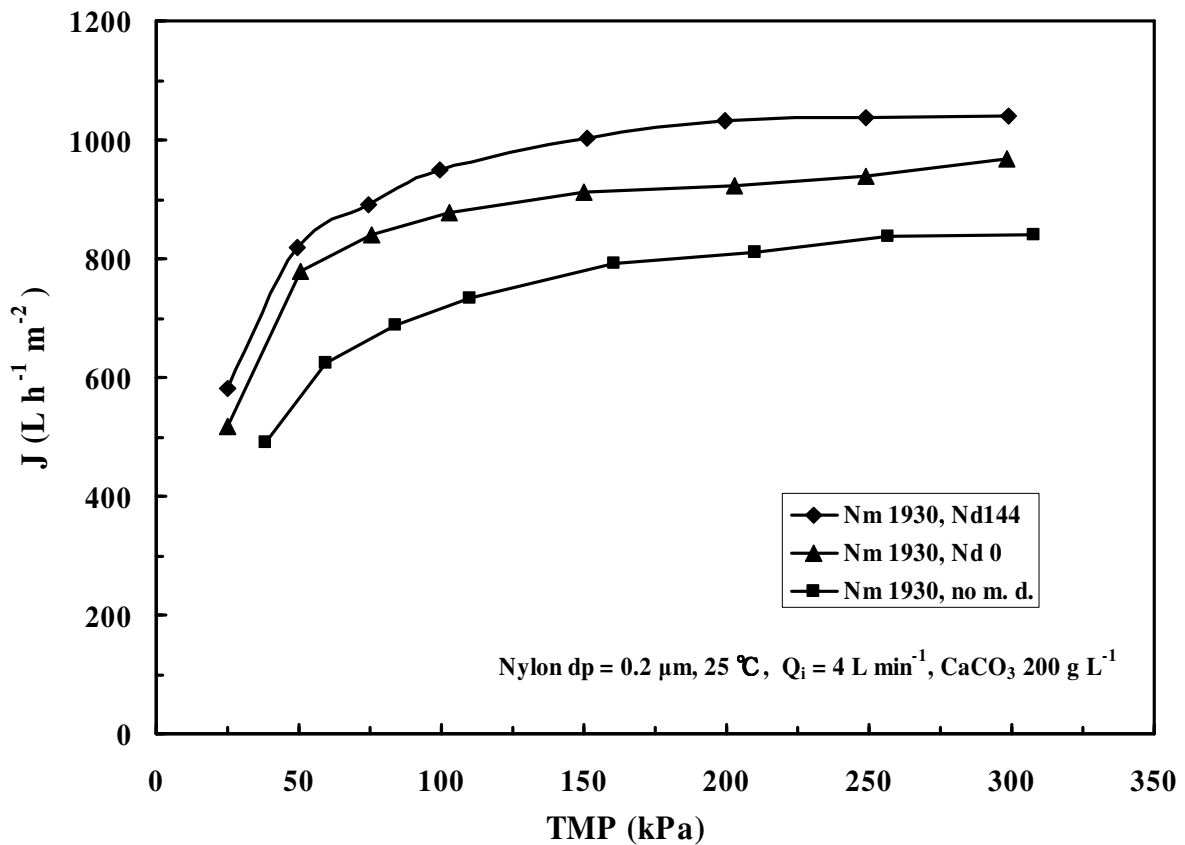


Figure 3.8 Variation of permeate flux with TMP at a fixed N_m of 738 rpm with N_d of 144 rpm, with static metal disks, and without metal disks.

Moreover, this big unexpected increase in the permeate flux arouses interest to discuss the energy consumption. At 300 kPa with stationary metal disks, the specific energy consumption

is calculated to be 2.07 kWh m^{-3} , 13.1% lower than in absence of metal disks (2.38 kWh m^{-3}). Besides, at 300 kPa, the specific energy consumed at $N_d = 144 \text{ rpm}$ turns out to be 2.24 kWh m^{-3} . These results indicate that a slow or zero rotation of metal disks in the MSD pilot can reduce the specific energy consumption. However, if N_d becomes higher, the energy consumption will rise quickly, due to friction forces on disks with vanes. It will be discussed in section 3.3. This section shows also how to calculate the specific energy.

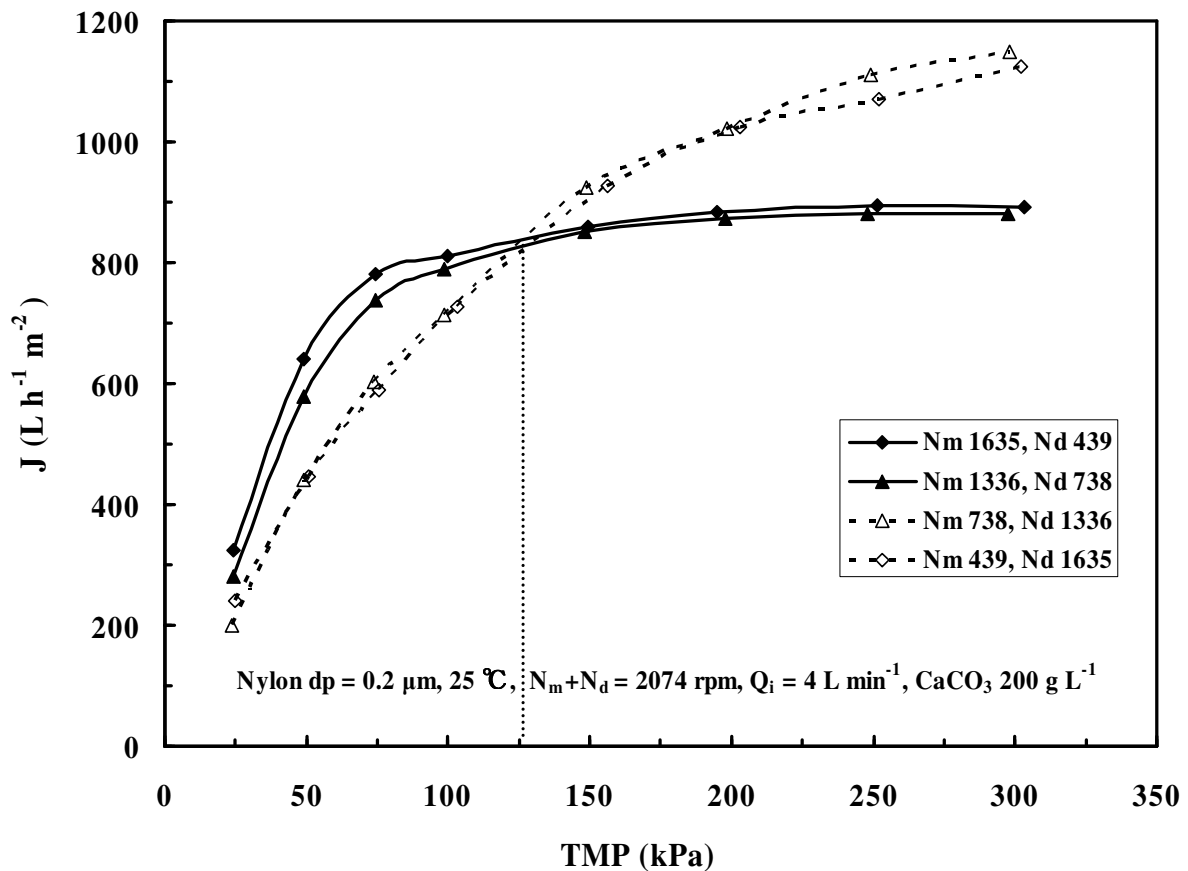


Figure 3.9 Variation of permeate flux with TMP for various combination of N_m and N_d such that $N_m + N_d = 2074 \text{ rpm}$.

The third series of tests for nylon membrane consisted in varying the rotation speed of both shafts while keeping $N_m + N_d = 2074 \text{ rpm}$. These tests aim at knowing which disk rotation (nylon membrane or impermeable metal disk) impacts more on the permeate flux. Figure 3.9 presents the permeate flux vs. TMP.

Firstly, it can be seen that the two cases ($N_m = 1635$ & $N_d = 439 \text{ rpm}$; $N_m = 1336$ & $N_d =$

738 rpm) give a similar evolution of permeate flux. As to the other two tested cases, where N_m is greater than N_d , the curves of permeate fluxes are also confounded.

Secondly, it seems that a high rotating speed of impermeable metal disks can bring a notable increase in the permeate flux, at a TMP over about 130 kPa. For example at 200 kPa, the flux for the case ($N_m = 439$ & $N_d = 1635$ rpm) is 20% higher than that for the inverse configuration ($N_m = 1635$ & $N_d = 439$ rpm). This gain in permeate flux increases with TMP till the highest tested TMP of 300 kPa. This observation is different from the report of *HE et al. [2007]*. They indicated that it was more efficient to increase the permeate flux by raising the membrane rotation speed (N_m) rather than that of metal disks (N_d).

So, Figure 3.9 emphasizes again the importance of metal disk rotation on the bottom shaft in the MSD module. The structure of organic membrane disk may again account for this result. As discussed in section 3.1.2, the particle deposit on the membrane in the annular region near the metal annulus (see Figure 3.10) is not easily removed by membrane rotation. Therefore when the metal disks turn, the strong fluid instability they generate will help a lot to erode the cake, because disk overlapping actually occurs in this region. Thus, the metal disk rotation seems to be more important when using the disks with organic membranes on the top shaft.

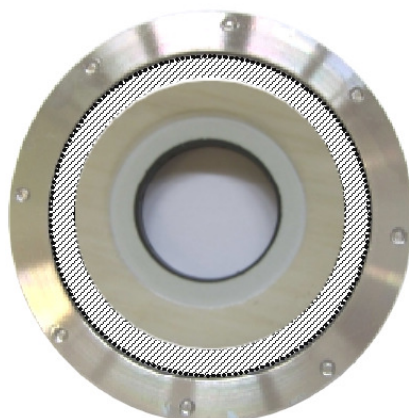


Figure 3.10 Hatched region of the membrane prone to particle deposition.

3.2.3 Variation of permeate flux with N_d at 300 kPa and a fixed N_m of 738 rpm

The permeate fluxes at various speeds of metal disks are depicted in Figure 3.11. The membrane rotation is fixed at 738 rpm and the TMP is 300 kPa. Data for the ceramic

membrane come again from literature [HE et al. 2007]. For N_d inferior to about 1100 rpm, the permeate fluxes of nylon and ceramic membranes are similar, and above that speed, the permeate flux of nylon membrane is clearly improved compared to the ceramic one. The difference in their permeate flux increase with N_d . For example, the permeate flux of nylon membrane ($1723 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$) is 35.1% higher than that of ceramic one ($1275 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$) at 1930 rpm. This observation confirmed again the metal disk rotation has actually a deep impact on the permeate flux in MSD equipped with organic membranes, as discussed earlier (section 3.2.2).

In addition, from Figure 3.9 and Figure 3.11, it seems that there is a limit of metal disks speed and TMP to get better performances (e.g. permeate flux) in MSD with the organic membranes. The limits are about 1100 rpm and 130 kPa.

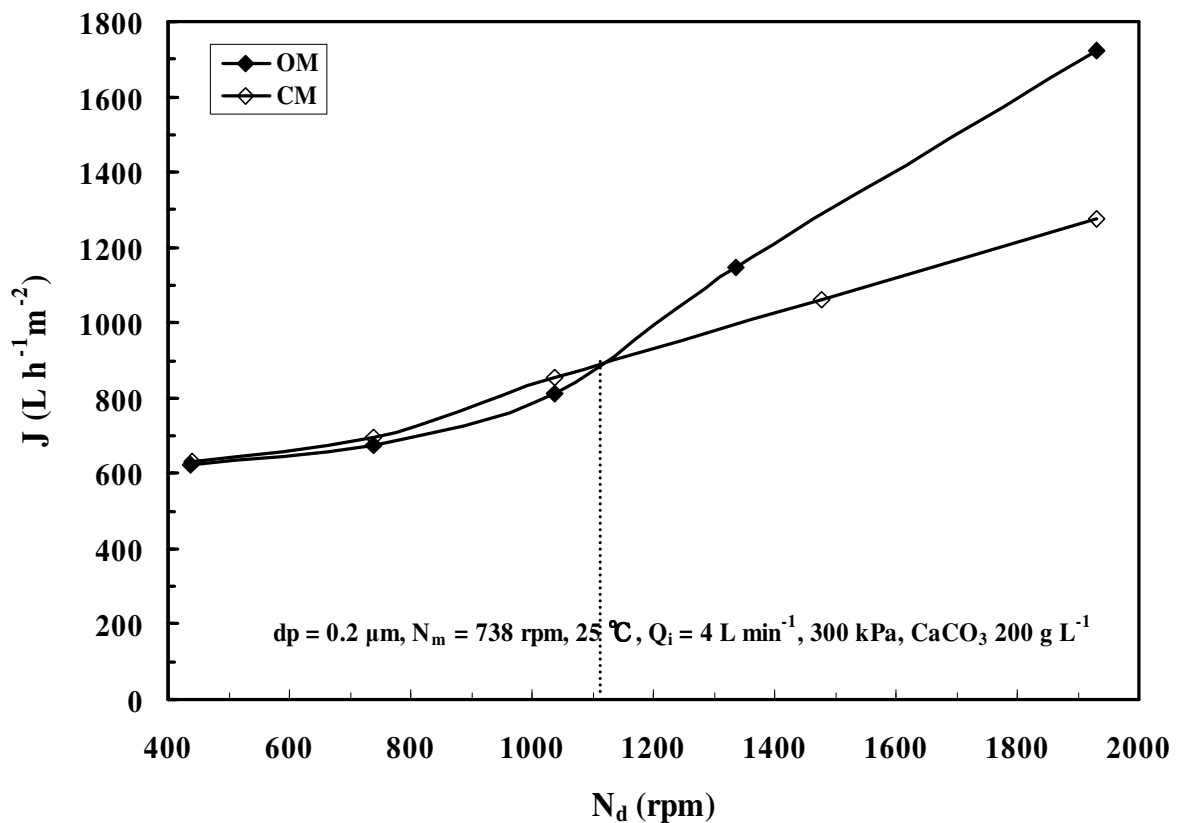


Figure 3.11 Effect of N_d on the permeate flux at a fixed N_m of 738 rpm and a TMP of 300 kPa, for both organic and ceramic membranes.

3.2.4 Permeate flux in a cyclical variation of the organic membranes speed with a constant speed of the metal disks

Figure 3.12 illustrates the permeate flux of nylon membrane at 100 kPa under a cyclical variation of the membrane speed between 738 and 1930 rpm. The filtration was first carried out with N_m regressing from 1930 rpm to 738 rpm, followed by a progressive increase till 1930 rpm (cycle 1). At the end of cycle 1, a similar cyclical variation of N_m was repeated (cycle 2). The cycle obtained in the absence of metal disk (see Figure 3.2) was also plotted in Figure 3.12 for comparison.

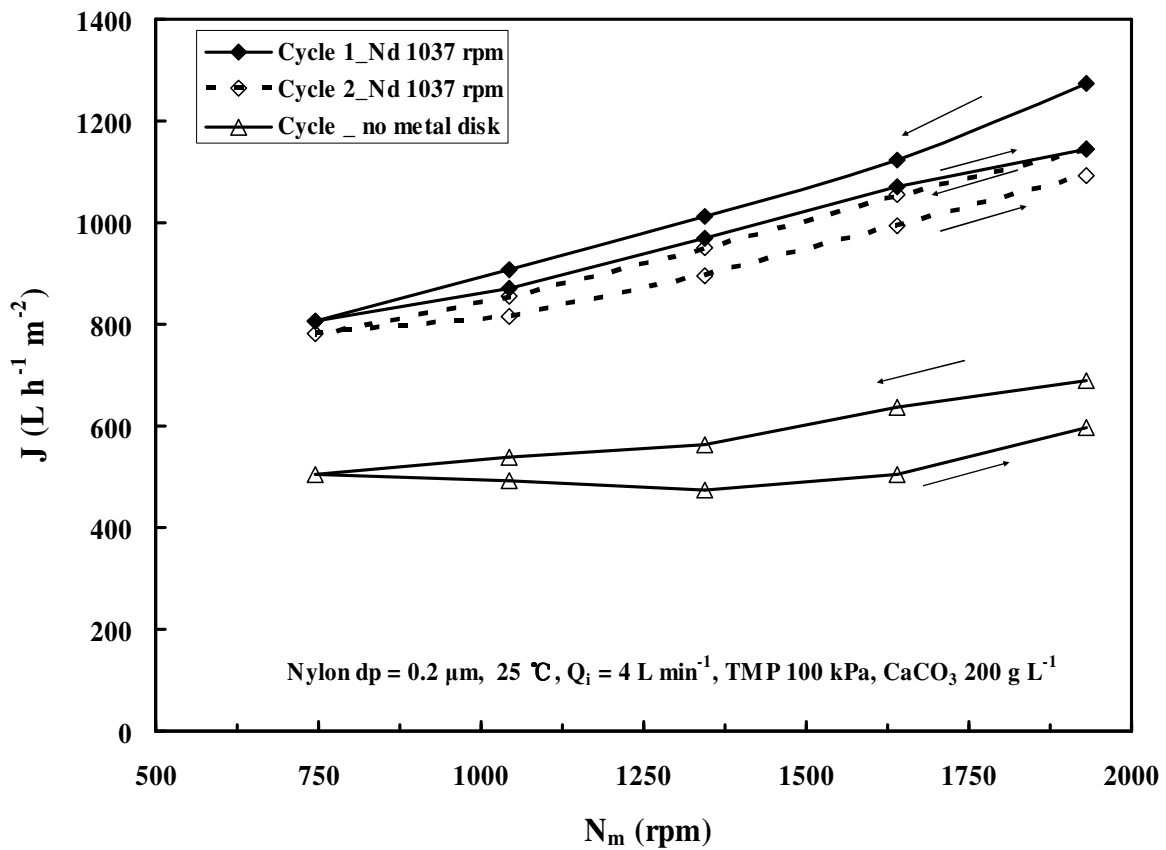


Figure 3.12 Variation in permeate flux under a cyclical variation in membrane speed at a constant TMP, without metal disk and with metal disks rotating at 1037 rpm.

For the cycle with no metal disk, as discussed in 3.1.2, the permeate flux declines when the speed was increased (in step 2) from 738 rpm, but at 1340 rpm the flux begins to rise. In the cycles 1 & 2, with the metal disks under a constant motion of 1037 rpm, this behavior disappears. The permeate flux increases progressively with increasing N_m .

However, in the cycles 1 & 2, the lower part of each cycle does not match the upper part revealing that the particle deposit formed during the reduction of speed (upper part of the cycle) is still not eliminated completely when the shear stress is increased again. The same phenomenon is noted when the cycle 1 is compared to cycle 2. For the repeated cycle 2, the permeate flux is lower than that in cycle 1. At the end of cycle 2 (at 1930 rpm), the permeate flux is $1093 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, actually 14.3% lower than the initial flux of cycle 1 ($1275 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$).

These results confirm again the positive effect of the disk overlapping on permeate flux, and the explanation in section 3.2.2 about the impact of the structure of the disk with a metal ring attaching organic membranes at the disk rim. However, though the disk overlapping has a very positive effect, all the previous tests put in evidence that a cake deposit still occurs even at very intense shear conditions in MSD equipped with organic membranes.

3.3 Energy considerations

Figure 3.13 displays the specific energy per m^3 of permeate at the TMP of 300 kPa as a function of N_m for both ceramic and organic membranes. The specific energy represents the net electrical power consumed by the rotating membrane disks (P_d) divided by the permeate flow rate (Q_p). The value of P_d is calculated by subtracting the power consumed by the empty system from the power during filtration at the same rotating speed. The power was measured with a multimeter (Metrix MX 240, Chauvin Arnoux Group, France).

As seen in Figure 3.13, more specific energy is consumed for the organic membranes than for the ceramic ones. This difference becomes clearer after 1037 rpm. But below, the specific energy consumptions for the both membranes are close at about 0.8 kWh m^{-3} . In the range of tested speeds, the maximum specific energy consumption is 2.9 kWh m^{-3} for the nylon membranes, and 1.7 kWh m^{-3} for the ceramic ones.

The larger energy consumption in the case of organic membranes is inherent to the disk shape. Figure 2.3 (a) and (b) show the structures of organic membrane disk, which has a metal ring at the rim. Figure 2.3 (c) presents the shape of ceramic membrane as a smooth circular disk. The

outer diameters of organic and ceramic membrane disks are the same. Therefore, the effective area of organic membrane on each disk (55 cm^2) turns out to be around half of the ceramic one. Figure 3.1 has shown that the permeate flux of organic membrane is higher than that of ceramic one, but in fact, on the contrary the permeate flow rate of organic membrane is much lower due to its much smaller effective area. In addition, from experimental measurements it can be found that the net electrical energy consumption is close for the both types of membrane disks. As a result, the specific energy consumption with the organic membranes is higher.

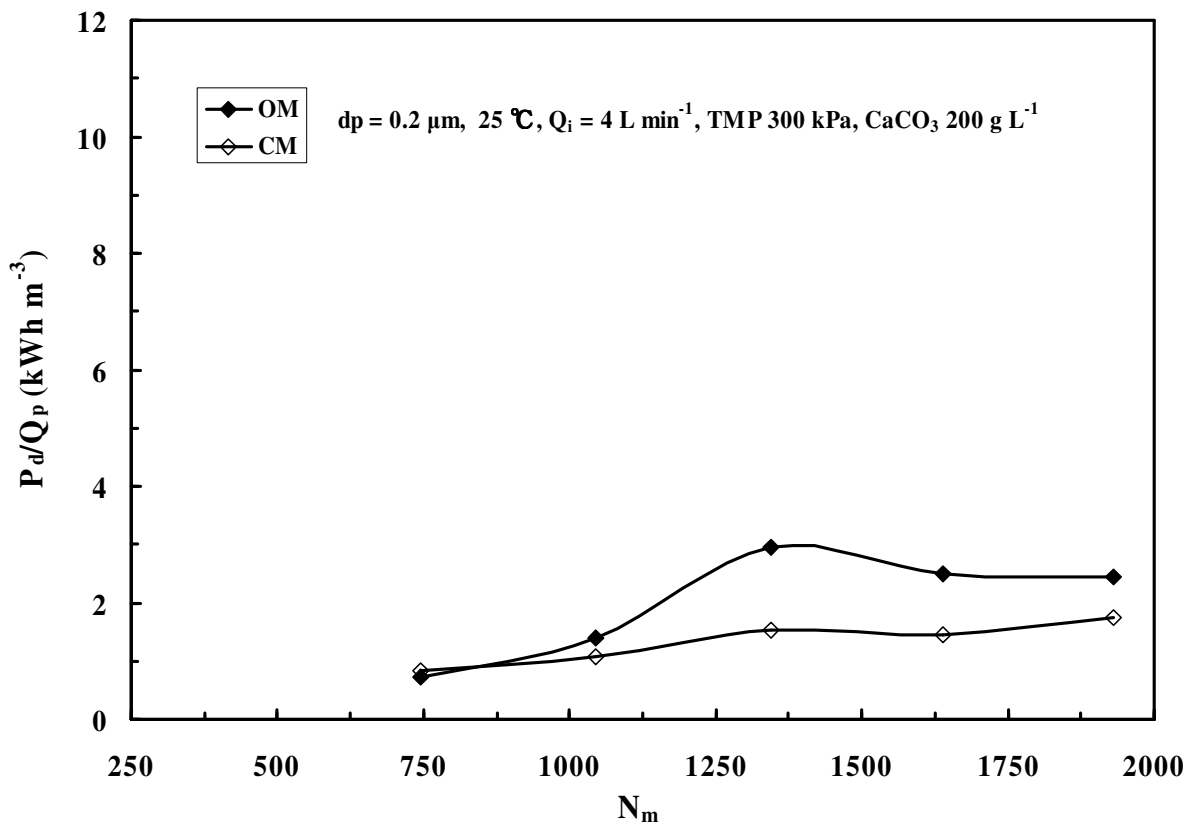


Figure 3.13 Specific electrical energy per m^3 of permeate consumed by friction of ceramic and organic membrane disks as a function of N_m (no metal disks).

Next, the energy consumption is discussed in the case of metal disks with vanes on the bottom shaft. The total specific energy per m^3 of permeates consumed by both membrane and metal disks at 300 kPa is plotted in Figure 3.14 as a function of N_d for $N_m = 738 \text{ rpm}$. First of all, as metal disks turn faster, the specific energy consumption rise quickly. Besides, the specific

energy consumption with organic membranes is still higher than that of ceramic ones. Although as shown in Figure 3.11 the metal disk rotation (N_d) plays a large role on the improvement of permeate flux for organic membranes, the permeate flow rate was still lower compared to the ceramic membranes, even at 1930 rpm. Therefore, the MSD system equipped with organic membranes is still more energy consuming. However, it can be expected that the energy consumption for the organic membrane in industrial scale could be reduced significantly. Indeed, the industrial disk is much larger (such as $\varnothing 31$ cm in the Westfalia commercialized MSD system), which makes the metal ring (used at the rim to fasten organic membrane) have less effect on the effective area of organic membranes.

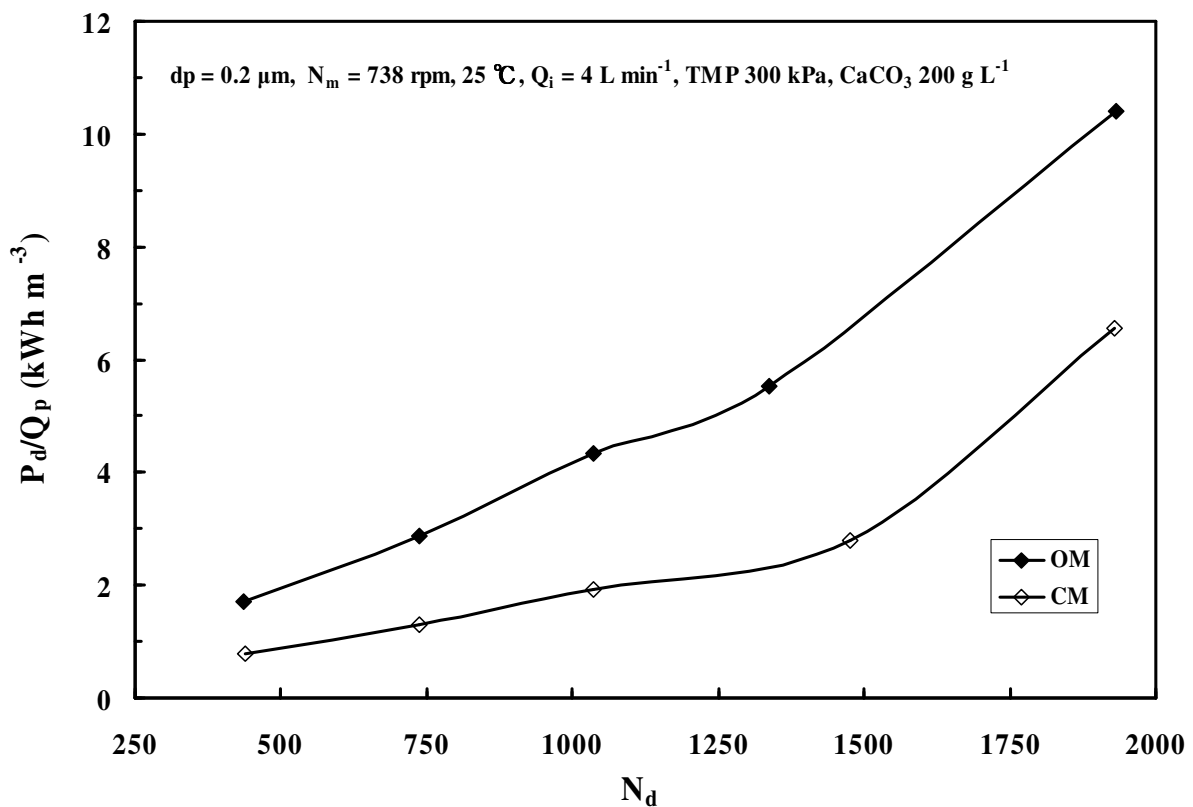


Figure 3.14 Specific electrical energy per m^3 of permeate consumed by membrane (ceramic and organic) and metal disks as a function of N_d at a fixed N_m of 738 rpm.

3.4 Conclusion

A new design of MSD laboratory pilot, permitting to use organic membrane disks, has been investigated and analyzed in this work by comparison to a previous design in which only ceramic membrane disks were used. The results demonstrate that in microfiltration of CaCO_3 suspensions, the organic membrane can produce higher permeate fluxes than the ceramic one. But the particle cake formed on the surface of organic membrane seems to be more important. When introducing metal disks on the bottom shaft, even when they do not rotate, there is an evident increase in permeate flux. The rotation of metal disks turns out to be very efficient to reduce the concentration polarization on the surface of organic membrane disks. Indeed, the strong fluid instabilities generated by the disk overlapping helps a lot to erode the particle deposit on the surface of membrane in the neighboring region to the metal annulus, which is placed at the rim of the disk to fix the organic membranes.

Mean shear rates on the membrane surface in both MSD and LRD modules are calculated to study their effect on the limiting permeate fluxes. It has been found that the permeate fluxes versus the mean shear rates were well correlated by a power function for each type of membrane. This result led us to postulate that mean shear rate on the membrane is the main parameter governing the permeate flux in these two dynamic filtration systems.

Finally, the specific energy consumptions in MSD pilot by organic and ceramic membrane disks are compared. The organic membrane disks consume more specific energy than the ceramic ones, no matter with or without metal disks on the other shaft. This is because of the structure of organic membrane disks, which makes the effective area of organic membrane to be nearly half of the ceramic one. The problem would probably be solved in an industrial scale MSD system, such as the Westfalia commercialized MSD separator consisting of membrane disks of 31 cm in diameter. The effective area of the organic membranes in an industrial system would be less cut down by the fixation parts on the membranes disks.

CHAPITRE 4 :

ULTRAFILTRATION OF ANIONIC

SURFACTANT SOLUTIONS WITH

MSD AND ROTATING DISK MODULES

In chapter 3, a modified MSD laboratory pilot was studied by microfiltration of CaCO_3 suspensions at 200 g L^{-1} . In this chapter, the MSD pilot will be applied into the ultrafiltration of model wastewater (solutions of anionic surfactant). Most of the studies published to date on the treatment of surfactant solutions were carried out with classical crossflow ultrafiltration, and the experiments were mainly performed at pressures less than 300 kPa. The maximum TMP in the MSD pilot is 500 kPa, while in our rotating disk module of dynamic filtration, it is about 4000 kPa. Thus, in this chapter the rotating disk system (RD) will also be used to ultrafilter anionic surfactant solutions.

Firstly, for the ultrafiltration of SDBS solutions with the MSD system, effects of transmembrane pressure (TMP), membrane rotating speed, and the disk overlapping on the permeate flux and retention are studied. Next, SDBS and SDS solutions are treated by the rotating disk module. Influences of different parameters (TMP, disk rotating speed, membrane pore size, disk shape, and the surfactant concentration) were investigated. The shear rates on the membrane and the specific energy consumption are also discussed. Finally, these two systems are compared in terms of the permeate flux, the retention and the specific energy consumption. The rotating disk system is also compared to two other classical filtration systems.

Unless otherwise specified, the experiments were carried out at $25 \text{ }^\circ\text{C}$ with an inlet feed flow rate of 3 L min^{-1} . PES and ceramic membranes were both used for the MSD system, while only PES membrane was used in the RD module. The properties of the membranes are shown in Table 2.1. The ceramic membrane used is of 5 nm pore size, which corresponds to 10 kDa MWCO, according to the information from the supplier Westfalia. Disk with vanes for the RD module refers to the disk equipped with eight vanes of 6 mm in height and 2 mm in width. It is different from that used in the MSD system, which has been described in chapter 3. In addition, the metal disk used in the MSD system is only the disk with vanes. Each measurement was made after 10-15 minutes filtration at each pressure setting, long enough to obtain a stabilized flux.

Surfactant concentrations used in the experiments were expressed in units of CMC (critical micelle concentration).

4.1 Tests in the MSD module for ultrafiltering SDBS solutions

CMC (critical micelle concentration), is important for analyzing the characteristics of micellar surfactant solutions. So the tests are carried out firstly at this concentration to study the effects of disk rotating speed, and TMP, etc.

4.1.1 Membrane disks on one shaft for 1 CMC SDBS solutions

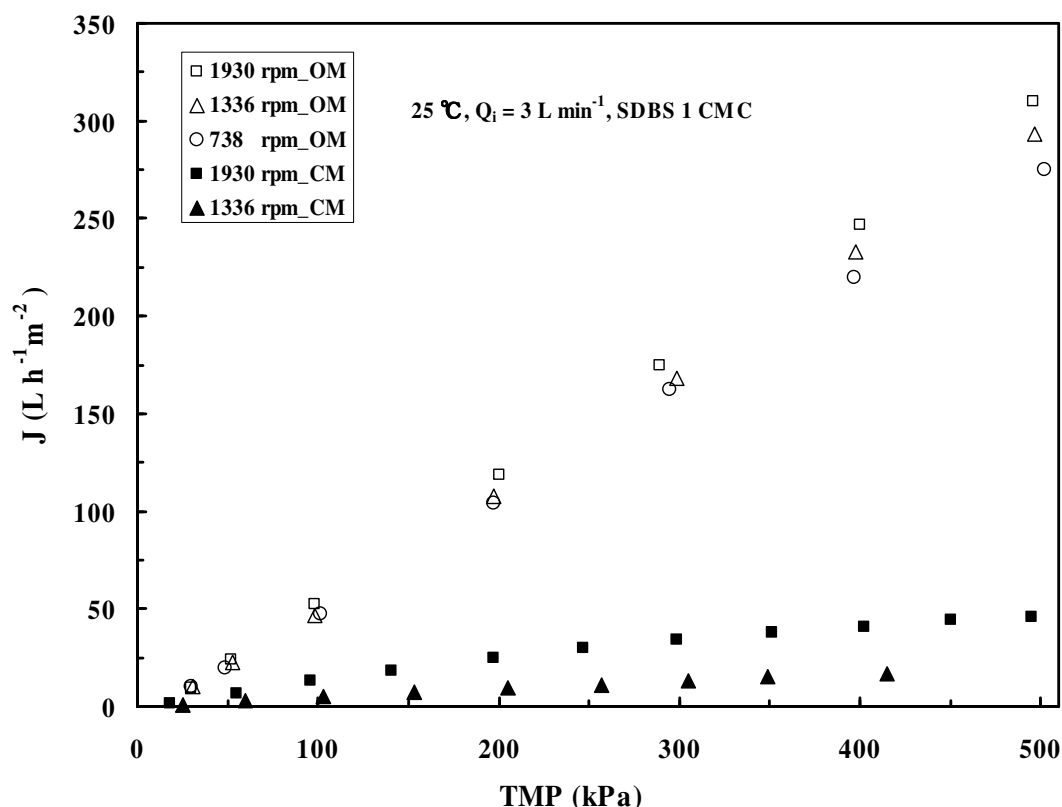


Figure 4.1 Effect of TMP on permeate flux at different membrane rotating speeds for PES and ceramic membranes.
(OM: organic membrane PES 10 kDa, CM: ceramic membrane 5 nm)

The ultrafiltration tests of 1 CMC SDBS solutions were carried out with both PES and ceramic membranes in the MSD pilot. The variation of permeate flux is plotted in Figure 4.1. The permeate flux of the ceramic membrane is much lower than that of the organic one. At 1930 rpm and 500 kPa, the permeate flux of PES membrane is $310 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, nearly 6.7 times that of the ceramic one. As discussed in section 3.1.1, the organic (nylon) membrane produced

also a larger permeate flux than the ceramic one in the microfiltration of mineral suspensions.

Besides, the permeate flux of the PES membrane rise linearly with increasing TMP for all tested speeds, but at a fixed TMP, the flux gain due to the increase in the rotating speed is not evident. It can be deduced that in this shear induced ultrafiltration of SDBS solutions, the concentration polarization on the PES membrane is not very important in the range of tested TMP. The flux gain will increase if the TMP can be raised over 500 kPa.

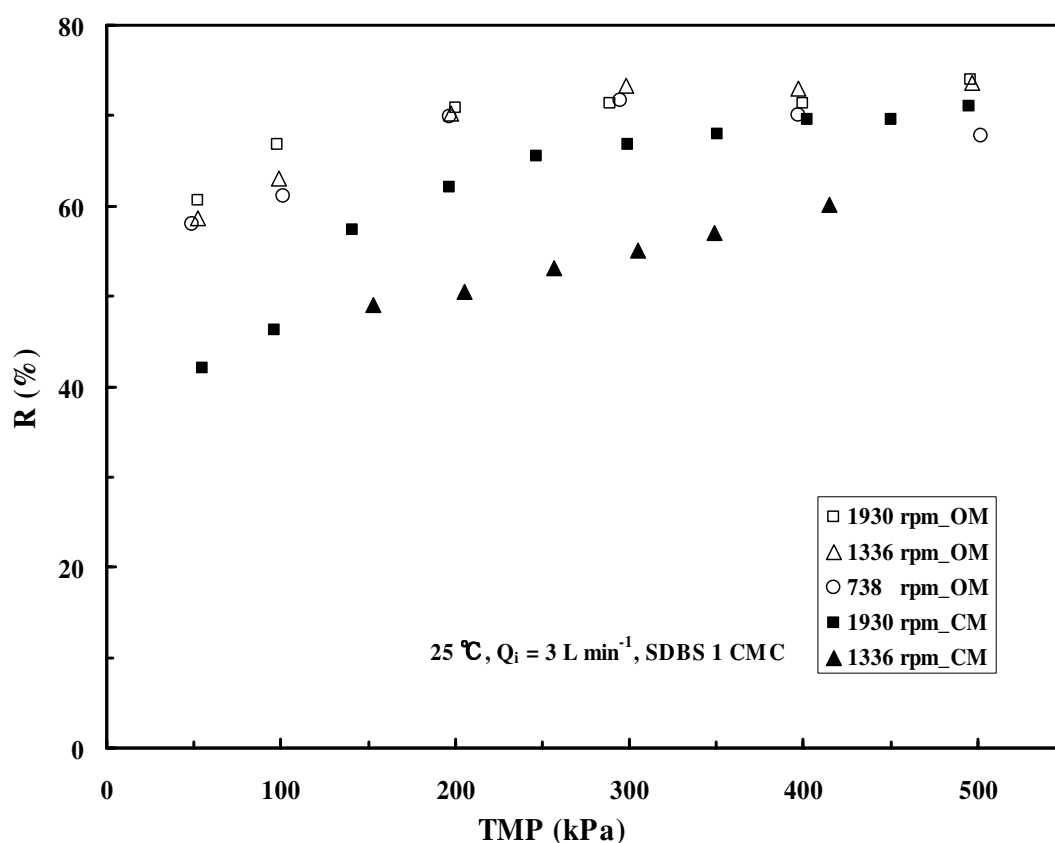


Figure 4.2 Effect of TMP on retention at different membrane rotating speeds for both PES and ceramic membranes.

Figure 4.2 shows the variation of membrane retention with TMP. The rejection of the PES membrane is almost independent on the rotating speed, and it remains more or less stable at 71 % at a TMP over 200 kPa. The PES membrane rejected more surfactant than the ceramic one under the same condition. Contrary to the PES membrane, the retention of ceramic membrane is dependent on the rotating speed, and it rises slightly with increasing TMP.

Moreover, the above results indicate that the internal fouling is very important for the ceramic

membrane when treating SDBS solutions, giving a reduction in the effective membrane pore size. Thus, its retention increases with the TMP [VAN REIS *et al.* 1999] and the permeate flux is rather low. This phenomenon of membrane fouling will be also discussed in section 4.2.2.2.

4.1.2 Membrane disks on one shaft and metal disks on the other one for 1 CMC SDBS solutions

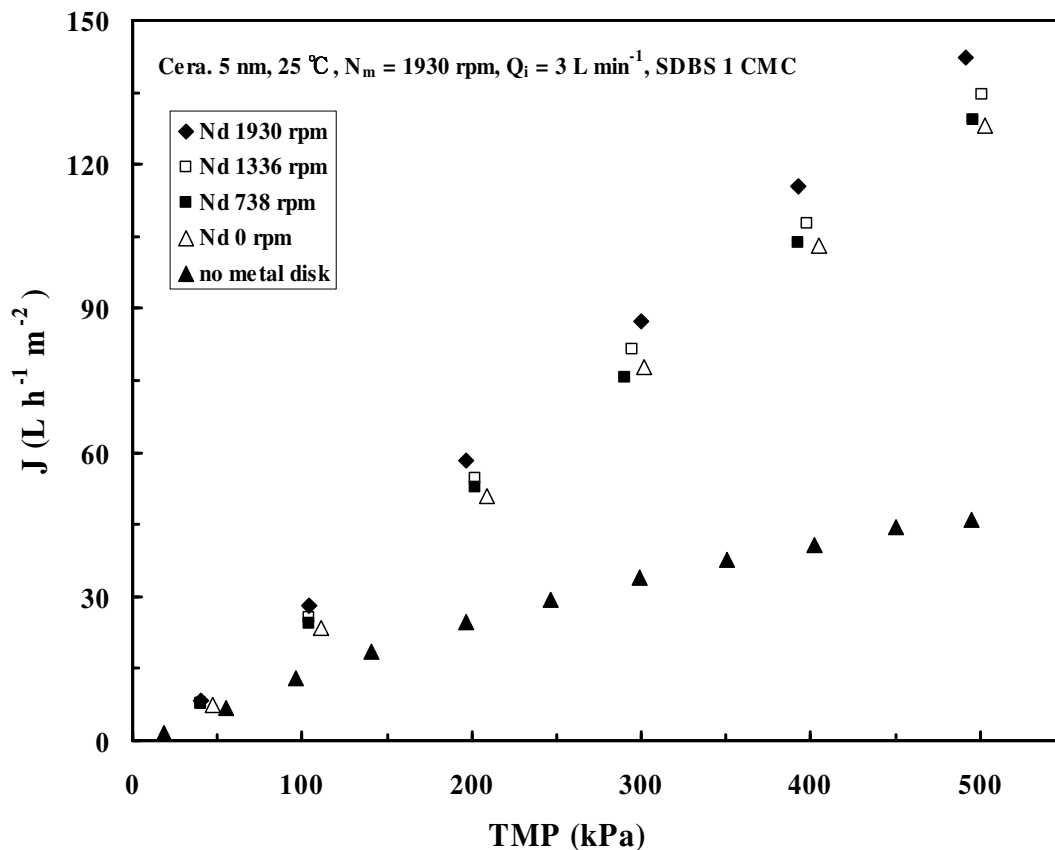


Figure 4.3 Variation of permeate flux with TMP at a fixed N_m of 1930 rpm and various N_d (including the case of no metal disk) for ceramic membrane.

Firstly ceramic membrane was used in the ultrafiltration of 1 CMC SDBS solutions. Figure 4.3 depicts the permeate flux versus TMP at different speeds of the metal disks (N_d). Membrane speed (N_m) is fixed at 1930 rpm. It is amazing to be noted that without metal disk on the bottom shaft, the permeate flux is extraordinarily low. When metal disks are mounted but stay stationary, the permeate flux becomes almost 2.8 times higher at 500 kPa. It reveals that the disk overlapping has a great effect on the permeate flux, as discussed in chapter 3.

However, the flux gain due to the increase in N_d is not notable even between 0 and 1930 rpm. As discussed above, this gain is expected to be increased at higher TMP than 500 kPa, since the flux is always pressure dependent in the range of tested TMP.

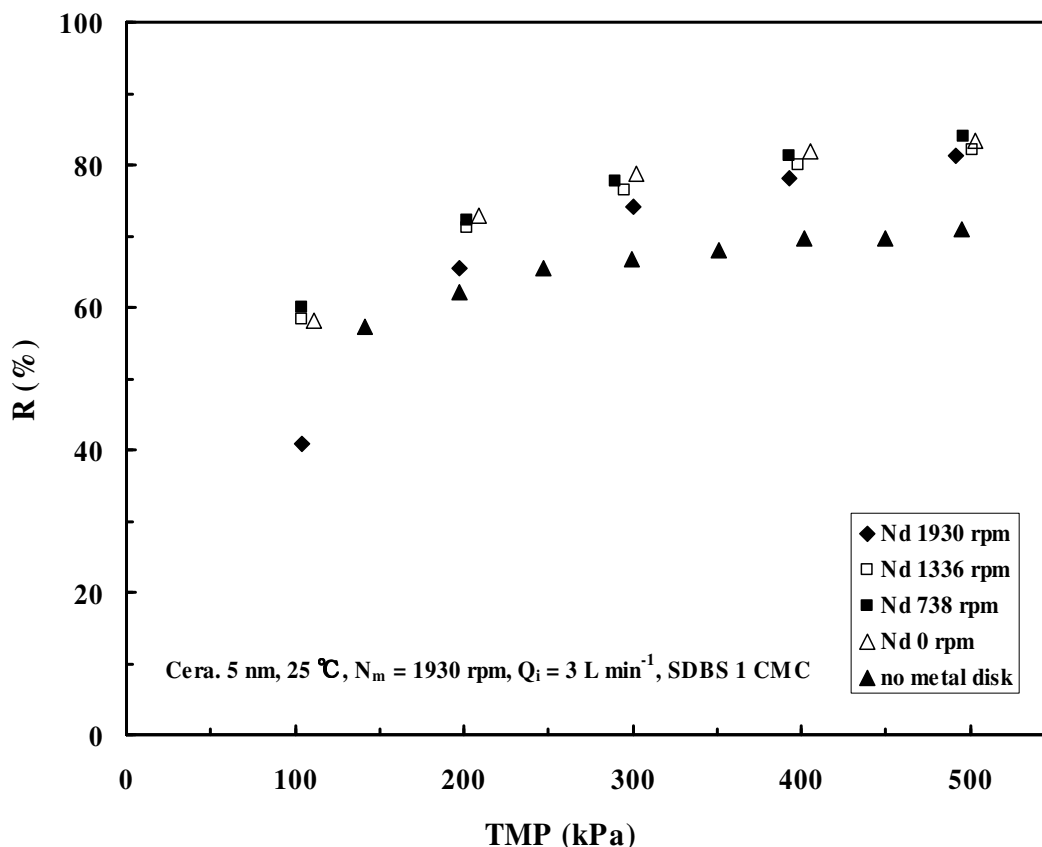


Figure 4.4 Variation of retention with TMP at a fixed N_m of 1930 rpm and various N_d (including the case of no metal disk) for ceramic membrane.

Membrane rejection under the same condition is shown in Figure 4.4. The lowest retention is observed in absence of metal disk, because higher shear rates induced by disk overlapping could reduce significantly the concentration polarization on the membrane surface. Besides, the retention increases slightly with TMP, the same as that in Figure 4.2 for ceramic membrane. Nevertheless, the retention is observed to be close at all tested N_d , which means a low N_d is enough to eliminate concentration polarization.

Next, the effect of metal disk rotation was investigated for PES membrane. Since the highest N_m of 1930 rpm has been studied in Figure 4.3 and Figure 4.4, in this test membrane rotation was fixed at a low speed of 738 rpm. The permeate fluxes are plotted in Figure 4.5 as a

function of TMP at different N_d . Similar to that observed for ceramic membrane in Figure 4.3, permeate fluxes are lowest in absence of metal disk, but this time the difference is smaller. Permeate fluxes are in the pressure dependent regime for all tested cases. In this ultrafiltration, PES membrane seems to be less fouled compared to ceramic one. At $N_m = 738$ rpm without metal disk, the permeate flux still increase linearly with TMP till 500 kPa.

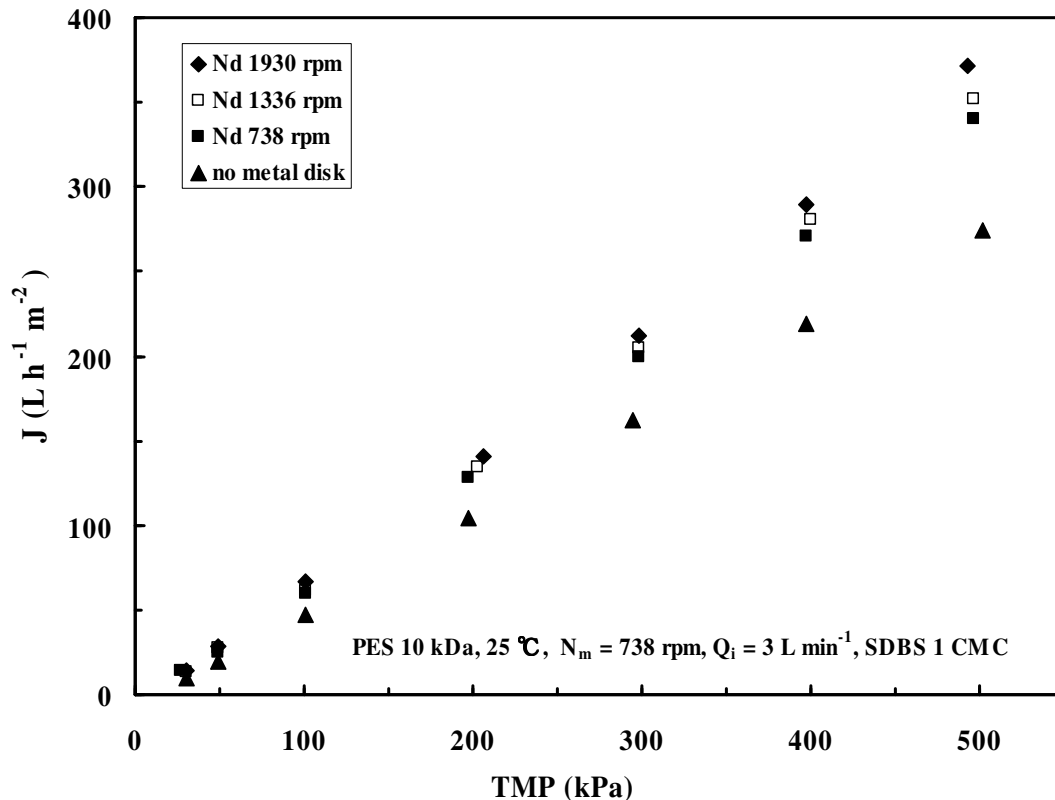


Figure 4.5 Variation of permeate flux with TMP at a fixed N_m of 738 rpm and various N_d (including the case of no metal disk) for PES 10 kDa membrane.

The retention of the PES membrane as a function of TMP is presented in Figure 4.6. Although N_m is low at 738 rpm, the PES membrane rejection to surfactant molecules is comparable to the ceramic one (shown in Figure 4.4). The lowest retention is observed for the case of no metal disk. Contrary to the ceramic membrane, the retention of PES membrane increases a little bit with TMP till about 200 kPa, and above this TMP, it remains more or less stable.

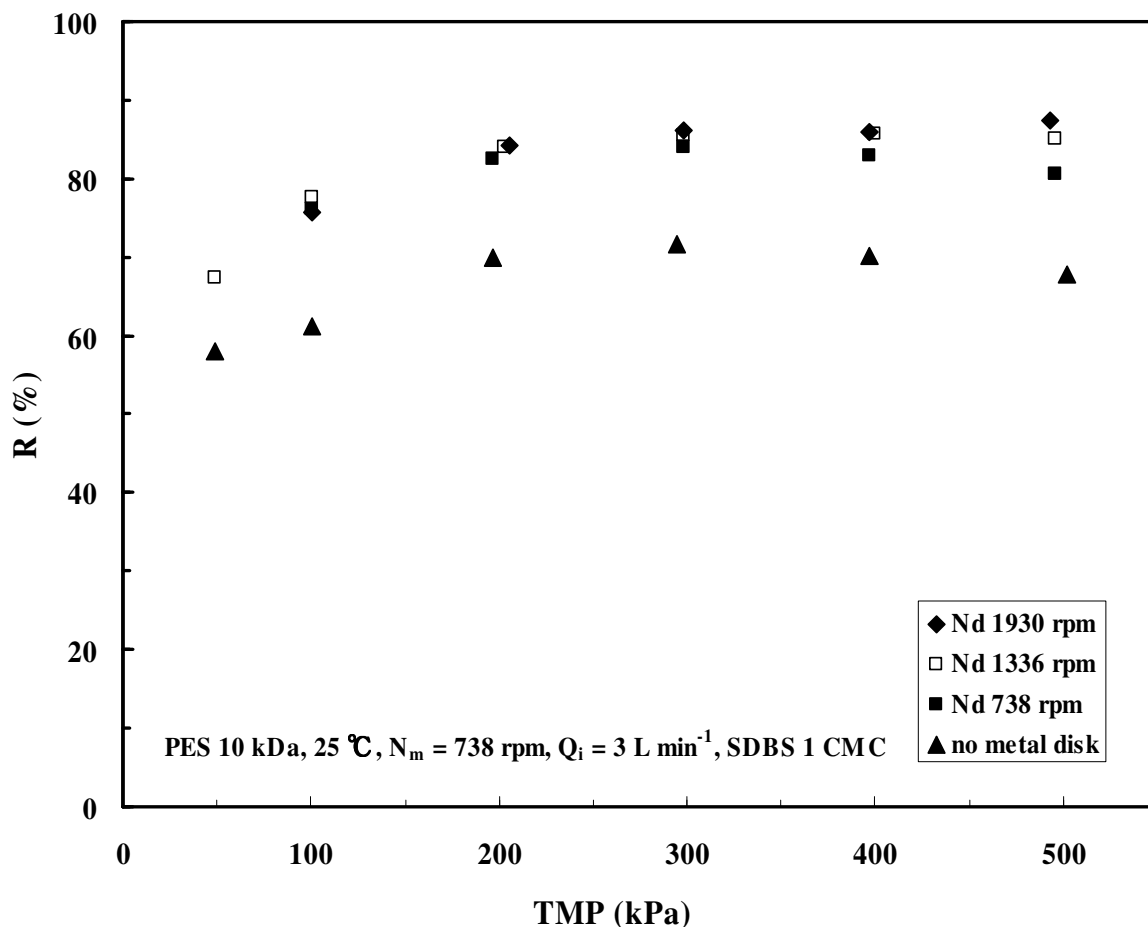


Figure 4.6 Variation of retention with TMP at a fixed N_m of 738 rpm and various N_d (including the case of no metal disk) for PES 10kDa membrane.

4.1.3 Membrane disks on one shaft and metal disks on the other one for 2 CMC SDBS solutions

SDBS solutions at a concentration of 2 CMC are ultrafiltered with the PES 10 kDa membrane. Figure 4.7 represents the permeate flux versus TMP in varying the speeds of both membrane and metal disks while keeping $N_m + N_d = 2074$ rpm. Data for 1 CMC SDBS solutions are also shown in this figure for comparison. For each concentration, the permeate fluxes at various combinations are close, and they are always pressure dependent. The shear induced ultrafiltration of SDBS solutions at higher TMP than 500 kPa could be more interesting to show the important role of disk rotation to reduce the concentration polarization on the surface of the membrane.

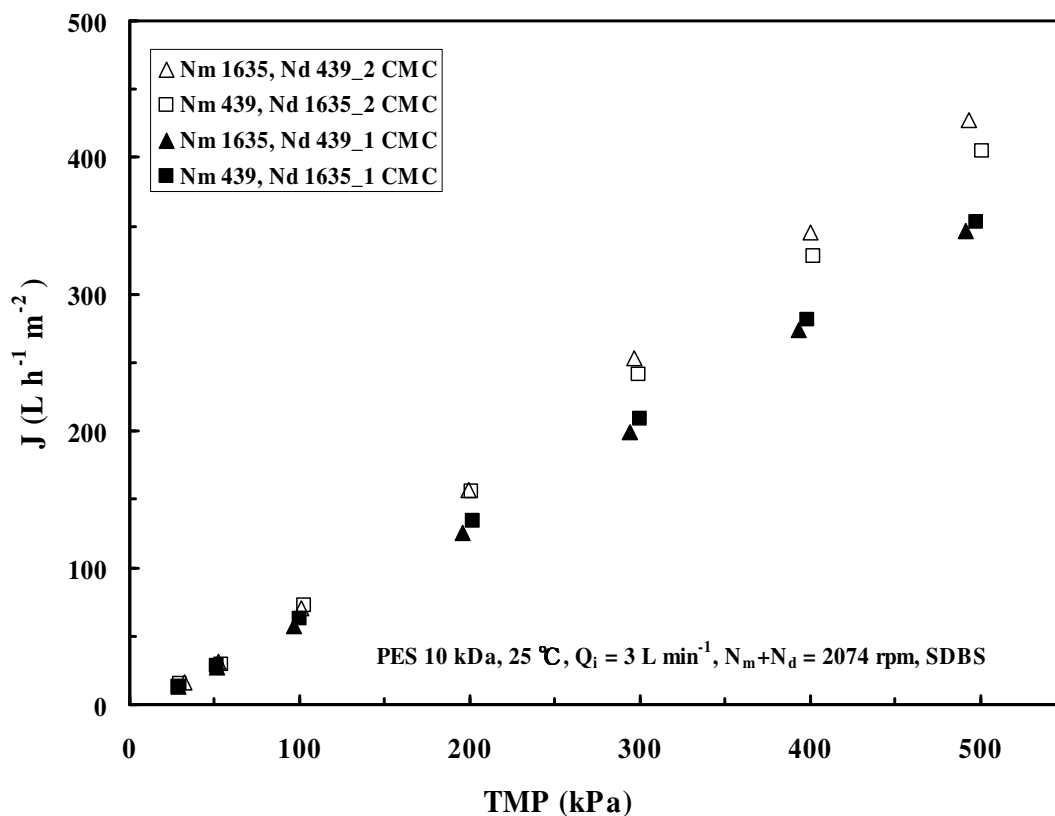


Figure 4.7 Effect of TMP on the permeate flux for various combinations of N_m and N_d such that $N_m+N_d=2074$ rpm in the ultrafiltration of SDBS solutions at 1 and 2 CMC.

It is interesting to note from Figure 4.7 that the permeate flux for 2 CMC solutions is a bit higher than that for 1 CMC. It is probably owing to the increase in the membrane hydrophilicity, since SDBS molecules are adsorbed on the membrane surface. This unexpected increase in permeate flux will be discussed in detail in section 4.2.2.1.

Figure 4.8 shows the evolution of membrane retention with TMP at $N_m+N_d=2074$ rpm. The retention for 2 CMC is found to be inferior to that for 1 CMC. This is due to the increase of sub-micellar aggregates in the retentate and accordingly in the filtrate. It will be discussed more in section 4.2.2.1 in the rotating disk module. As seen also in Figure 4.8, retentions at various combinations are close for 1 CMC, but they are different for 2 CMC. For 2 CMC, retention at $N_d = 1635$ rpm is higher than at $N_d = 439$ rpm, although in the latter case membrane rotation N_m is high at 1635 rpm. This means the shear rates induced by metal disks with vanes play a great role in the reduction of concentration polarization adjacent to the membrane surface. In addition, at TMP above 200 kPa the retention of PES membrane in all

tested cases remains rather stable, similar to those observed in Figure 4.6.

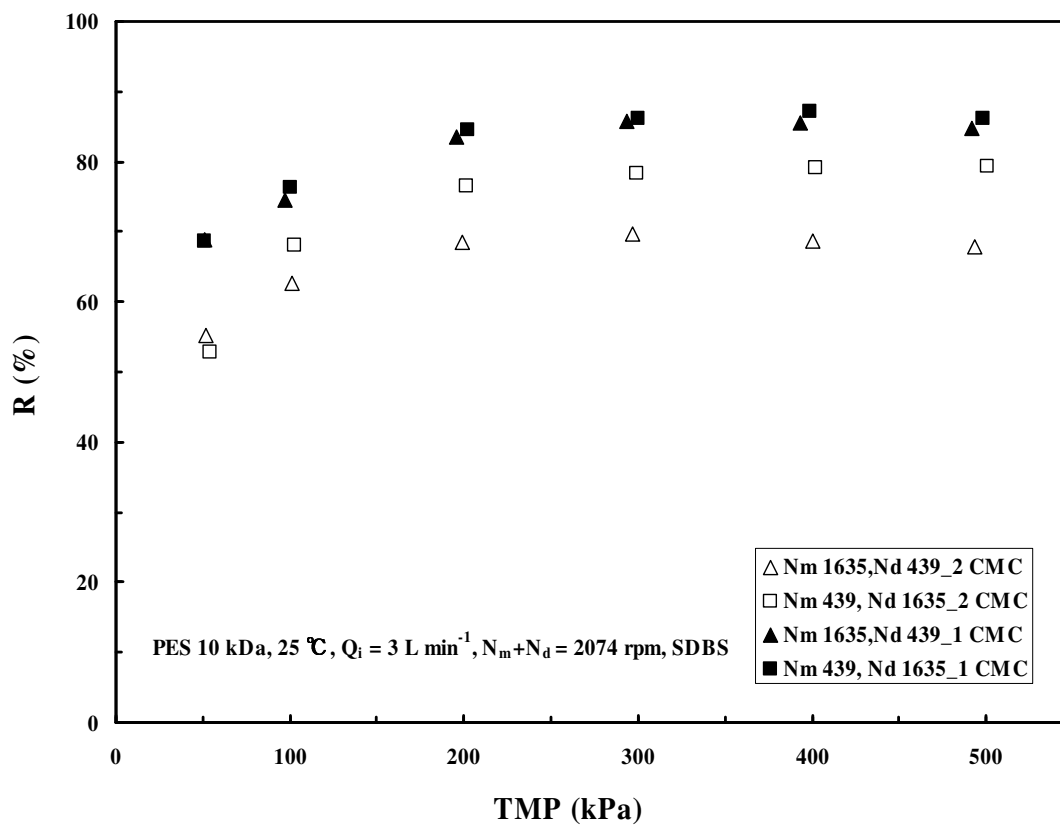


Figure 4.8 Effect of TMP on the retention for various combinations of N_m and N_d such that $N_m+N_d=2074$ rpm in the ultrafiltration of SDBS solutions at 1 and 2 CMC.

4.2 Tests in the rotating disk module for SDBS and SDS solutions

As suggested in section 4.1, the ultrafiltration of anionic surfactant solutions at a TMP higher than 500 kPa (maximum in the MSD module) deserves more research attention in a shear induced filtration system. Therefore, in this section, the ultrafiltration of SDBS and SDS solutions were carried out in the rotating disk pilot at various TMP up to 2100 kPa, and in some cases high at 3300 kPa.

4.2.1 Ultrafiltration of SDBS solutions at a concentration of 1 CMC

4.2.1.1 Effect of membrane MWCO on the permeate flux and the retention

Three PES membrane of 10, 20 and 50 kDa are used for ultrafiltering SDBS solution at 1 CMC with a disk with vanes. Permeate flux at 1000 rpm as a function of TMP is shown in Figure 4.9.

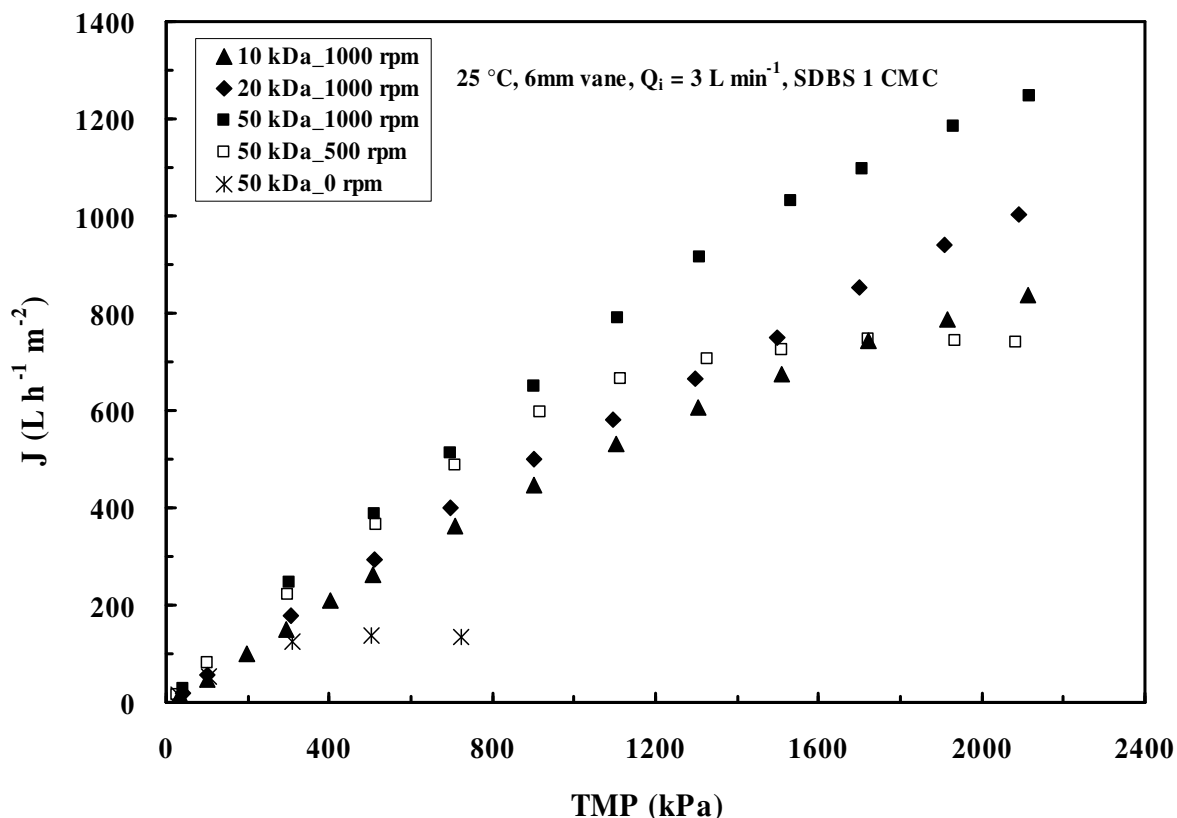


Figure 4.9 Variation of permeate flux with TMP for membranes with various MWCO

As expected, membranes with larger molecular weight cut-off (MWCO) involve higher permeate flux due to their smaller membrane resistance. In this test, the permeate flux difference between the 20 and 10 kDa membrane is rather small at a low TMP (such as 300 kPa), but the difference is more evident when the TMP is increased. At the highest tested pressure of around 2100 kPa and at 1000 rpm, the flux of 50 kDa membrane is 48.5 % higher compared to the 10 kDa one, and there is a 19.5 % increase for the 20 kDa membrane against the 10 kDa one. Similar results were also obtained at 2000 and 2750 rpm, but we haven't put them in this figure. Figure 4.9 also presents the permeate flux with TMP at 500 rpm for the

50 kDa membrane. It is found that the filtrate flux becomes relatively pressure independent from 700 kPa, and the limiting flux is attained at about 1700 kPa. Therefore, at 1700 kPa, there is an increase in the permeate flux as big as 47.2% when the disk turns from 500 to 1000 rpm. Also for the 50 kDa membrane, when the disk is stationary, the limiting permeate flux is reached rapidly at 300 kPa.

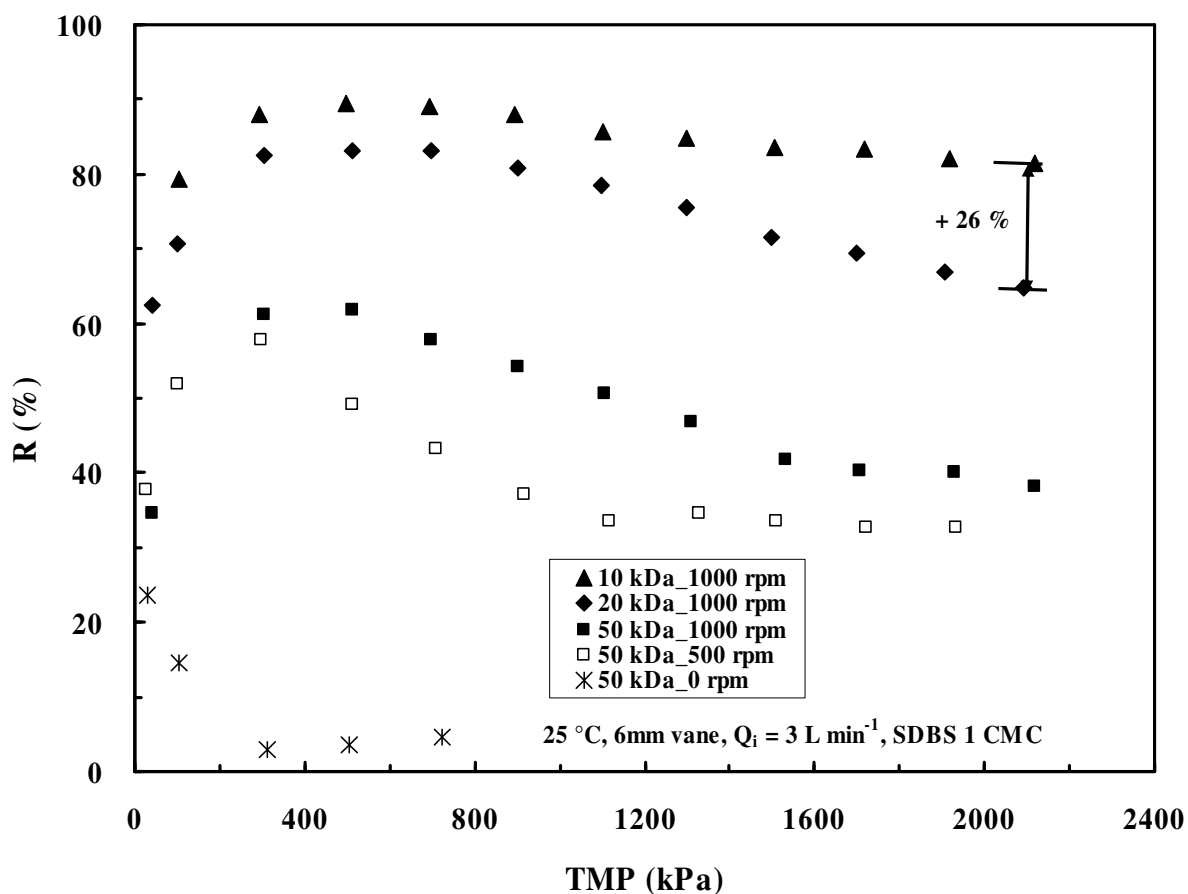


Figure 4.10 Variation of retention with TMP for different membrane pore sizes.

However, larger MWCO is accompanied by lower surfactant rejection (Figure 4.10). The retention of 50 kDa membrane decreases to be below 40% at 2100 kPa and 1000 rpm. Furthermore, when the disk rotates at 500 rpm, the retention diminishes rapidly to be at around 30% at 1100 kPa, because the pore size of the 50 kDa membrane is much larger than that of micelles, and the shear rate induced at 500 rpm is small. However the retention is high and stable for 10 kDa membrane, and diminishes slowly with TMP at 1000 rpm. Until the highest pressure of 2100 kPa, it remains higher than 80%, which is about 26% higher than

that of 20 kDa membrane. Therefore 10 kDa membrane will be used later in our concentration tests of SDBS and SDS solutions. The physical radius of the SDBS micelle is estimated to be about 2.2 nm [JÓDAR-REYES *et al.* 2006], and the pore diameters of the membrane used in the experiment are about 20 nm for 50 kDa and around 5 nm for 10 kDa, respectively. At 1 CMC, micelles form in the solution and deposit on the surface of the membrane in the diffusion layer during the filtration. So the poor separation effect of 50 kDa membrane could be explained by the membrane sieving mechanism.

We will focus on the performance of 10 kDa PES membrane in the coming sections for ultrafiltration of SDBS and SDS solutions.

4.2.1.2 Permeate flux and retention vs. TMP at various speeds using a disk with vanes

The permeate fluxes as a function of TMP at different speeds of a disk with vanes are plotted in Figure 4.11. Figure 4.12 shows the variation of membrane retention.

As shown in Figure 4.11, the permeate flux increases linearly with TMP up to highest tested 3300 kPa in the case of 2750 rpm. The transition to pressure independent regime starts at a lower TMP for lower rotating speeds, such as about 2300, 1100, and 700 kPa for 2000, 1000, and 500 rpm, respectively. It means that the high shear rates induced by the disk rotation at 2750 rpm can reduce significantly the concentration polarization on membrane surface, allowing the filtration to be pressure dependent till 3300 kPa. According to the definition of critical flux (weak form) in section 1.3, disk rotation in RD module has a deep impact on the critical flux. The 2750 rpm can let the critical flux be larger than $1800 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, while at 500 rpm, it is much lower at about $330 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$.

It can be also seen that at a greater rotating speed, the limiting permeate flux is attained at a higher TMP, such as at around 3100, 2500 and 1900 kPa for 2000, 1000 and 500 rpm, respectively. In addition, the flux depends more and more on the rotating speeds as the TMP rises, resulting in a large flux difference at a high TMP. For instance, a 71.9 % increase was observed when speed was raised from 500 rpm to 2000 rpm at a TMP of 2100 kPa. Figure 4.11 presents the permeate flux when the disk stay static. The limiting permeate flux was soon reached at about 500 kPa.

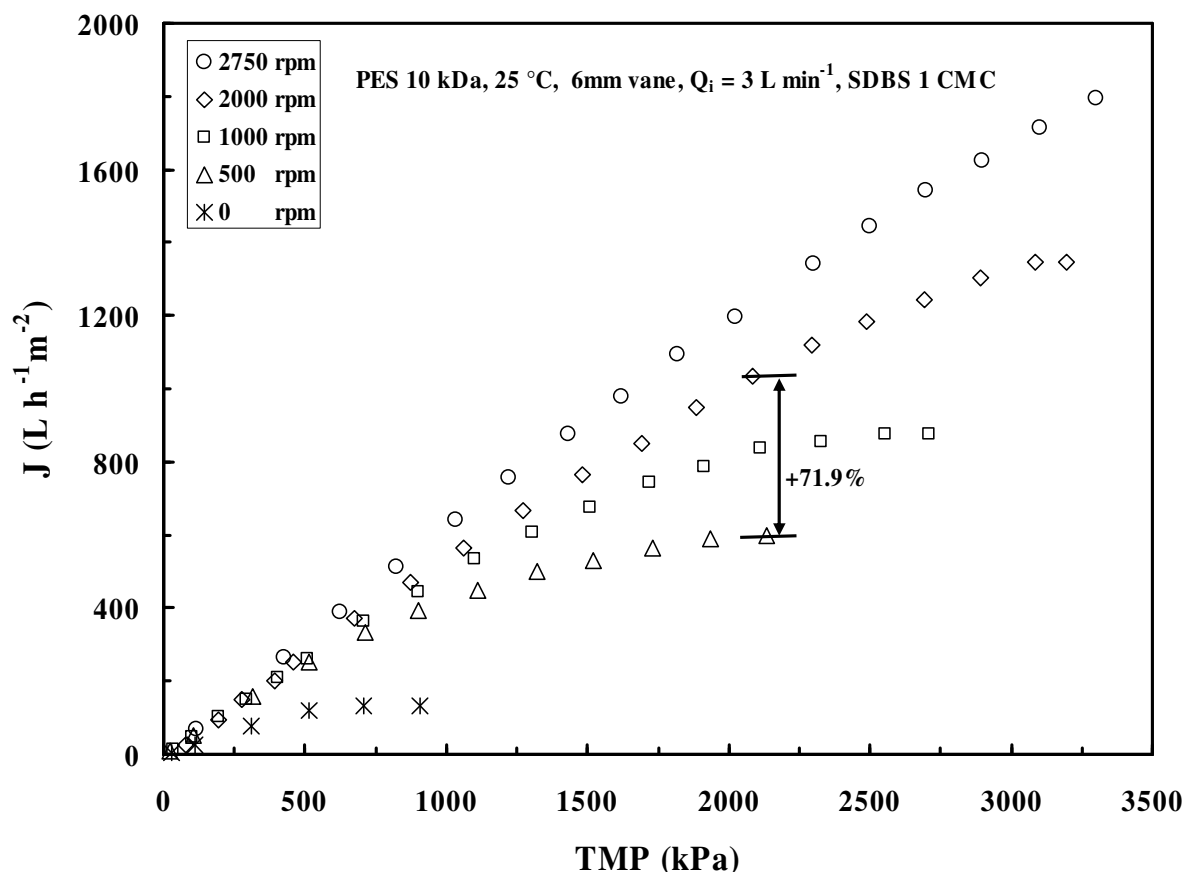


Figure 4.11 Permeate flux versus TMP at different rotating speeds for disk with vanes.

The membrane retention (Figure 4.12) decreases as the TMP is increased for 500 and 1000 rpm. It is because of the concentration polarization on the surface of the membrane. Especially at 500 rpm, there is a great reduction in the membrane retention. However, for higher rotating speeds of 2000 and 2750 rpm, the retention remains high and stable, even at a rather high TMP above 3000 kPa. Moreover, the retention is dependent on the disk rotating speed, and it is more pronounced at a high TMP. For instance, the retention is 92.4 % for 2000 rpm against 73.5 % for 500 rpm at 2100 kPa. It seems that the high retention benefited from high shear rates, such as a stable retention as high as about 94.5 % for disk with vanes at 2750 rpm at TMP from 500 to about 3300 kPa. The importance of the shear rates was also proved by the observation that the retention drops to 3.2 % at 900 kPa when the disk is static.

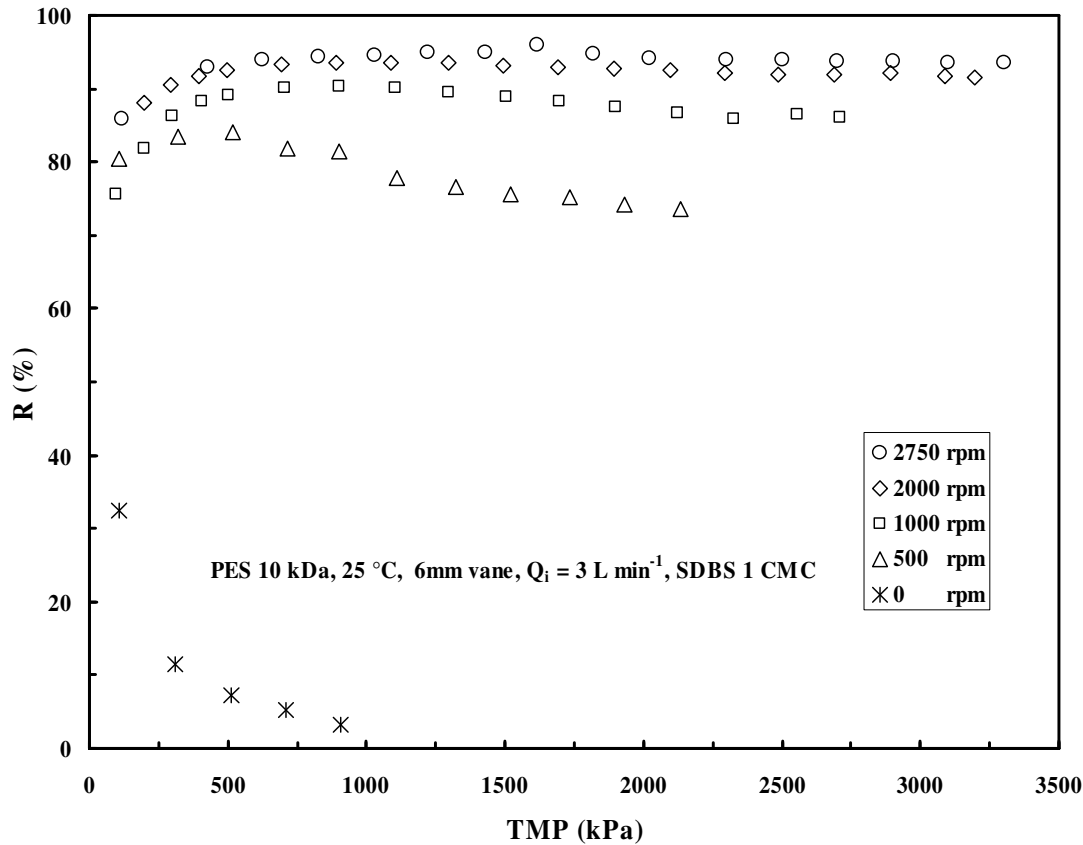


Figure 4.12 Variation of retention with TMP at different rotating speeds for disk with vanes.

4.2.1.3 Comparison between the disk with vanes and the smooth disk

The comparison of permeate flux variation with TMP between a smooth disk and a disk with vanes (6 mm in height) is represented in Figure 4.13 for 1 CMC SDBS solution. Meanwhile the influence of disk type on the membrane retention is given in Figure 4.14.

As shown in Figure 4.13, the permeate flux depends more and more on the disk shape as TMP rises, resulting in a big flux difference at high TMP. For example, the flux in the case of the disk with vanes was increased by 42% against the smooth disk at 2100 kPa and 1000 rpm. The permeate fluxes for the two cases (the disk with vanes at 1000 rpm and the smooth disk at 2000 rpm) are close. It could be interpreted by their approximate shear rates. Table 4.1 gives the maximum membrane shear rates and the corresponding Reynolds number (Re_d). In the rotating disk system, the maximum shear rates on the membrane occur at the rim of the rotating disk. they are calculated with the equation 2.13 or 2.10 based on

the Re_d [BOUZERAR *et al.* 2000].

Table 4.1 Calculated maximum shear rate on membrane for $\nu = 9.24 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (1 CMC SDBS, 25 °C) for different types of rotating disk.

Disk	N (rpm)	γ_{\max} (s^{-1})	Re_d	Disk	N (rpm)	γ_{\max} (s^{-1})	Re_d
	500	3.01×10^4	2.65×10^5		500	5.99×10^3	1.25×10^5
Vane	1000	1.05×10^5	5.30×10^5	Smooth	1000	2.71×10^4	2.50×10^5
	2000	3.65×10^5	1.06×10^6		2000	9.45×10^4	5.01×10^5

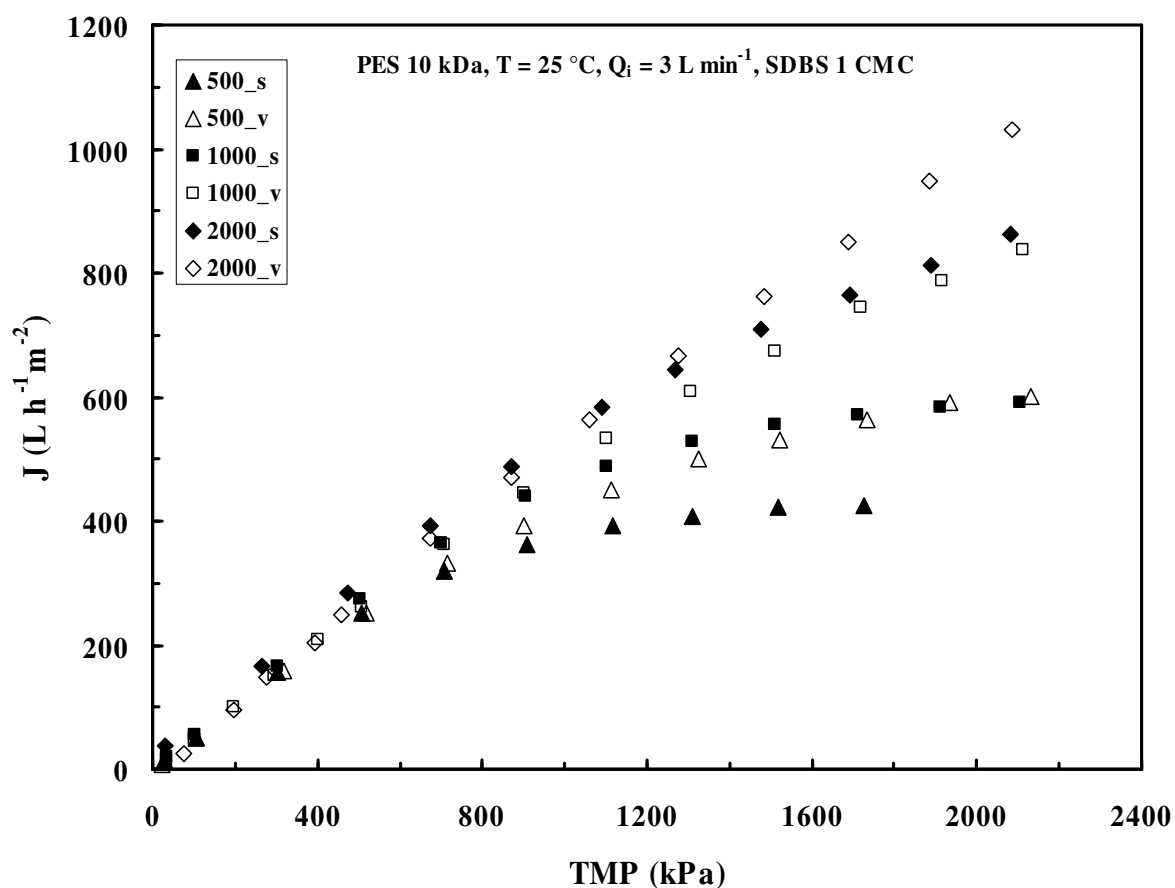


Figure 4.13 Effect of the disk shape on the permeate flux at various rotation speeds for SDBS solution. (s: smooth disk, v: disk with vanes)

Besides, the permeate fluxes for another two cases (the disk with vanes at 500 rpm and smooth disk at 1000 rpm) present also a similar evolution. From Table 4.1, the maximum

shear rates are also found to be very close for these two cases.

When the smooth disk rotates at 500 rpm, the shear rate is much lower than that at other tested cases. Therefore the flux change to be pressure independent at above 500 kPa, and the limiting flux of about $420 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ is attained at 1500 kPa. The limiting fluxes for other cases are much larger. In addition, at a high TMP, such as 2100 kPa, the permeate flux at 2000 rpm with a disk with vanes is higher compared to all other cases, which is assured by its largest shear rate.

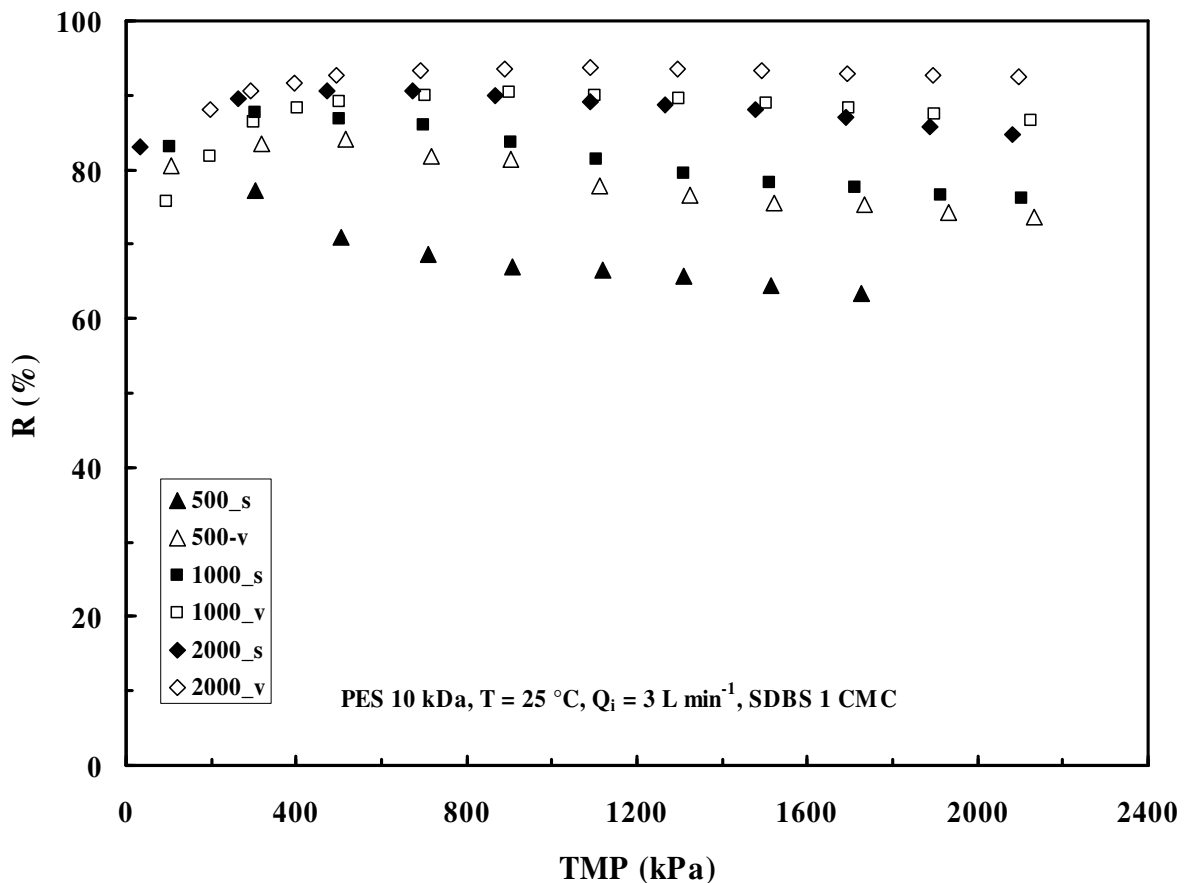


Figure 4.14 Effect of the disk shape on retention at various rotation speeds for SDBS solution.

Figure 4.13 shows also that at low pressures, no matter how large the shear rates are, the fluxes are all close for both types of rotating disks at various speeds. However, the flux difference becomes very evident at high pressures. This means the shear rates impact much on the permeate flux in the pressure independent regime. This is also an advantage of RD module

compared to the MSD in the treatment of surfactant solutions.

Figure 4.14 shows an evident reduction in the membrane retention at both 500 and 1000 rpm for smooth disk when the TMP increases. It declines to be as low as 63 % at 1700 kPa for 500 rpm. Similar to Figure 4.13, the two cases (a disk with vanes at 1000 rpm and a smooth disk at 2000 rpm) are found to have close retention, due to their approximate shear rates on the surface of the membrane. This indicates the great effect of shear rates on the membrane retention for our tested anionic surfactant solutions. Another two cases (a disk with vanes at 500 rpm and a smooth disk at 1000 rpm) turn out to be also similar.

Moreover, at the same speed, higher retention was obtained for the disk with vanes, which was pronounced at a high TMP. The retention is 86.7 % for a disk with vanes against 69.9 % for a smooth disk at 2100 kPa and 1000 rpm. For each type of disk, a larger speed brings a higher membrane rejection. For instance, the retention at 2100 kPa with the rotation of smooth disk at 2000 rpm is 11.2 % higher than at 1000 rpm. It seems that a high shear rate contributes to a high retention, and it can also probably explain why the retention decreases very fast with TMP for a smooth disk at 500 and 1000 rpm. This could be a big advantage of our dynamic ultrafiltration of surfactant solutions compared to the classical one (crossflow).

4.2.1.4 Membrane fouling in the ultrafiltration of 1 CMC SDBS solutions

Membrane fouling is referred to as the decline of membrane permeate flux caused by the accumulation of certain constituents in the feed water on the surface of the membrane or within the membrane matrix (see the section 1.1.1). Membrane fouling is one of the main barriers to the application of the UF membrane process into direct water treatment.

In this section, PES membrane resistance was calculated before and after the cleaning processes in the rotating disk module, attempting to investigate the membrane fouling.

The permeation flux of deionised water of new PES membrane at room temperature (about 25 °C) was measured at 100 kPa in 10 minutes. This flux is named J_{wi} . Next, the fouled membrane after the UF of 1 CMC SDBS solution was washed with deionised water at room temperature for 10 minutes and then the water permeation flux was measured. This Flux is

named J_{ww} . Then the PES membrane was cleaned with hot deionised water (45 °C) during 40 minutes at about 100 kPa. After that, freshly deionised water was circulated at room temperature and 100 kPa, until the initial water flux was recovered to the maximum extent, and this final water flux was measured and named as J_{wc} . No commercial detergent was used to avoid interferences in measuring surfactant concentrations. This washing procedure has been given in the section 2.8.2.

Fouling of the PES membrane was evaluated using resistance removal (RR) and flux recovery (FR) [MUÑOZ-AGUADO *et al.* 1996, KAZEMIMOGHADAM & MOHAMMADI 2007]

$$RR(\%) = [(R_f - R_c) / R_f] \times 100 \quad (4.1)$$

$$FR(\%) = [(J_{wc} - J_{ww}) / (J_{wi} - J_{ww})] \times 100 \quad (4.2)$$

where R_f is the resistance after fouling and R_c is the resistance after cleaning, and they can be calculated as follows:

$$R_f = (TMP / \mu J_{ww}) - R_m \quad (4.3)$$

$$R_c = (TMP / \mu J_{wc}) - R_m \quad (4.4)$$

where R_m is the intrinsic membrane resistance, which can be estimated from initial water permeation flux:

$$R_m = TMP / \mu J_{wi} \quad (4.5)$$

Table 4.2 Resistance removal and flux recovery calculated from the data at 100 kPa.

Memebrane	J_{wi}	R_m	J_{ww}	R_f	J_{wc}	R_c	RR %	FR %
PES 10kDa	$L h^{-1} m^{-2}$	m^{-1}	$L h^{-1} m^{-2}$	m^{-1}	$L h^{-1} m^{-2}$	m^{-1}	96.26	93.90
	116.46	3.36×10^{12}	69.57	2.26×10^{12}	113.60	8.45×10^{10}		

All the results of our cleaning tests are summarized in Table 4.2. It can be seen that the cleaning of 10 kDa PES membrane by hot water at 45 °C can remove the secondary

membrane resistance (R_f) by 96.26%, giving a 93.9% recovery of water permeate flux. Therefore, the PES membranes used for treating surfactant solutions are cleaned in this way.

4.2.2 Effect of the concentration of SDBS solutions on the permeate flux and the retention

4.2.2.1 Ultrafiltration of SDBS solutions at various concentrations up to 5 CMC

i) Variation of permeate flux with the feed concentration

The variation of permeate flux as a function of TMP at 1000 rpm is investigated for SDBS concentrations below, equal to and above the CMC (See Figure 4.15). Unexpectedly, the permeate flux rises with increasing concentration in the tested range from 0.5 to 5 CMC. At concentrations of 0.5 and 0.75 CMC, the number of micelles near the membrane surface should be very low, and a compact coverage on membrane by surfactant monomers occurs. At the concentration of 1 CMC, the micelles are generated and they tend to deposit close to the membrane surface under the transmembrane pressure, so the electrostatic repulsions between negatively charged SDBS micelles and the membrane (slightly negatively charged) help to produce a less compact polarization layer, facilitating the solvent transport and increasing the permeate flux. At concentrations higher than 1 CMC, monomers and micelles coexist in equilibrium in the surfactant solution [*FERNÁNDEZ et al. 2005*], so more and more micelles are generated as the concentration rises, and the micelle motions due to high shear rates induced by rotating disk can enhance the back diffusion of the surfactant monomers to the bulk solution, reducing the concentration polarization on the membrane surface. This is similar to the reduction of protein polarization by red blood cell in the case of plasmapheresis [*JAFFRIN et al. 1984*]. Thus, the flux increases with feed concentration, and at a higher TMP this increase is more evident, which verifies the importance of the shear rate.

Another more reasonable explanation for this unusual flux increase is the adsorption of SDBS molecules on surface of the PES membrane.

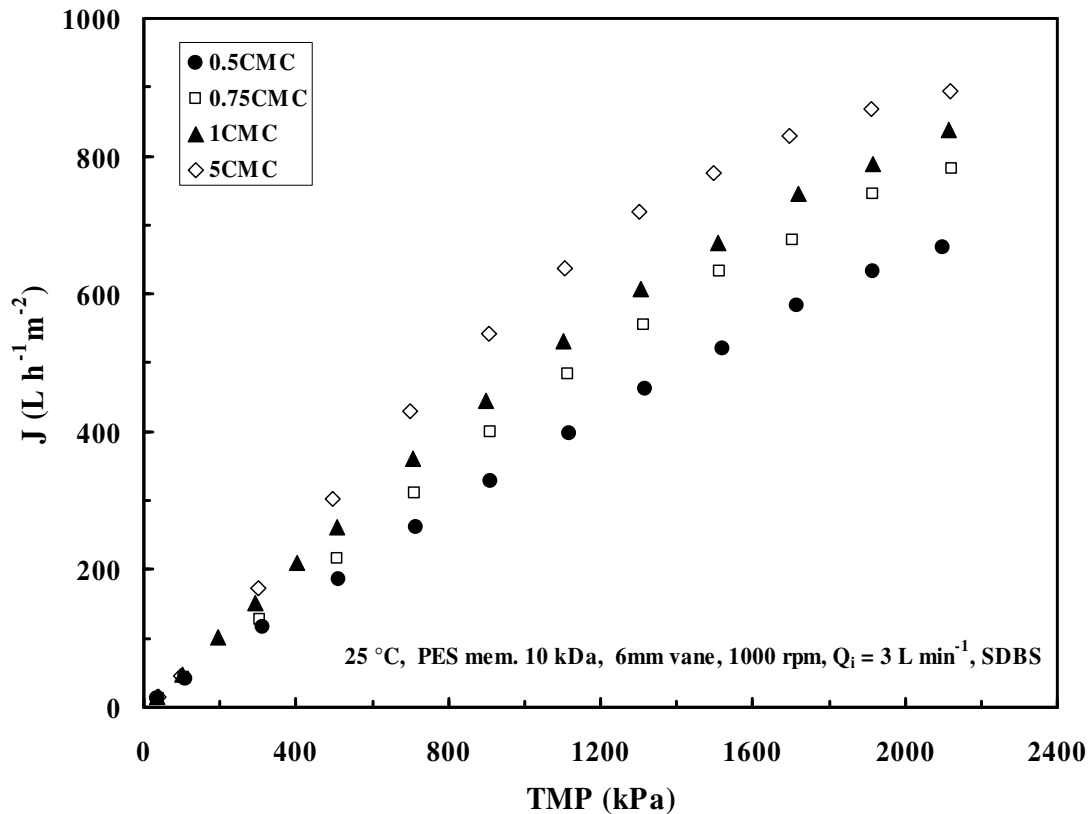


Figure 4.15 Effect of SDBS concentration on the permeate flux at 1000 rpm.

The asymmetric PES membrane surface has a slight negative charge in our experimental conditions (pH of about 6) [PONTIE *et al.* 1997, PONTIE *et al.* 1998]. For a polymeric membrane surface, surface active ions from synthetic surfactants are readily adsorbed, and hydrophobic interactions play an important role in the adsorption of surfactants. On the hydrophobic surface, surfactant molecules were adsorbed even when the surface and the surfactant had the same charge [JONSSON & JONSSON 1991]. Hence dodecyl benzene sulfonate anions could be adsorbed onto the surface of PES membrane, and the pore walls.

Some articles have studied the adsorption of SDBS surfactant molecules on the different types of solid surface. MISHRA *et al.* [2003] observed that the adsorption of SDBS onto coal exhibited two adsorption plateaus below and above the CMC. ZHANG *et al.* [2006] indicated that the SDBS adsorption on the surface of silica/titania nanorods/nanotubes composite membrane is 11% after 100 min. PARIJA *et al.* [2005] discussed the adsorption of anionic (SDBS) and non-ionic surfactants (Triton X-100) on a negatively charged cellulosic surface,

and they indicated that

a) Equilibrium adsorption isotherms of SDBS and TX-100 do not show Langmuir-type adsorption but show a typical three or four-region isotherm having a maximum in the Region IV (where the surfactant concentration is above CMC).

b) Adsorption of SDBS gets enhanced in presence of monovalent (K^+) or bivalent (Ca^{2+}) cation, without such enhancement for TX-100; SDBS and TX-100 molecules adsorb on the hydrophobic sites and SDBS molecules in presence of Ca^{2+} and K^+ adsorb on both hydrophilic and hydrophobic sites.

In our study, the adsorption of SDBS molecules increases the hydrophilicity of the PES membrane, and induces accordingly, a rise in the permeate flux. The increase in the hydrophilicity was verified by a simple test as follows. A new PES membrane was dipped into an agitated solution of 5 CMC SDBS for one hour and then let dry at room temperature. Then water droplets were deposited on the new membrane surface before being dipped into the SDBS solution, and later on the treated membrane surface. We observed that the droplets on the treated membrane surface dispersed quickly in several seconds, while the droplets on the original membrane surface held their shapes. The same test was done with a 1 CMC SDBS solution and the result showed that the water droplets on the treated membrane surface remained stable, similar to those on the new membrane surface; but from the droplet shape, we can deduce that the contact angle of the treated membrane is smaller than that of the new one, and this conclusion was confirmed by measuring the contact angles to be 48° and 55° , respectively (see Figure 2.14).

Therefore the increase of the membrane hydrophilicity does occur in the treatment of SDBS solution, and it seems that a higher SDBS concentration till 5 CMC gives a bigger increase in the hydrophilicity of PES membrane. Figure 4.15 confirms that the flux at 5 CMC is much larger than that at 1 CMC, especially at a high TMP. The permeate flux increase from 1 CMC to 5 CMC is also found in the concentration tests of 1 CMC SDBS solution. It will be discussed in section 4.2.4.1.

ii) Variation of surfactant rejection with the feed concentration

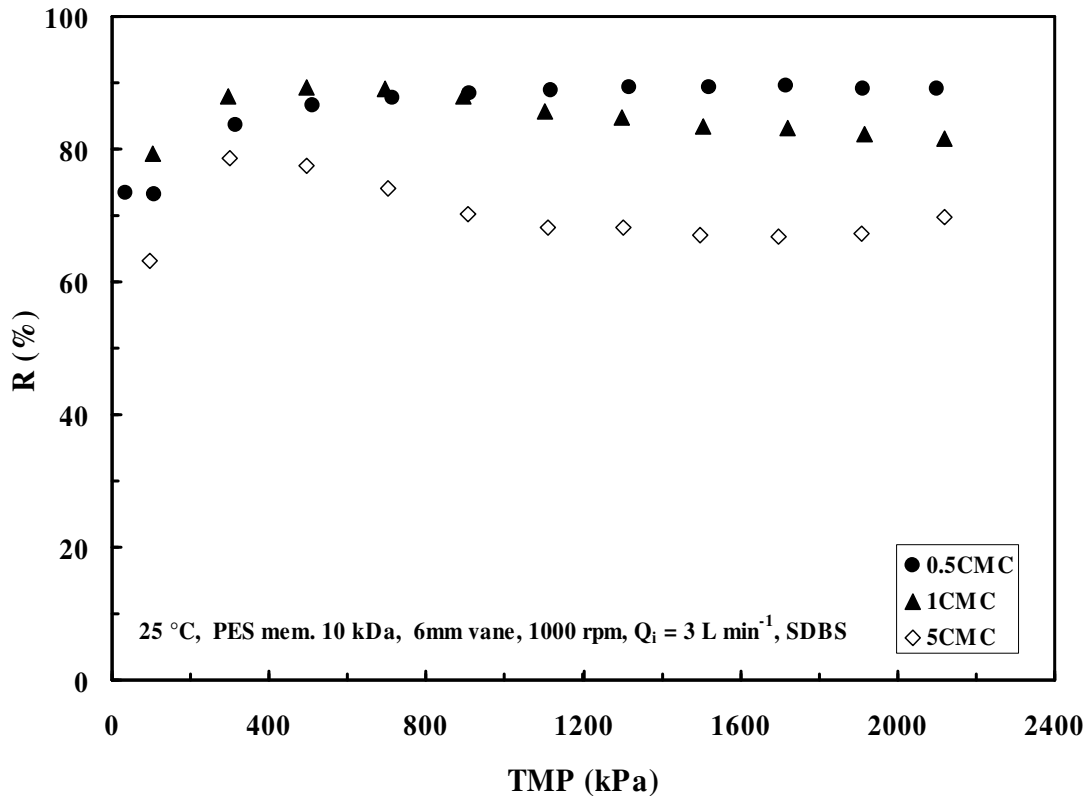


Figure 4.16 Effect of SDBS concentration on the retention at 1000 rpm.

The influence of SDBS concentration on the retention is shown in Figure 4.16. The membrane retention is observed to decrease with increasing concentration, especially at a high TMP. As discussed above, it seems that more SDBS molecules are adsorbed on the PES membrane when the concentration rises. Thus, to some extent, the surfactant concentration on the membrane is larger when the feed concentration is higher. This could result in a larger surfactant transmission, and consequently a reduction in retention. VAN REIS et al. [1999] confirmed also that increasing the concentration of a solute at the membrane wall increases the effective sieving of the solute in the absence of fouling.

In addition, besides the micelles and monomers, a high concentration of sub-micellar aggregates was found in ionic surfactant SDS solutions by JAMES-SMITH [2007]. They reported that, with higher surfactant concentration, the amount of surfactant collected in the filtrate is increased, even above the CMC, due to the presence of the sub-micellar aggregates.

They indicated also that the concentration of the sub-micellar aggregates increases when the overall surfactant concentration becomes larger. In our experiment, the diminution of retention with increasing concentration of SDBS solutions can probably be attributed to the existence of the sub-micellar aggregates

4.2.2.2 Ultrafiltration of SDBS solutions at 15 CMC

Before the concentration tests will be conducted in the next section, here SDBS solutions at a higher concentration of 15 CMC are chosen to be studied firstly.

i) The permeate flux and the membrane retention versus the TMP

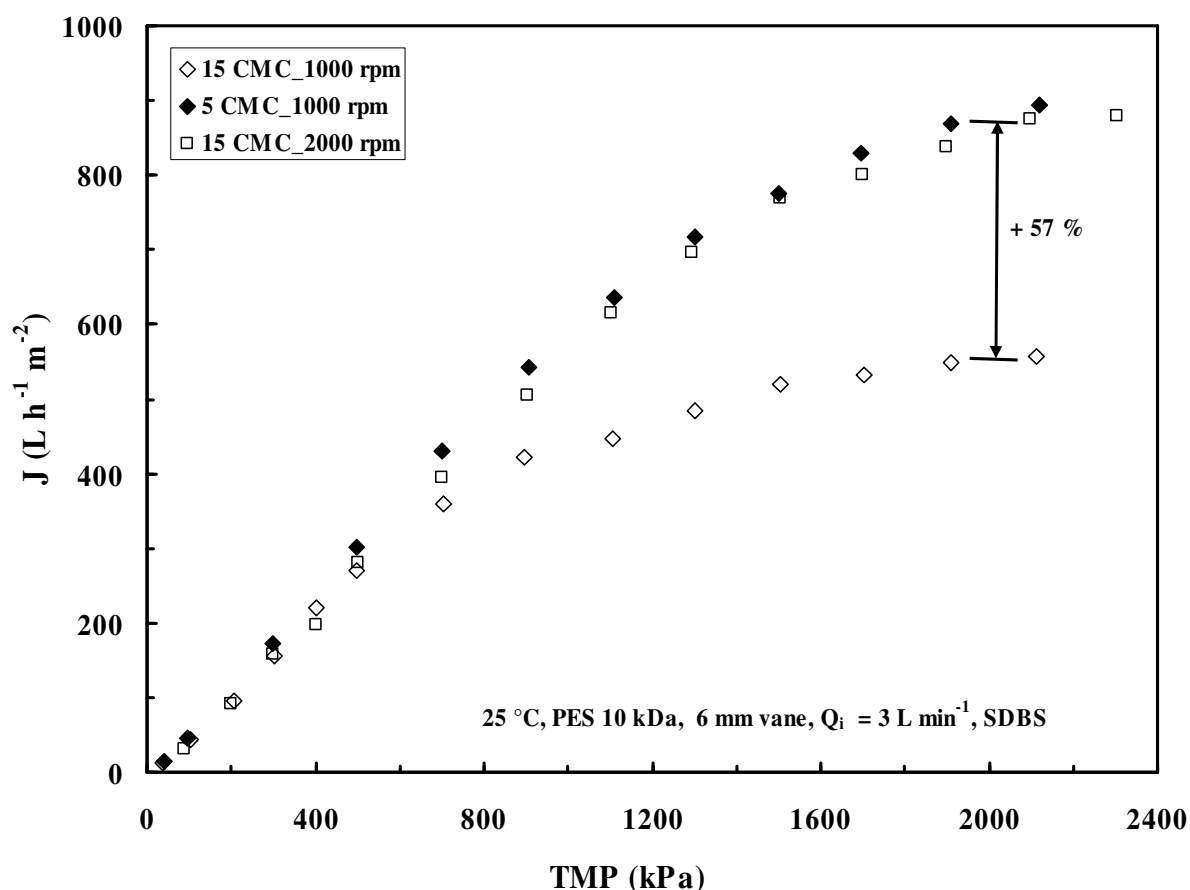


Figure 4.17 Variation of the permeate flux with TMP for 15 CMC SDBS solution, and those for 5 CMC given for comparison.

Effects of the TMP and the disk rotation on the permeate flux and the surfactant rejection by the PES 10 kDa membrane are illustrated in Figure 4.17. It can be seen that the permeate flux

discrepancy between 1000 and 2000 rpm is more pronounced with increasing TMP at pressures over 500 kPa. At 2100 kPa, the flux for 2000 rpm is raised by 57 % compared to 1000 rpm. This is because the flux deviation from the pressure-dependent regime occurs at different pressures, 500 and 1300 kPa for 1000 and 2000 rpm, respectively. Figure 4.17 presents also that at 1000 rpm, the permeate flux in the case of 15 CMC is lower than that of 5 CMC, indicating a probable reduction in the permeate flux when the SDBS concentration is higher than 5 CMC. This is due to the severe effect of concentration polarization and even probably the membrane fouling, when ultrafiltering a very concentrated solution. The similar tendency is also observed in the concentration tests of SDBS solutions (shown in the section 4.2.4.2).

In order to show the surfactant deposit on membrane surface in ultrafiltration of 15 CMC SDBS solutions, the membrane surface before and after the test was analyzed by SEM, and the photos are presented in Figure 4.18. It can be seen from the figure (b) that the polarization layer adjacent to membrane surface is dense.

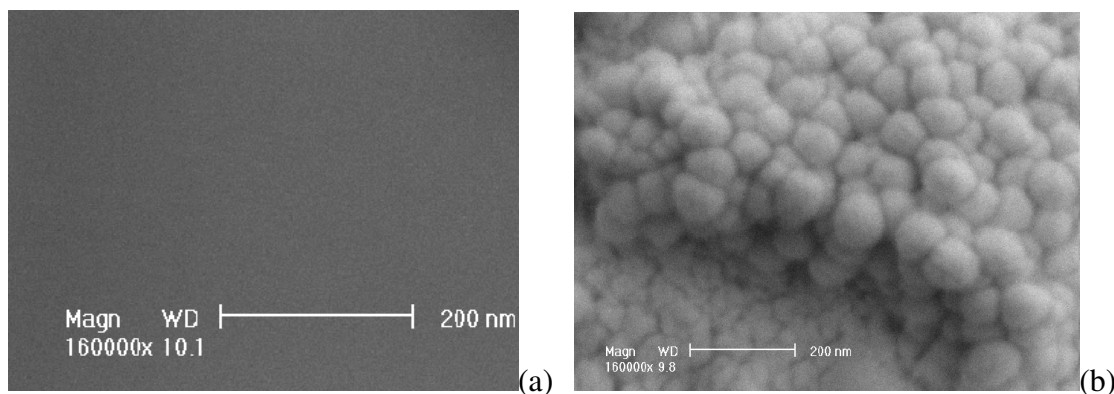


Figure 4.18 SEM photos for the surface of PES 10 kDa membrane before and after ultrafiltration of 15 CMC SDBS solutions
(a) Surface of new membrane, (b) Surface of treated membrane

In Figure 4.19, at the two tested speeds, the retention increases slightly with TMP, contrary to that shown in Figure 4.16. It reveals the membrane fouling occurs in the treatment of the SDBS solutions at 15 CMC. As discussed in the section 4.1.1 for ceramic membrane, the fouling produces a reduction in the effective membrane pore size, and in turn yields a decreased surfactant transmission through the pores.

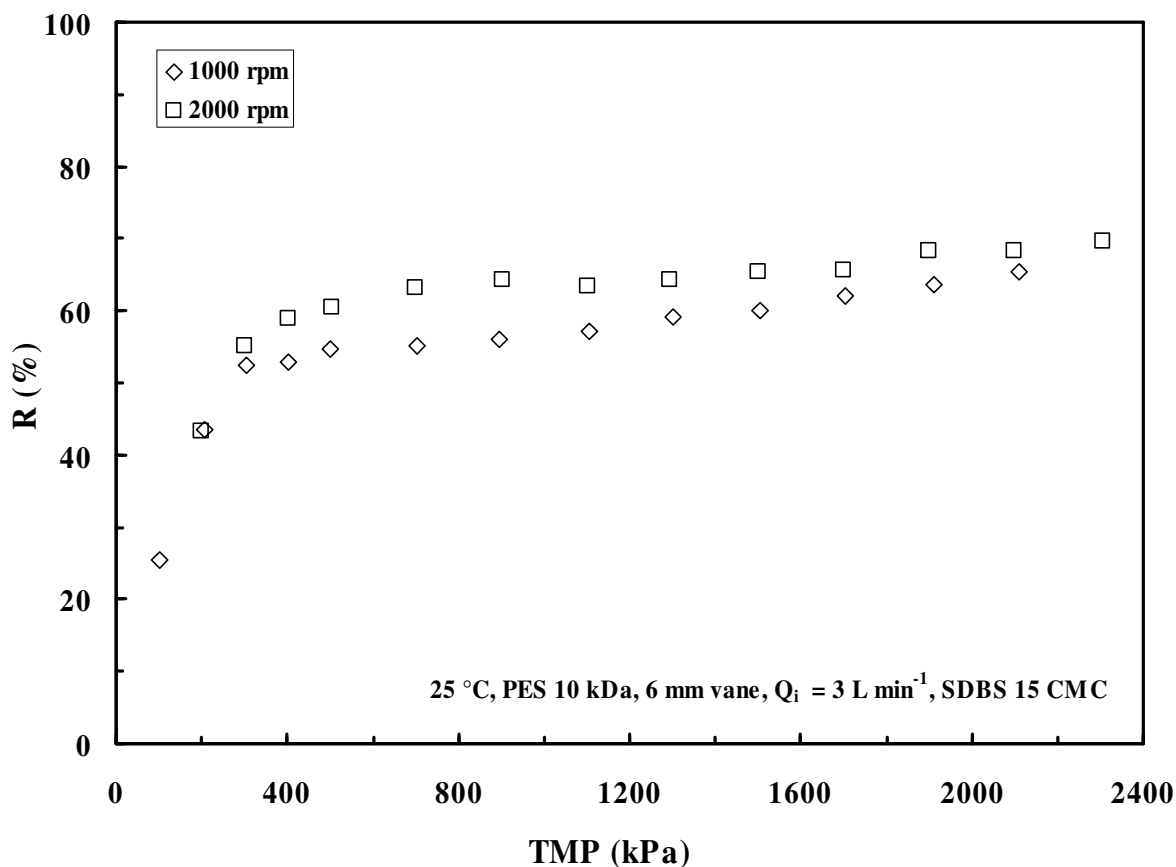


Figure 4.19 Variation of the surfactant rejection with TMP for 15 CMC SDBS solution.

ii) Variation of the permeate flux and the rejection with the disk rotating speeds

Figure 4.19 has indicated that the fouling is notable in the ultrafiltration of SDBS solutions at 15 CMC. The following test aims to study the effect of rotating disk speeds on the reduction of polarization of concentration and the membrane fouling.

The disk rotation decreases progressively from the maximum 2750 rpm to 1000 rpm (step 1), and then re-accelerate to the preceding 2750 rpm (step 2), for treating SDBS solution of 15 CMC at 900 kPa (see Figure 4.20). In step 1, both the permeate flux and the retention reduce when the disk slows down. The membrane rejection for SDBS is decreased to be 50% at 500 rpm. Then in step 2, the permeate flux rises slightly with increasing speed, but it is inferior to that in step 1, giving a reduction of 11.7% at 2750 rpm. The membrane rejection increases also in step 2 when the disk speeds up, and it is a bit larger than that in step 1. It is because the irreversible membrane fouling formed in step 1 results in a lower surfactant transmission due to the blockage of the membrane pores (see section 4.1.1).

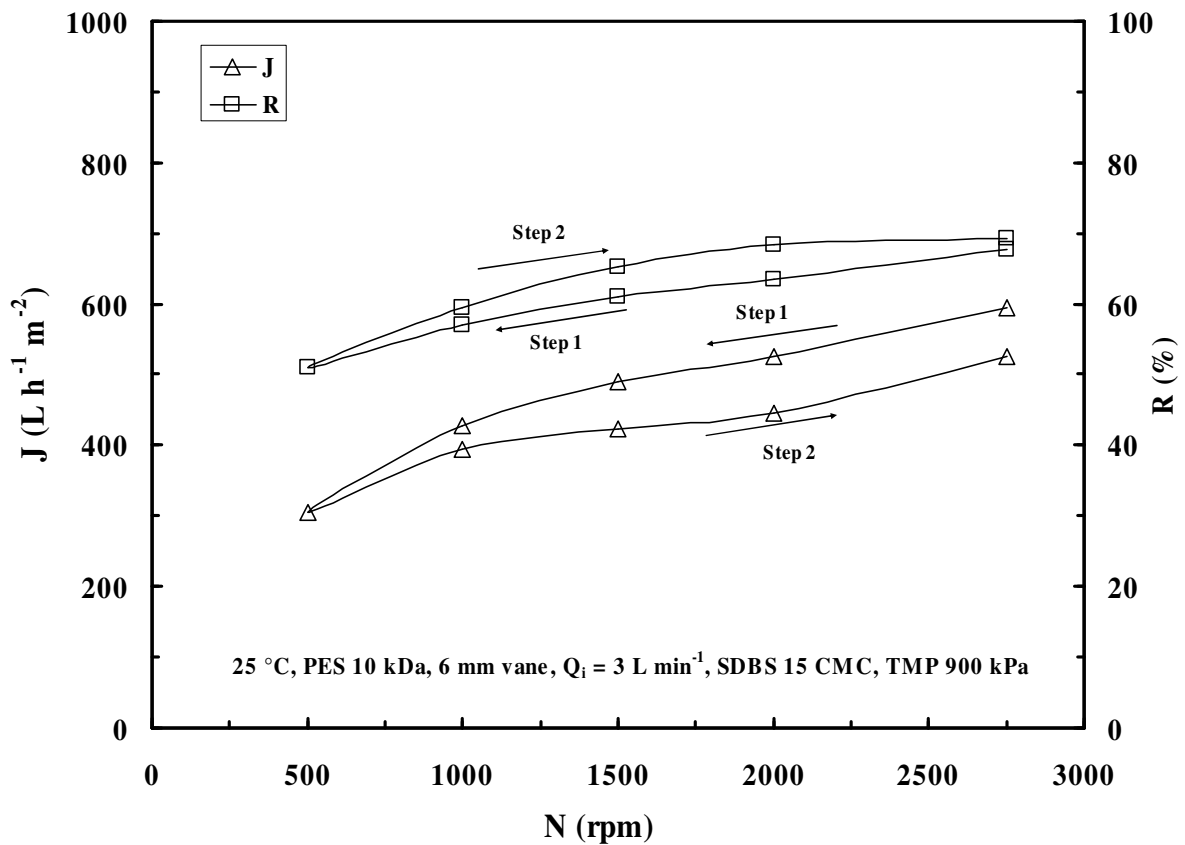


Figure 4.20 Variation in permeate flux and rejection under a cyclical variation in the disk speed for the 15 CMC SDBS solution at 900 kPa. .

4.2.3 Energy considerations

The electrical power consumed in this rotating disk module was measured. In this single membrane device, the energy consumed by the friction of the rotating shaft is disproportionately high. In order to eliminate it, we have calculated the net power consumed by the rotating disk itself P_d , as described by *Brou [2002]*. To get P_d , we have subtracted the power P_{ev} consumed when the module is empty from the total power P_e in the ultrafiltration of 1 CMC SDBS solution at the same rotating speed. Consequently, the ratio of net power by permeate flow rate (Q_p) at different TMP, equal to the electrical energy consumption per m³ of permeate, is plotted in Figure 4.21.

It can be seen from Figure 4.21 that the consumption of specific energy is higher for the disk with vanes compared to the smooth disk. In the treatment of 1 CMC SDBS solution (Figure

4.13), the rotation of these two types of disks reduces much the concentration polarization at the membrane. Thus at a TMP less than about 900 kPa, permeate flux discrepancy between the smooth disk and the disk with vanes seems not notable. However, the net power consumed by the disk with vanes is much larger than that by the smooth disk. Therefore as observed in Figure 4.21, at 900 kPa, the specific energy consumption by the disk with vanes turns out to be much higher. Besides, over 900 kPa (Figure 4.13), the impact of the disk with vanes on the permeate flux becomes more and more pronounced with increasing TMP. Thus at 2100 kPa (Figure 4.21), the difference of the consumed specific energy between these two types of disk is observed to be much smaller. In addition, for each type of disk, the specific energy consumption varies inversely with TMP at a constant speed, and it rises rapidly with the disk speed at a constant TMP.

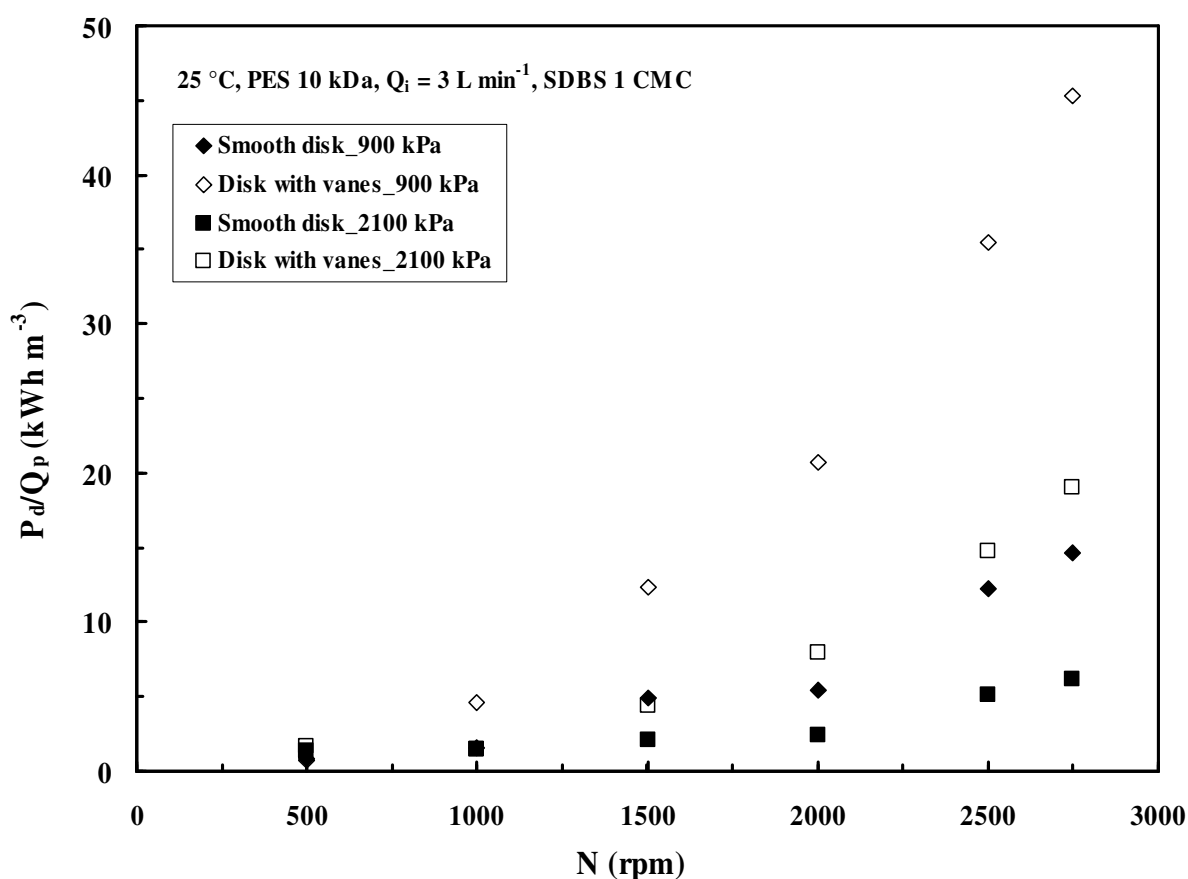


Figure 4.21 The energy consumed by the disk per m^3 of permeate versus the rotation speed for the two types of disks.

4.2.4 Concentration tests of SDBS solutions

4.2.4.1 Tests of 1 CMC SDBS solutions till VRR at about 7

As can be seen from Figure 4.12, the retention of the 10 kDa PES membrane remains high and stable (nearly 90 %) for the disk with vanes at 1000 rpm from 500 to 1100 kPa, and it is about 93% at 2000 rpm over the same pressure range. However in this pressure range, the flux difference between 1000 and 2000 rpm is not large. A higher speed means much more energy consumption. As in Figure 4.21 at 900 kPa, the specific energy consumption is 4.65 kWh m⁻³ for 1000 rpm, but it is much higher at 20.72 kWh m⁻³ for 2000 rpm.

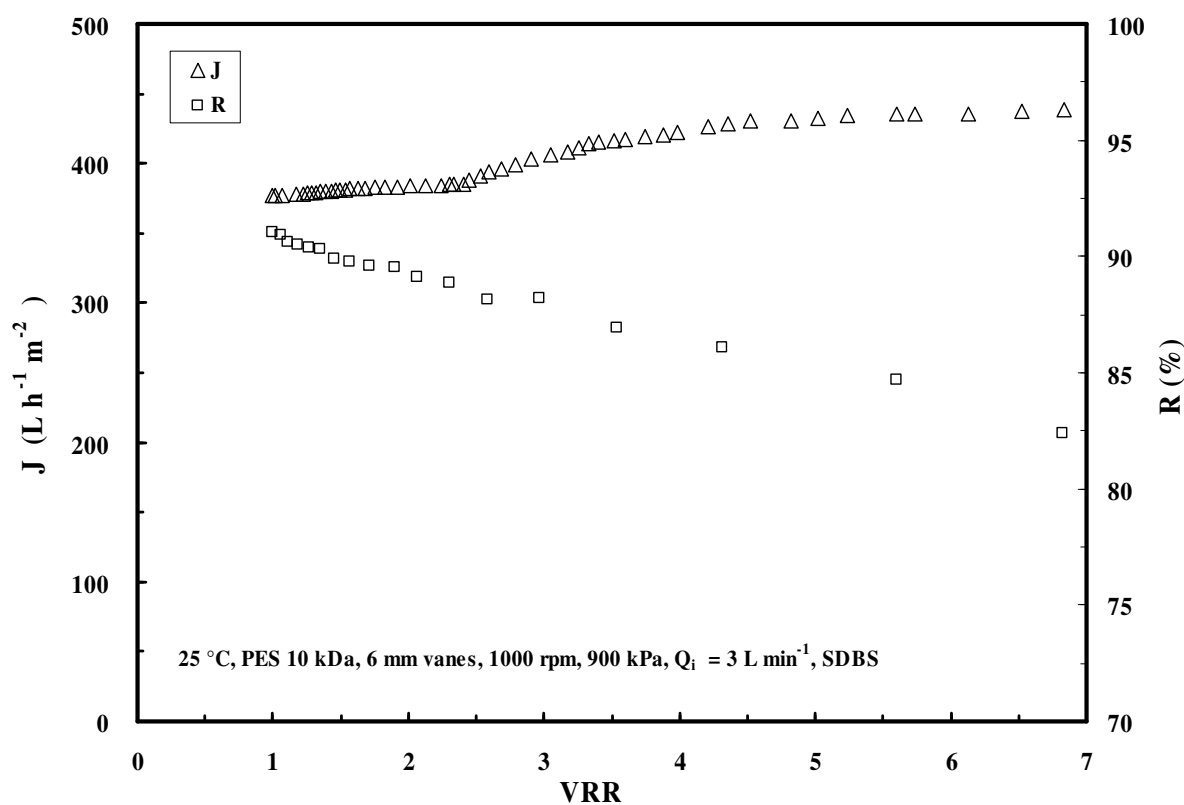


Figure 4.22 Variation of permeate flux and retention in the concentration test of 1 CMC SDBS solution (VRR: volume reduction ratio).

Then, the 900 kPa and 1000 rpm are chosen for the concentration tests of surfactant solutions. Besides, as shown in Figure 4.17 at 1000 rpm, the critical flux is attained at 900 kPa for a concentrated SDBS solution of 15 CMC. Thus, 900 kPa is taken here aiming at a future possible industrial application. The disk with vanes is used in order to take advantage of its high shear rate to minimize the flux reduction.

The concentration process of 1 CMC SDBS solution was studied at 1000 rpm and 900 kPa. These tests were carried out with PES 10 kDa membrane without permeate recycling to the feed tank, and then the volume reduction ratio (VRR) increased during the concentration process up to about 7. Figure 4.22 presents the permeate flux and the retention as a function of volume reduction ratio (VRR). VRR is the ratio of initial feed volume by the final retentate volume. Unexpectedly, the permeate flux increases slightly as the retentate gets more and more concentrated, which may be attributed to the increase of membrane hydrophilicity caused by the surfactant adsorption on the membrane, as explained in section 4.2.2.1.

The SDBS retention seems to diminish linearly with VRR till 82 % at the largest VRR of 6.8, which corresponds to the concentration of about 5 CMC. The increase in surfactant transmission has been also already discussed in the section 4.2.2.1.

4.2.4.2 Concentration of SDBS solutions till about 48 g L⁻¹

The experiments were performed in three steps. Firstly, 1 CMC SDBS solution of 12 litres was pumped into the membrane module without permeate recycling to the feed tank, producing a retentate at about 5 CMC (3.3 g L⁻¹), corresponding to a VRR of about 7 as discussed in section 4.2.4.1. Secondly, 5 CMC SDBS solution was prepared to continue the same concentration process, till the VRR of about 6 to give a final retention at about 18 CMC (11.8 g L⁻¹). Thirdly the concentration of a solution at 18 CMC was done till the VRR of about 7 to give a final retentate at a concentration of nearly 48 g L⁻¹. All results are summarized in Figure 4.23 and Figure 4.25 for the permeate flux and the surfactant rejection as a function of the retentate concentration, respectively. The operation parameters are the same as in the section 4.2.4.1, at 900 kPa and a disk with vanes rotating at 1000 rpm.

As shown in Figure 4.23, the permeate flux rises gradually till the retentate concentration is up to around 4.6 g L⁻¹, and then it begins to drop till the end of the concentration process. The increase in permeate flux in Step 1 has already been discussed in Figure 4.22, and the permeate flux still increases a little bit at the beginning of step 2. Later, the permeate flux starts to decrease. This is probably because a saturated adsorption of surfactant molecules is reached and concentration polarization adjacent to the membrane begins to dominate the

filtration and membrane fouling occurs. When the reduced permeate fluxes are depicted in semi-log coordinates (Figure 4.24), the fluxes are found to decay linearly with $\ln(C)$ because the flux is mass transfer limited at a concentration over about 17 g L^{-1} . From Figure 4.17, it can be deduced that at this tested TMP of 900 kPa the fluxes start to be pressure independent for 15 CMC (9.8 g L^{-1}). Then during the step 3 of these concentration tests, the retentate concentration continues rising, and at about 17 g L^{-1} the fluxes turn out to be controlled by the concentration polarization on the membrane.

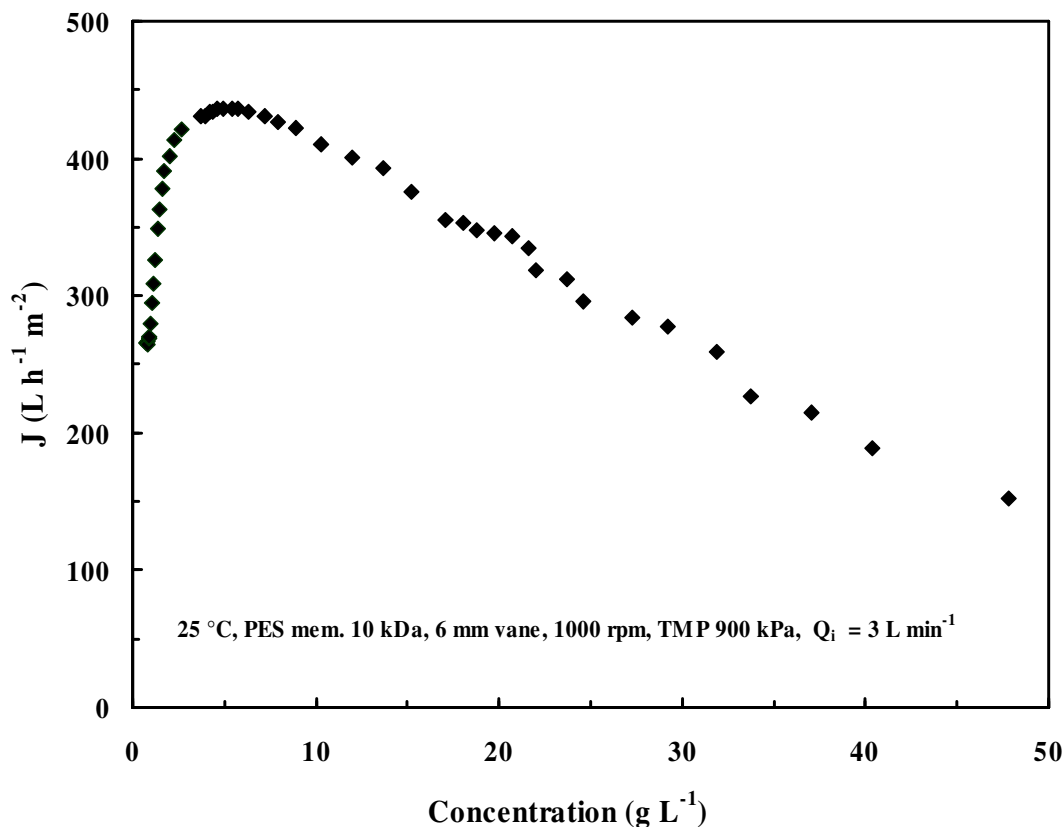


Figure 4.23 Variation of permeate flux in the concentration tests of SDBS solutions till about 48 g L^{-1} .

This series of concentration tests have indicated a characteristic of the evolution of the permeate flux, an initial increase followed by a continuous reduction. Similar phenomenon was also reported by *MIETTON-PEUCHOT et al. [1997]*. They observed an extraordinary variation of permeate flux when treating SDBS solution with a negative charged hydrophobic carbon membrane. They found that the deionized water permeability improved after treatment with a solution of 0.1 g L^{-1} SDBS in the first series of tests, but it decreased in the second

series of tests after treatment of SDBS. The adsorption of SDBS was used for a reasonable explanation, as they stated that the adsorption of an anionic surfactant in a negatively charged, hydrophobic carbon membrane had two contradictory effects on the variation in water flow. The adsorption can improve the permeate flux by making the membrane more hydrophilic, but conversely, it slows the flux by reducing the pore size. Depending on the level of adsorption, one or other of these effects is dominant.

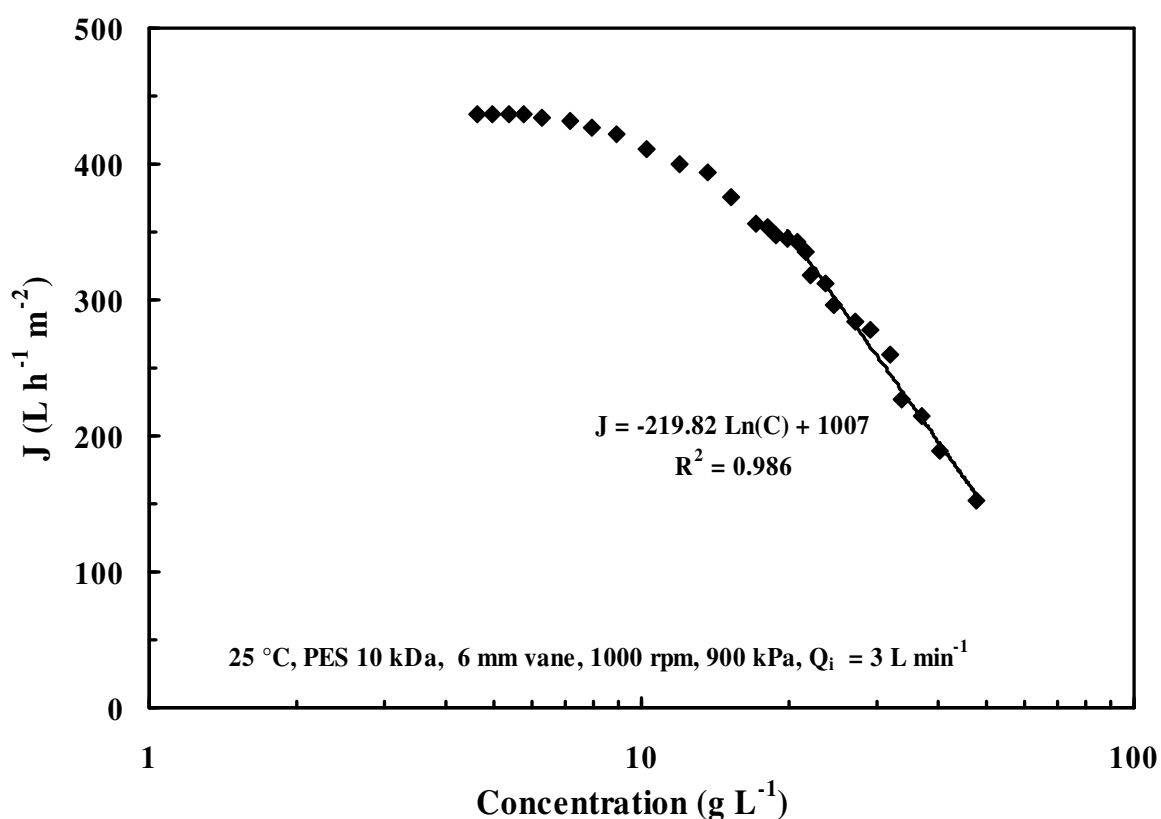


Figure 4.24 Reduction of permeate flux in the concentration tests of SDBS solutions till 48 g L⁻¹ in semi-log coordinates.

As shown in Figure 4.25, the solute (SDBS) rejection decreases in the whole concentration range examined, and in step 1 and 2, it drops very fast and almost linearly, while in step 3, it decreases very slowly, and at the end it remains more or less stable. The quick reduction in retention can be attributed to the increase of SDBS concentration on the surface of the membrane with increasing bulk solution concentration. In step 3, the surfactant concentration close to the membrane surface could be high enough to form a gel layer, and the membrane fouling probably occurs. The blockage in the membrane pores helps to hinder the surfactant

transport across the membrane. Thus the solute transmission is reduced to some extent, permitting the membrane retention less degressive.

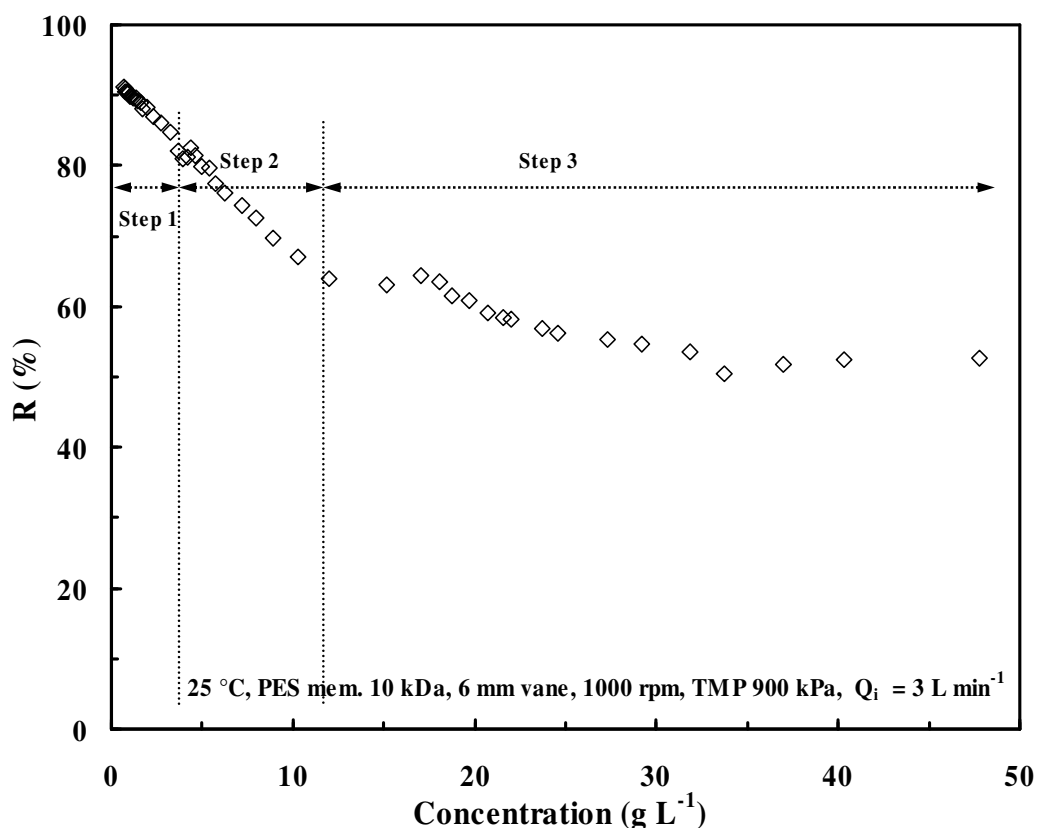


Figure 4.25 Retention Variation in concentration tests of SDBS solutions till about 48 g L⁻¹.

4.2.5 Treatment of SDS solutions

4.2.5.1 Variation of permeate flux and membrane retention with time

In Figure 4.26, UF was performed by disk with vanes rotating at 1000 rpm. Firstly the TMP was set at around 300 kPa for 90 minutes (step 1), and then it rose to 900 kPa for 30 minutes (step 2), and after that it dropped to 300 kPa again (step 3). It can be seen that in the beginning of step 1, the permeate flux increases very slightly and then it remains stable. While the pressure rises to 900 kPa in step 2, the flux soars abruptly till about 690 L h⁻¹ m⁻² and then decreases rapidly to 560 L h⁻¹ m⁻² within 30 minutes. This implies that at 900 kPa, the concentration polarization turns to be important. In step 3, the flux is stable but it is lower than that in step 1. As for SDS rejection, it is similar in step 1 and 3, but in step 2 it is a little bit higher.

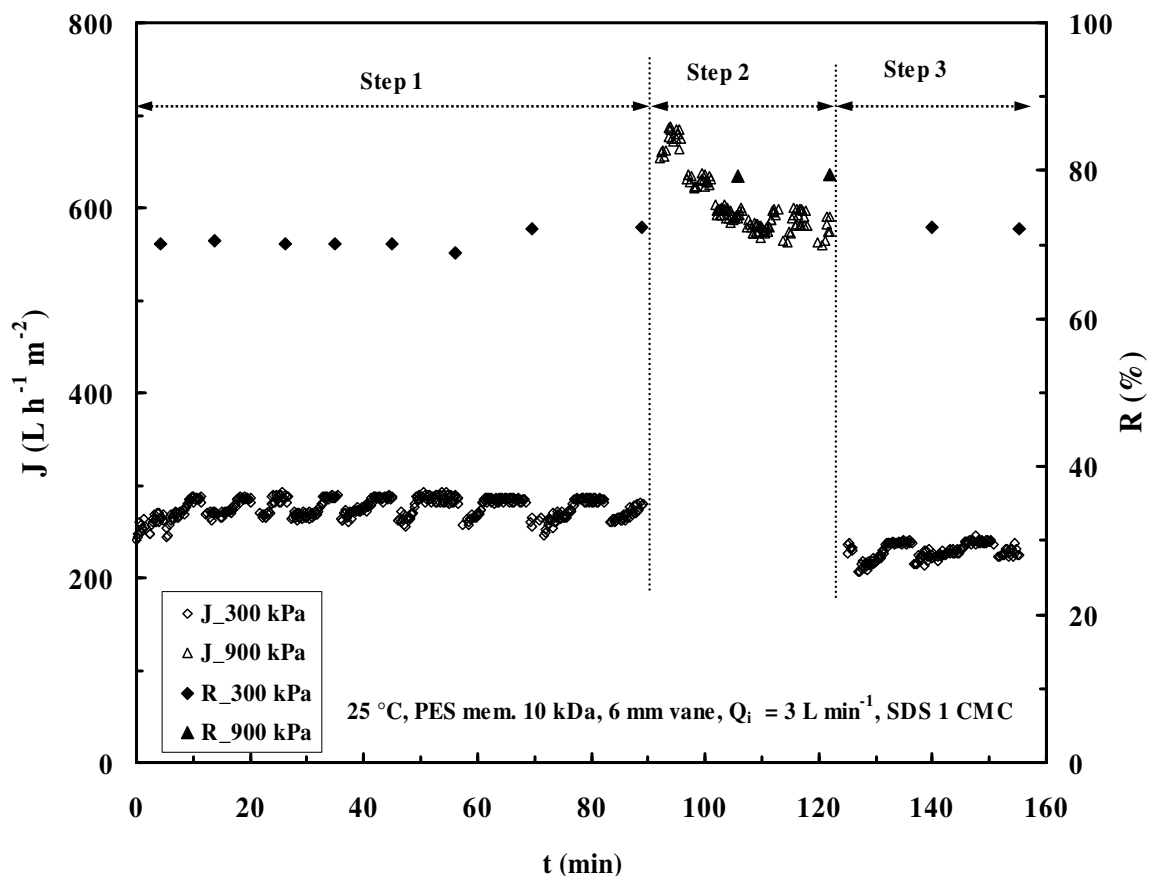


Figure 4.26 Evolution of permeate flux and rejection with time for 1 CMC SDS solution

4.2.5.2 Effect of disk rotating speed on permeate flux and membrane retention

In order to show the effect of disk rotation; ultrafiltration of SDS solution at 1 CMC was carried out under a cyclical variation of disk rotating speed.

In Figure 4.27, the disk (with vane) rotating speed decreases from the maximum 2750 rpm to 1000 rpm (step 1), and then increases to 2750 rpm again (step 2), for treating SDS solution at 1 CMC at 900 kPa. In step 1, the permeate flux diminishes slightly with decreasing disk rotating speed, and then it rises slightly in step 2, but it can not regain its former value as in step 1. This shows that in step 1, a dense concentration polarization layer was formed on the surface of the membrane, and even the irreversible fouling might occur. Thus the maximum 2750 rpm at the end of step 2 cannot reduce completely the polarization layer. In addition, the retention is measured in step 1, and it is stable at about 80% for all tested speeds.

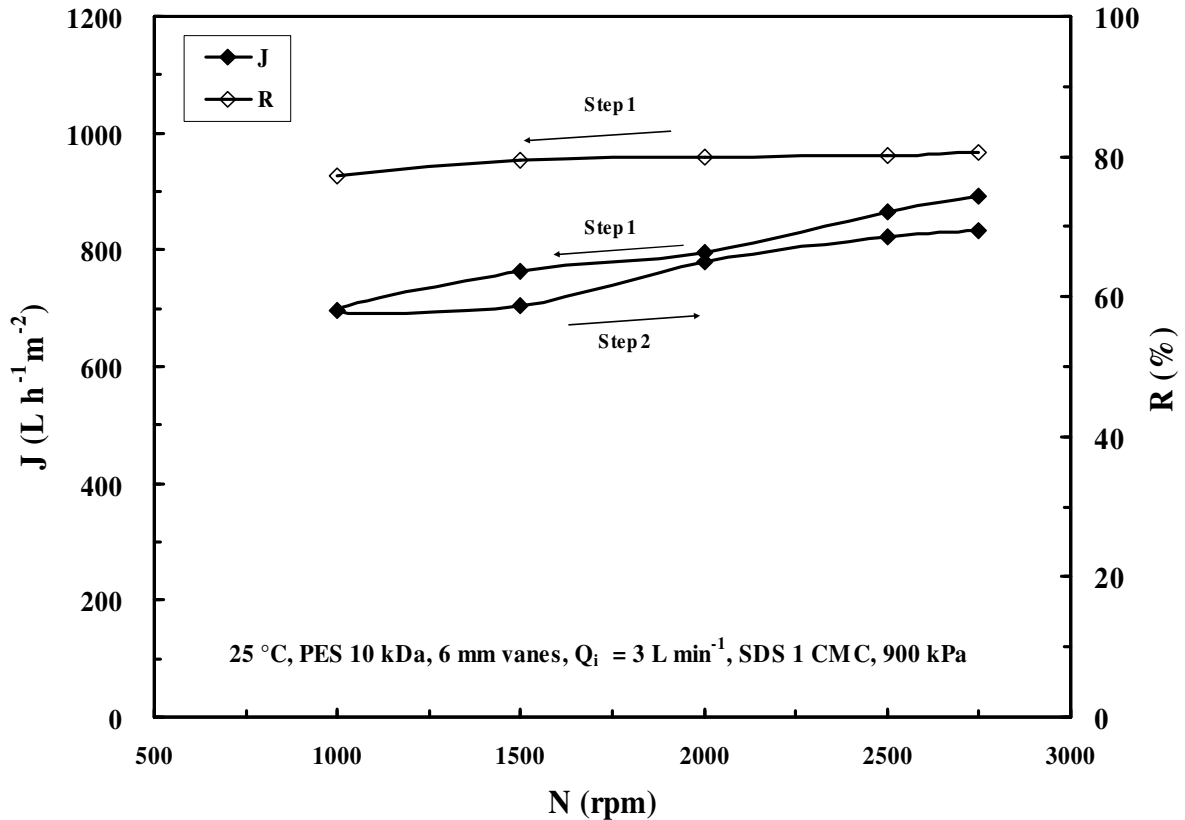


Figure 4.27 Evolution of permeate flux and rejection with disk rotating speed for 1 CMC SDS solution.

4.2.5.3 Comparison of SDBS and SDS solutions at the concentration of 1 CMC

Comparison between SDBS and SDS solution is shown in Figure 4.28 for the permeate flux and Figure 4.29 for the retention using a disk with vanes. Both SDBS and SDS are at 1 CMC, in order to compare the performance of the two micellar surfactant solutions in the dynamic filtration. As given in section 2.6.2, the CMC of SDBS and SDS are 654 and 2280 g m^{-3} , respectively.

Figure 4.28 shows the similar evolutions of permeate fluxes with TMP for the two surfactant solutions. Higher TMP produces larger fluxes, and no flux plateau is observed for 1000 and 2000 rpm over the tested TMP range. The shear rates induced by the disk rotation can reduce effectively the concentration polarization at the membrane surface, and this effect is more evident at a high TMP.

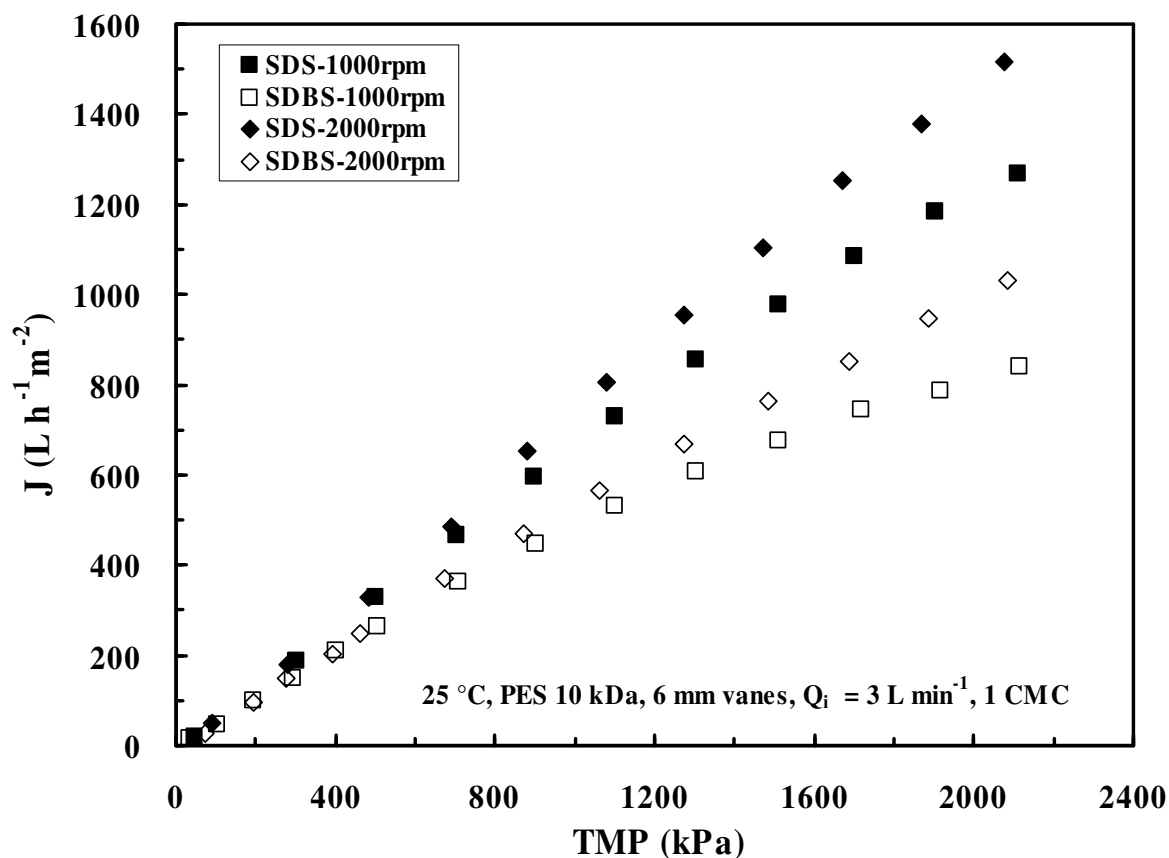


Figure 4.28 Comparison of the permeate flux for 1 CMC SDBS and SDS solutions at different speeds

However, a very interesting phenomenon observed in Figure 4.28 is that the permeate flux of SDS is much larger than that of SDBS at the same conditions, especially at a high TMP. The permeate flux of SDS solution ($1266\text{ L h}^{-1} \text{m}^{-2}$) is found to be 51 % larger than that of SDBS ($838\text{ L h}^{-1} \text{m}^{-2}$) at 2100 kPa and 1000 rpm. As discussed previously in section 4.2.2.1, the surfactant monomers intend to adsorb on the surface of the polymeric membrane and the pore walls, even if the membrane surface has the same charge. So in the filtration with the same membrane, effective pore size is bigger in the case of SDS, due to its relatively smaller molecular size than that of SDBS, and the bigger effective pore size probably accounts for the larger permeate flux.

Figure 4.29 shows that SDS retention is lower than SDBS. The micelle physical radius of SDS is about 1.8 nm [FØRLAND *et al.* 1998], smaller than that of SDBS (around 2.2 nm). Thus the sieving mechanism can account for the retention difference. Moreover, the relatively

smaller SDS monomers and micelles (compared to SDBS) can generate a denser concentration polarization layer on the membrane surface, resulting in a higher transmission for SDS.

Higher permeate concentration for SDS solution than for SDBS solution was also reported by YANG *et al.*[2005]. They ultrafiltered SDS and SDBS solutions by crossflow ultrafiltration with 10 kDa regenerated cellulose till the concentration about 40 g L^{-1} , and found that SDBS transmission into the permeate is much smaller. They also stated that the permeate concentration of the surfactant in cross-flow ultrafiltration was slightly higher than the CMC.

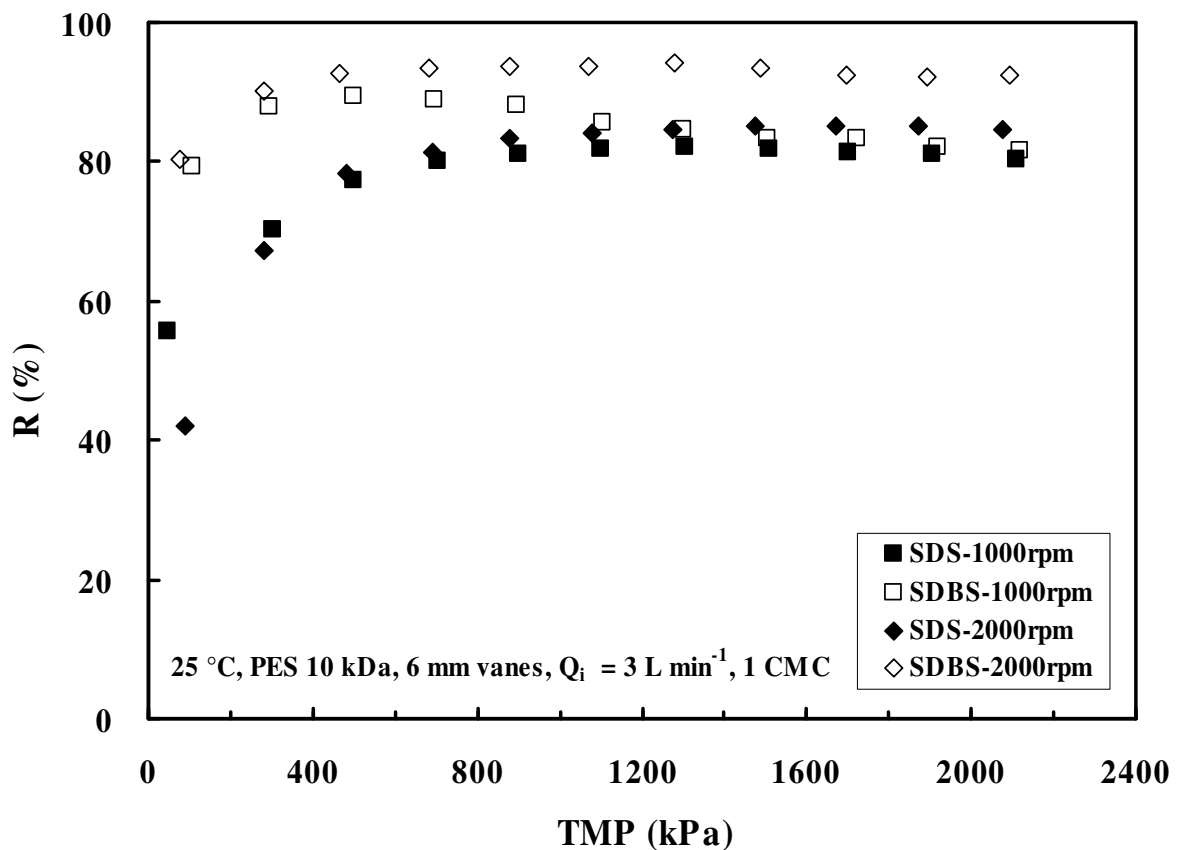


Figure 4.29 Comparison of retention for 1 CMC SDBS and SDS solutions at different speeds.

4.2.5.4 Concentration tests of SDS solutions

The experiments were done in two steps, with the same operation conditions as that in section 4.2.4.2 for concentrating SDBS solutions, that is, a TMP of 900 kPa and a disk with vanes rotating at 1000 rpm. Firstly, the feed solution of 1 CMC SDS (2.34 g L^{-1}) of 12 litres was

pumped to the membrane module without permeate recycling to the feed tank till the retentate at a concentration of about 5 CMC, corresponding to a VRR of about 5. Secondly, a SDS solution at 5 CMC was used to perform the concentration process at the same condition, till the VRR of about 5 to give a final retention at about 20 CMC (46 g L^{-1}). Figure 4.30 and Figure 4.31 demonstrate the permeate flux and surfactant rejection, respectively, as a function of the SDS concentration in the retentate.

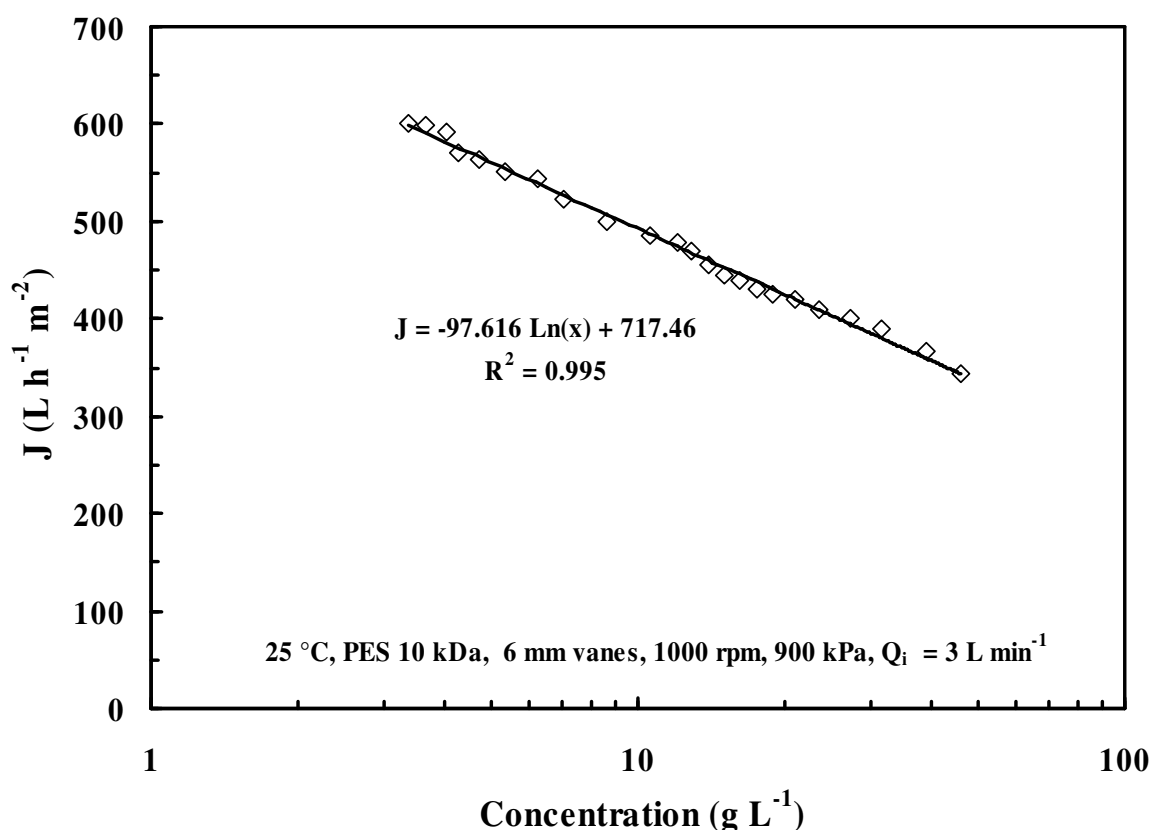


Figure 4.30 Variation of the permeate flux in the concentration tests of SDS solutions till 46 g L^{-1} in semi-log coordinates.

Contrary to the concentration test of SDBS solutions, the permeate flux of SDS solutions decreases rapidly in both mentioned steps. The reduction obeys also the classical concentration polarization law of the form as $J = J_0 - K_c \ln(C)$, giving J_0 at $717.46 \text{ L h}^{-1} \text{m}^{-2}$, and the mass transfer coefficients K_c at $97.62 \text{ L h}^{-1} \text{m}^{-2}$. In these tests, no flux increase is observed. These results indicates that the effect of SDS adsorption on the membrane should be much less important compared to SDBS, since the strong concentration polarization at the

membrane surface (due to the relatively smaller molecular size of SDS) controls the permeate flux in the whole concentration process.

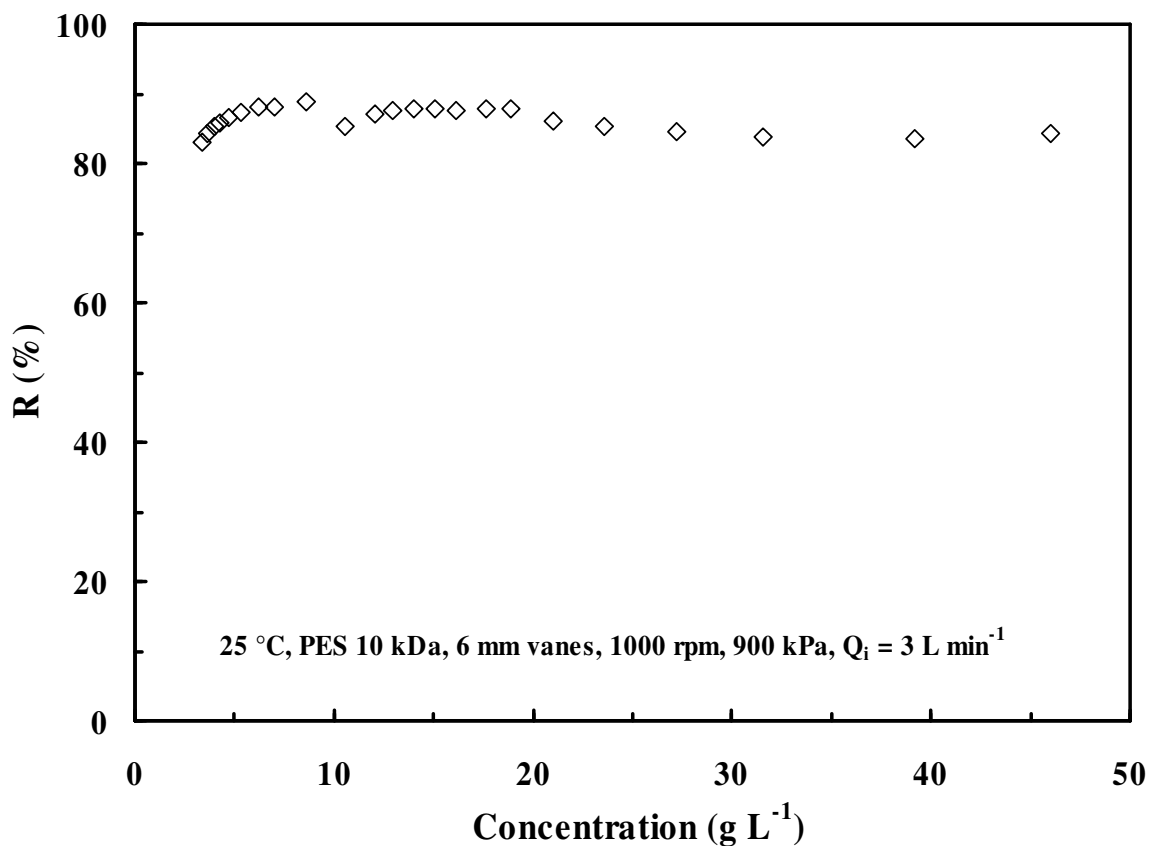


Figure 4.31 Variation of the membrane retention in the concentration tests of SDS solution till 46 g L⁻¹.

The SDS rejection by the membrane in these concentration tests (see Figure 4.31), is more or less constant. However, it can be deduced that the transmission still rise progressively with increasing concentration of the retentate. In the concentration tests, the surfactant concentration at the membrane surface increases as the retentate is concentrated. This makes a higher transmission of surfactant across the membrane. The transmission is expected to be decreased when the membrane fouling develops more if further concentration steps are conducted.

4.2.6 Correlation of permeate flux and the maximum shear rates

Shear rates adjacent to the membrane surface induced by disk rotation is a key parameter in

the dynamic ultrafiltration system, and its effect on the permeate flux for various treated solutions (VRR=1) are presented in Figure 4.32. The plateau permeate fluxes obtained at various rotation speeds of different disks from 500 to 2750 rpm were plotted against the maximum shear rates on the membrane calculated with appropriate values of velocity coefficients.

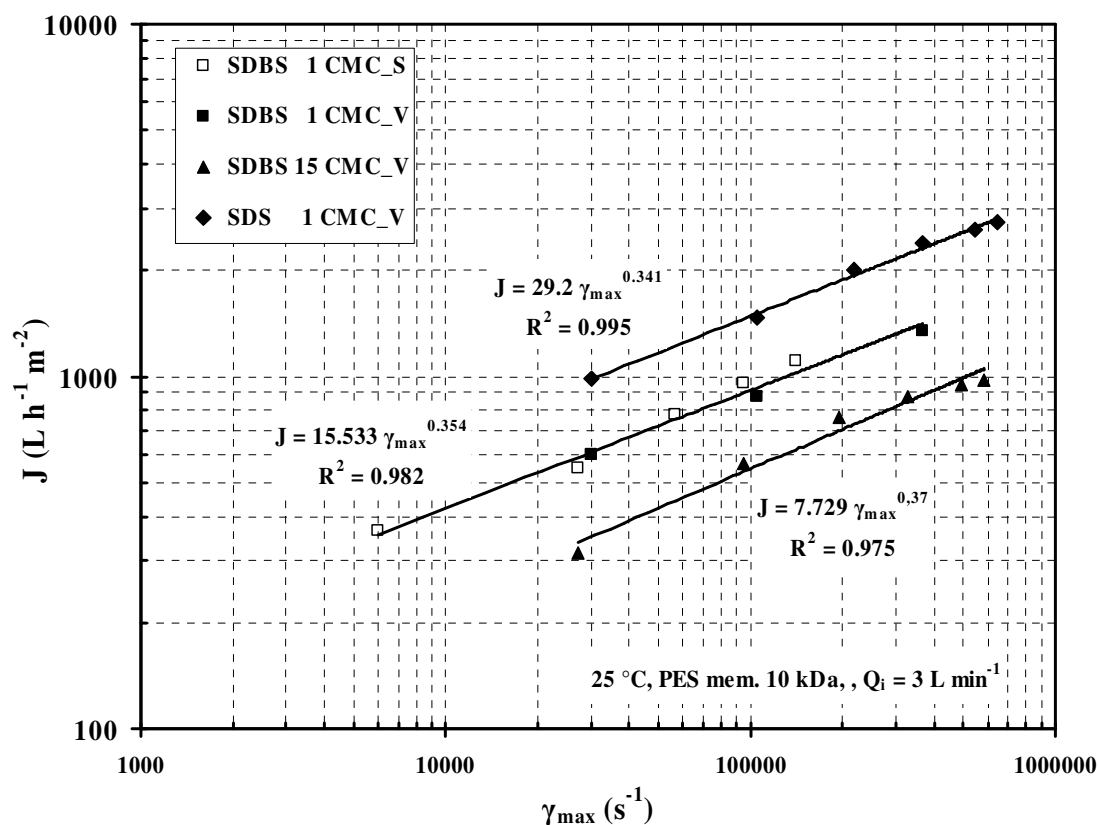


Figure 4.32 Variation of plateau permeate flux as a function of the maximum shear rate on the membrane surface at VRR =1.
(s: smooth disk, v: disk with vanes)

It is interesting to observe that limiting permeate fluxes measured for disks with and without vanes when treating different solutions obey the same correlation in terms of the maximum membrane shear rate, which is written as

$$J = 29.2\gamma_{\max}^{0.341} \quad (4.6)$$

for ultrafiltration of 1 CMC SDS solutions with disk with vanes;

$$J = 15.533\gamma_{\max}^{0.354} \quad (4.7)$$

for treating 1 CMC SDBS solutions using disks with and without vanes;

$$J = 7.729\gamma_{\max}^{0.37} \quad (4.8)$$

for 15 CMC SDBS solutions with disk with vanes.

These results mean that the permeate flux is mainly depended on the shear rates induced by disk rotation onto the membrane surface, giving similar powers in all above correlation equations. It can be observed that numerical coefficients in equation 4.7 and 4.8 are much smaller than that in equation 4.6. This probably means that the diffusivity in case of SDS solution is much higher than that in case of SDBS solution.

4.3 Comparison among different filtration systems in the ultrafiltration of anionic surfactant solutions

4.3.1 Variation of the permeate flux and the rejection compared to literature data

Ultrafiltration of SDBS solutions was rarely found in literature, but there are many reports on SDS solution. *KOWALSKA et al.[2004]* and *MAJEWSKA-NOWAK et al. [2005]* have studied the ultrafiltration of SDS in an agitated membrane module by different membranes, such as Polyethersulfone (PES), Polysulfone (PS), Cellulose acetate (CA), and Regenerated cellulose, etc. They stated that the best rejection was obtained by PES membrane, especially at the molecular weight cut off of 5 kDa. *AZOUG et al. [1998]* also treated SDS solution by crossflow ultrafiltration till the concentration much higher than CMC, using a mineral membrane of 15 kDa. Some data from the above mentioned articles are summarized in Table 4.3 for comparing with that obtained in our experiment, in order to show the performance of PES membrane in the dynamic rotating disk system

It can be seen from Table 4.3 that the permeate flux of dynamic UF in the rotating disk module with PES membrane is much larger than that obtained in the agitated dead-end cell, and the retention is comparable in these two systems. Besides, the rotating disk module

produces a similar permeate flux to that in the classical crossflow system, but the former gives a much higher retention. Another advantage for the rotating disk module is that it can be operated at a much higher TMP (such as 900 kPa), with a much higher permeate flux and a relatively high retention. This is because of high shear rates induced by disk rotation reducing the concentration polarization and permitting the permeate flux to be pressure dependant even at a high TMP.

Table 4.3 Permeate flux and retention of PES membrane in rotating disk system compared to literature data for classical systems (SDS surfactant solution, 25°C)

Ultrafiltration system	Membrane		Feed Concentration	TMP	Permeate flux	Retention
	Material	MWCO /kDa	g L ⁻¹	kPa	L h ⁻¹ m ⁻²	%
Rotating disk 1000 rpm	PES	10	2.3	100	63	-
			2.3	200	126	64
			2.3	300	189	69
			2.3	900	598	80
			14	900	455	88
Agitated dead-end cell (a)	PES	10	0.1	100	32	66
			0.3	100	29	60
			0.6	100	20	56
			0.1	200	63	67
Crossflow 4 m/s (b)	Mineral	15	2.3	100	54	50
			2.3	200	133	39
			2.3	300	178	31
			14.4	100	54	89
			14.4	200	120	86
			14.4	300	173	84

Note: (a) [KOWALSKA et al. 2004, MAJEWSKA-NOWAK et al. 2005]; (b) [AZOUG et al. 1998]

4.3.2 Comparison between rotating disk and MSD modules

Figure 4.33 presents the comparison of permeate flux vs. TMP between MSD and the rotating disk systems in the ultrafiltration of the solution of 1 CMC SDBS. Although the mean membrane shear rates are different in all tested cases (Table 4.4), permeate fluxes seem to be more or less close. It is probably because permeate fluxes are always pressure dependent in the range of tested TMP, the effect of shear rates turns out to be less important. However, with stationary metal disks on bottom shaft and membrane disks rotating at 1930 rpm in MSD pilot, permeate flux is larger than that in other cases., especially at TMP over 300 kPa. This means the disk overlapping can have a great effect on permeate flux increase in the tested range of TMP, even though the metal disks are at rest.

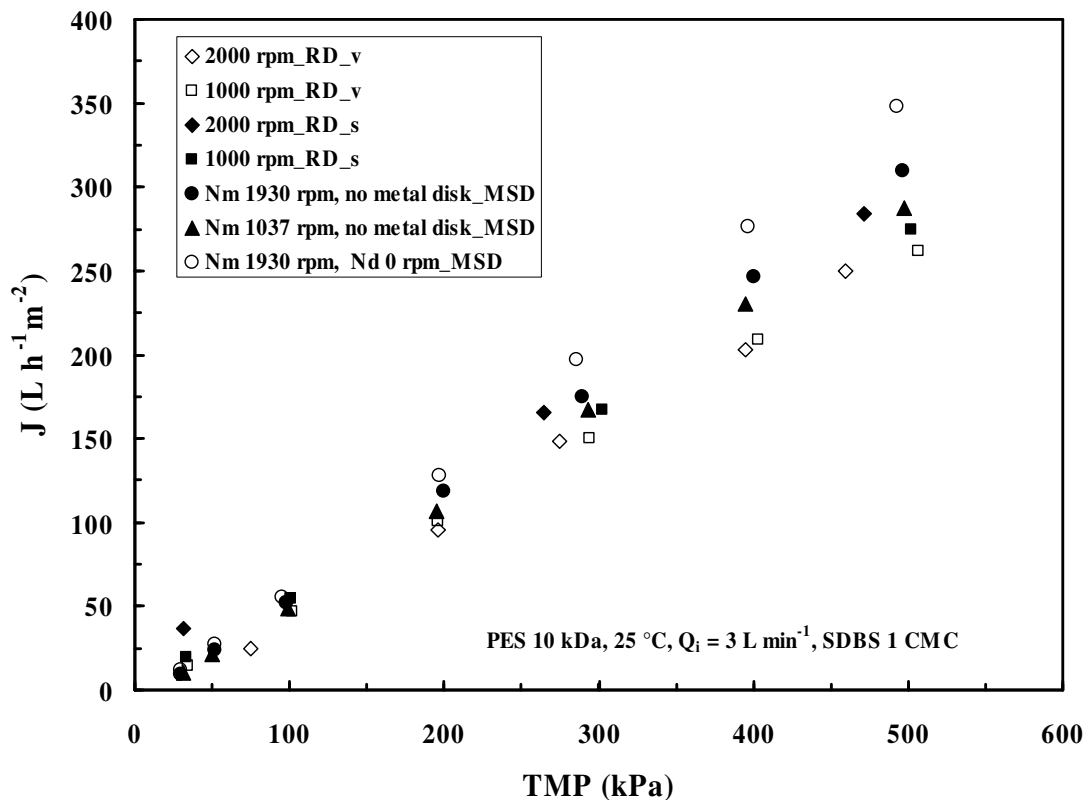


Figure 4.33 Variation of permeate flux with TMP in MSD and rotating disk modules for PES membrane of 10 kDa. (s: smooth disk, v: disk with vanes)

The results may propose a way to optimize the energy consumption in the ultrafiltration of anionic surfactant solutions in term of permeate flux. Normally the smooth metal disk and

membrane disk shall consume less energy than the disk with vanes, so if permeate fluxes at the tested TMP up to 500 kPa are acceptable, MSD pilot and rotating disk module with smooth disk would be preferable.

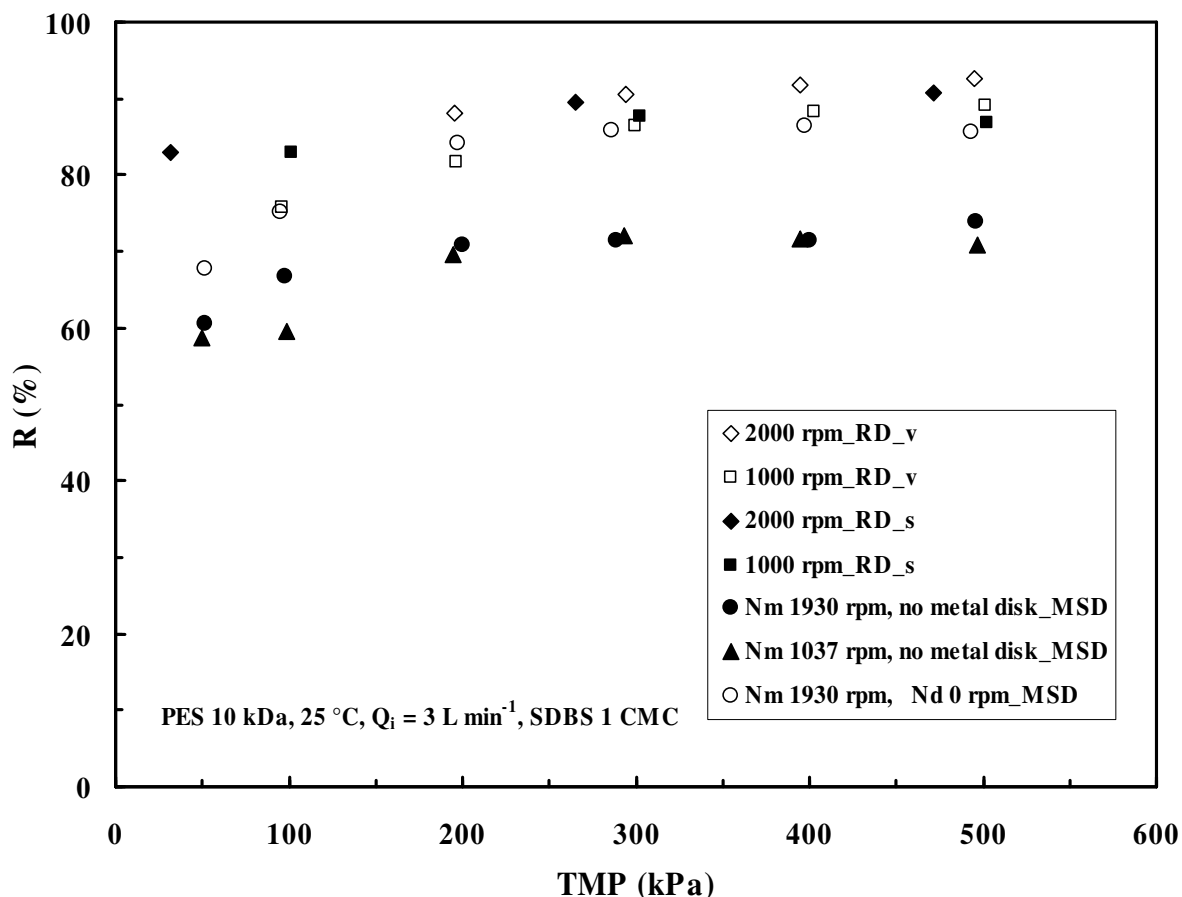


Figure 4.34 Variation of membrane retention with TMP in MSD and rotating disk modules for PES membrane of 10 kDa.

Membrane retention should also be taken into account for industrial application besides the permeate flux. As shown in Figure 4.34, membrane retention is obviously lower for MSD pilot without metal disks. However in terms of mean membrane shear rate, it can be seen from Table 4.4 that MSD pilot with a N_m at 1930 rpm produces a higher γ_m than rotating disk module with smooth disk rotating at 1000 rpm. So perhaps deformation in membrane pores occurs in membrane rotation since they are fixed mechanically onto the disk in MSD pilot. But it needs to be confirmed with further studies. Moreover, when metal disks are introduced in MSD pilot, even if they are stationary, membrane retention is increased up to be similar to those observed for rotating disk module.

Table 4.4 shows the specific energy per m^3 of permeate at 500 kPa consumed by disk rotation for all tested cases in both MSD and rotating disk modules. The mean shear rates on the surface of the membrane, the permeate flux and the retention are also presented in this table.

Table 4.4 Specific electrical energy per m^3 permeate consumed by rotating disks, mean shear rates at the membrane, the permeate flux and the retention in the MSD and rotating disk (RD) modules (500 kPa, PES 10 kDa membrane, SDBS 1CMC).

Module	N (rpm)	γ_m (s^{-1})	P_d/Q_p (kWh m^{-3})	J $\text{L h}^{-1} \text{m}^{-2}$	R %
RD_v	1000	5.81×10^4	9.5	262	89
RD_v	2000	2.02×10^5	33.2	263	92
RD_s	1000	1.50×10^4	5.2	275	87
RD_s	2000	5.23×10^4	8	284	90
MSD	1037	8.49×10^3	1.4	287	71
MSD	1930	2.16×10^4	3.8	309	74
MSD	$N_m 1930 + N_d 0$	-	3.3	348	86

So it can be deduced that MSD pilot with stationary metal disks on bottom shaft is the most favorable case for ultrafiltering 1 CMC SDBS solutions by PES 10 kDa membrane at the TMP up to 500 kPa, because it consumes relatively low specific energy but gives a maximum permeate flux and a comparable retention in all the tested cases.

4.4 Conclusion

In this chapter we investigated the dynamic ultrafiltration with the MSD and rotating disk modules for anionic surfactant solutions, and showed that these two shear-induced systems could yield larger permeate fluxes and comparable membrane retentions compared to classical systems. Another advantage for the rotating disk module is that it can be operated at a TMP much higher than the MSD laboratory pilot and classical filtration systems. The advantage of MSD system consisted in the disk overlapping effect, which played a great role on the increase in permeate flux and membrane retention, even at the tested TMP less than 500 kPa.

This study demonstrated the importance of shear rates on the membrane surface, which permits the permeate flux to be pressure dependent up to a high TMP, such as 3300 kPa for a disk with vanes at 2750 rpm, resulting in a large critical flux. The Large critical flux is favorable to industrial application.

An unexpected permeate flux increase was observed with increasing feed concentrations in the ultrafiltration of SDBS solutions for both modules. This could be probably attributed to an increase in the membrane hydrophilicity due to the adsorption of SDBS molecules. But this phenomenon has not been found when treating SDS solutions. Thus, further studies of the physicochemical properties of SDBS solution and the electrochemical interactions between surfactant molecules and PES membrane seemed to be necessary and indispensable for the future industrial application.

The specific energy per m³ of permeate consumed by disk friction was studied. The results indicate that in the rotating disk module the smooth disk consumes less energy than the disk with vanes. In terms of filtrate flux, the retention, and the specific energy consumption, the MSD module with static metal disks on the bottom shaft was the best case for ultrafiltering SDBS solutions at a TMP up to 500 kPa.

Maximum shear rates on the membrane in the rotating disk module were calculated to show their impacts on the limiting permeate fluxes. It is to be noted that the filtrate fluxes vs. the maximum membrane shear rate always comply with the correlation by a power function for each type of the disk in cases of different surfactants and concentrations. The results suggested that the permeate fluxes were mainly governed by the shear rates on the membrane.

As to the membrane cleaning, hot water at 45 °C for 40 minutes has been proved to be efficient to remove the secondary resistance of the PES membrane.

CHAPITRE 5 :

ULTRAFILTRATION OF BSA

SOLUTIONS WITH A DYNAMIC

FILTRATION SYSTEM GENERATING

TAYLOR VORTICES AND WITH A

ROTATING DISK MODULE

Introduction

The purpose of this chapter is to test the process of hemofiltration (HF) with polymeric membranes in dynamic filtration systems. Hemofiltration, a substitute for traditional hemodialysis with diffusion, is an effective method to remove toxins especially large molecules and excessive water in a patient's blood, often used in the treatment of acute renal failure. For HF no dialysis fluid in the classical sense is needed, only a substitution solution, which replaces the ultrafiltered volume after correction for the desired weight loss.

The term of "hemofiltration" was coined by Henderson [1975] in USA, referring to the process of blood purification by ultrafiltration (UF). Later, *KRAMER et al.* [1977] investigated arteriovenous hemofiltration to treat over-hydrated patients resistant to diuretics. They took advantage of arterio-venous pressure gradient for the fluid withdrawal in patients by means of a capillary hemofilter. They stated that this method was easy and simple to handle for the physician, and was safe for the patient.

Solute movement in HF across a microporous membrane is governed by convection rather than by diffusion, that is to say, with HF, no dialysate is needed. In HF, solutes, both small and large, cross the membrane with the permeate flow caused by the hydrostatic pressure. The convection overcomes the reduced removal rate of larger solute, since in hemodialysis (HD) the diffusive transport decreases rapidly with increasing molecular weight. For example, in HD a 1000 dalton solute is cleared at half the rate of a 60 dalton solute [INGRID 1998]. So diffusion is ideal if the main purpose was to clear solutes below 1000 daltons, and convection is the most appropriate transport principle to apply when the emphasis is on removing solutes larger than 2000-3000 daltons. If it is necessary to remove solutes over a wide molecular weight spectrum, both transport principles need to be utilized. Combining diffusive and convective transport always provides more total clearance than applying each of them separately when comparing the same operational conditions. *JAFFRIN* [1995] supplied a mathematical discussion of mass transfer by simultaneous diffusion and convection.

Typical UF rates in HF are around 30% of the blood flow rate and are influenced by the blood composition and degree of hydration of the patient [INGRID 1998]. The clearance of a

hemofilter can be defined as

$$C_L = S'Q_p$$

Where S' is the transmittance, namely the fraction of solute passing with the filtrate, which decreases with increasing molecular weight; Q_p is the permeate flow rate. At a blood flow rate of 300 mL min^{-1} , in order to attain a urea clearance of 100 mL min^{-1} as in dialysis, the permeate flow rate of UF in hemofiltration must be equal to 100 mL min^{-1} , which removes 24 L from the patient in 4 hours. Besides, continuous hemofiltration (CHF) has been developed rapidly since 1990s as a form of renal replacement therapy for patients with severe conditions, such as the acute renal failure. As it is performed continuously for 24 h in the ICU, it is also called continuous renal replacement therapy (CRRT) and has recently been widely performed mainly in critical care [FORNI & HILTON 1997, ODA et al. 2002]. In HF, the actual clearance is determined by the ultrafiltration (UF) rate, so the UF membrane should have a high hydraulic permeability, i.e., at least $20 \text{ mL h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ mmHg}^{-1}$ for optimum performance. In CHF treatment, an ultrafiltration rate of around 30 mL min^{-1} is acceptable to achieve a reasonable urea clearance.

Recently, VINSONNEAU [2005] dealt with a comparison between hemofiltration and intermittent hemodialysis, and pointed out that whether hemofiltration offers any advantage compared to hemodialysis remained controversial. They also stated that the mortality and the renal recovery were similar using hemofiltration or hemodialysis, and therefore the choice of the treatment therapy should depend on the experience of the ICU team and the availability of the method.

Vortex flow of a viscous fluid confined in the gap between two rotating cylinders is also called Taylor-Couette flow. At low rotating speed, the flow is steady and purely azimuthal, and this laminar basic state is known as circular Couette flow, since Maurice Couette used this experimental device to measure viscosity. TAYLOR [1923] investigated the stability of Couette flow, and showed that when the angular velocity of the inner cylinder is increased above a certain threshold, Couette flow becomes unstable and a secondary steady state characterized by axisymmetric toroidal vortices, known as Taylor vortex flow.

Vortex flow is a widely used method to promote the mass transfer by increased fluid instabilities in membrane separation modules, and it has been applied in the treatment of proteins. *AGARWAL [1997]* has analysed proteins (BSA and ovalbumin) transmission in vortex flow ultrafilter for mass transfer coefficient, using a hydrophilic ultrafiltration membrane of 100 kDa. *BALAKRISHNAN & AGARWAL [1996a,b]* focused on the study of protein fractionation in a Taylor vortex flow filter, by treating three kinds of proteins as lysozyme (13.93 kD, pI 10.6), ovalbumin (43.5 kD, pI 4.6) and myoglobin (16.89 kD, pI 6.8) with 100 kD hydrophilic polyacrylonitrile membranes. They have investigated the effects of the module hydrodynamics, i.e. transmembrane pressure, axial velocity and rotation speed, as well as the solution parameters, like protein concentration, ionic strength and pH. They investigated also the fractionation of simulated mixtures of lysozyme/ovalbumin and lysozyme/myoglobin in a vortex flow ultrafilter.

Taylor-Couette flow has also been used in plasma separation (plasmapheresis). *MILLWARD et al. [1995]* have observed the enhancement of plasma filtration by combination of oscillatory flow and vortex flow, generated by flow deflectors. *BEAUDOIN & JAFFRIN [1989]* utilized two types of Couette flow devices to separate plasma, and one of the two devices permitted variation of the annular gap by changing the radius of the inner cylinder. They also mounted a membrane on the inner wall of the outer cylinder to study the effect of centrifugal forces on the filtration. In another published paper, *JAFFRIN et al. [1989]* studied the effect of membrane characteristics (material and pore size) on the performance of Couette rotating plasma separation devices (Fenwall Automated Systems). They stated that polycarbonate membrane yielded the maximum filtration velocity, only in a very narrow range of TMP, while the nylon membrane yielded maximum filtration at high TMP.

Some other filtration techniques can be found in literature for promoting the filtration of blood. *DING et al. [1991b]* enhanced the plasma filtration by more than 50% using flow and pressure pulsations on the inlet blood flow to the filter produced by a moving plate. *CHEN et al. [2008]* created two kinds of microfluidic chips based on the crossflow filtration principle for blood cell separation, which permitted plasma, white blood cell (WBC) and red blood cell (RBC) to be simultaneously separated and collected at different outlet ports with multilevel

filtration barriers.

In this chapter, filtration of BSA solutions was performed in collaboration with an American company, which provided a Taylor vortex flow module. BSA solution was used as a substitute to blood for studying hemofiltration, as it is easy to obtain. For comparison, BSA solutions were also ultrafiltered with the rotating disk module (studied previously in chapter 4), in order to study the separation performance of the rotating disk dynamic filtration module in hemofiltration. Various hydrophilic membranes at different MWCO, summarized in Table 2.1, have been employed to ultrafiltrate BSA solution. The permeate flux and albumin rejection were investigated as a function of rotating speed and TMP. BSA solution was set at 37 °C, and mostly at a concentration of 70 g L⁻¹ (the same protein concentration as normal plasma), with an inlet feed flow rate (Q_i) of 300 mL min⁻¹. Permeate flow rate were measured by weighing the permeate collected on an electronic scale connected to a computer. Inlet pressure (P_i) was measured with a pressure transducer. Albumin concentration was measured by spectrophotometry (Beckman DU7500) at 279 nm in the permeate and retentate.

5.1 Results for the Taylor vortex system

5.1.1 Tests with PES membranes

These PES membranes were purchased from Nadir Company. The 50 kDa membrane was mounted on the upper half and the 20 kDa on the lower half of the outer cylinder. Only the permeate flux of one membrane was measured at a time, as the other permeate outlet was clamped. The fluid was a 42 g L⁻¹ solution of high purity BSA in demineralised water. Test temperature was 37 °C.

1) Tests with 50 kDa PES membrane

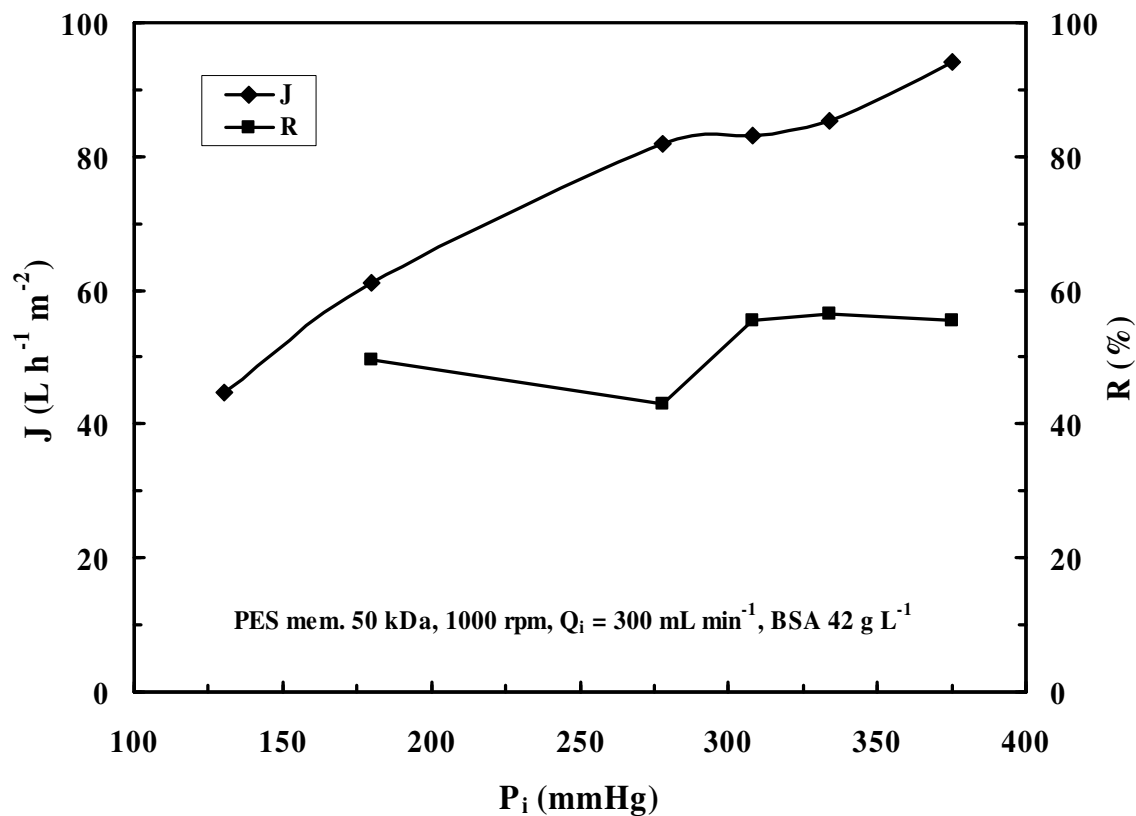


Figure 5.1 Permeate flux and BSA rejection of 50 kDa PES membrane as a function of inlet pressure P_i .

Figure 5.1 shows the variation of permeate flux and albumin rejection with inlet pressure at a rotation speed of 1000 rpm. The permeate flux increases with the inlet pressure. The initial rate is 0.33 L h⁻¹ m⁻² mmHg⁻¹, which is less than the announced UF coefficients of

hemofiltration membrane in presence of blood, such as AN69 XS at $30 \text{ mL min}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ mmHg}^{-1}$, namely, $1.8 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ mmHg}^{-1}$. Albumin retention is stabilized at 55% at tested inlet pressures larger than 300 mmHg, but it is still insufficient for hemofiltration, which was expected as hemodialysis membranes having a molecular weight cut-off of around 30 kDa.

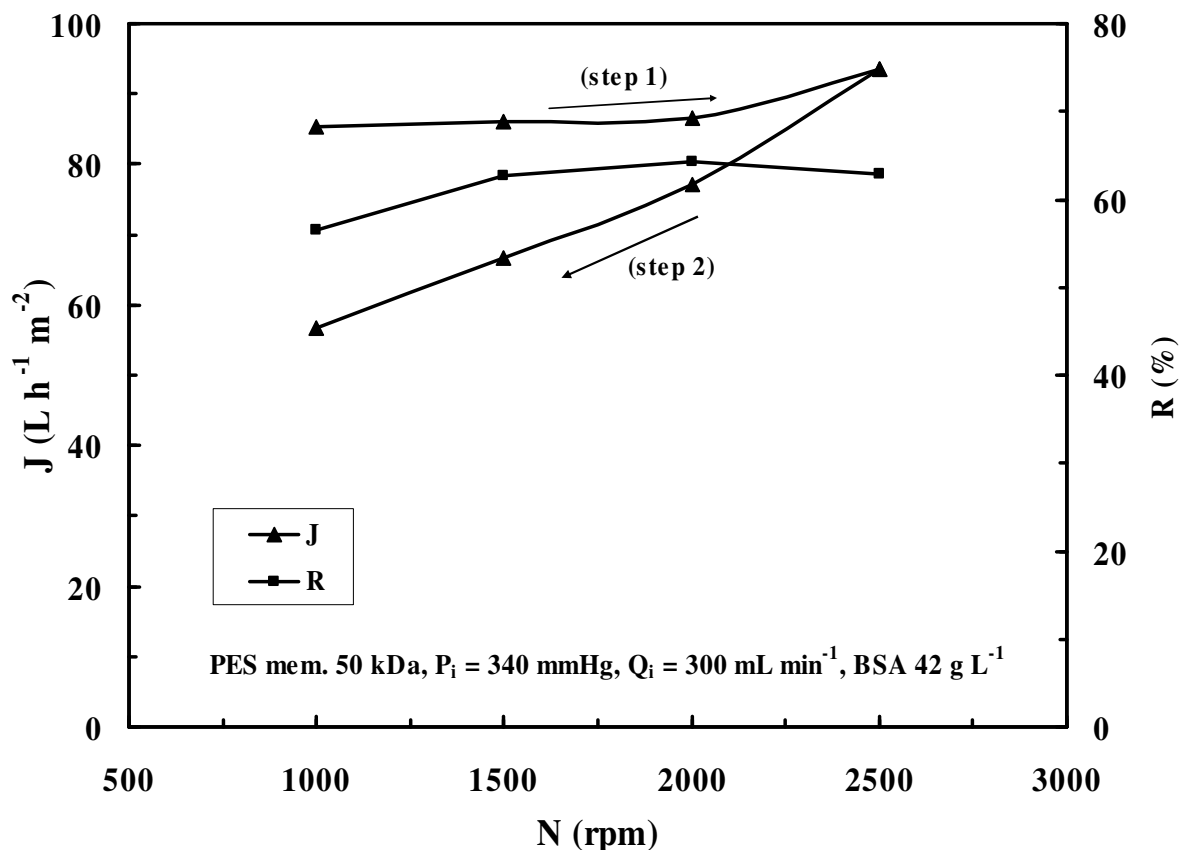


Figure 5.2 Permeate flux and BSA rejection of 50 kDa PES membrane as a function of rotation speed of inner cylinder.

The effect of rotating speed at an inlet pressure of 340 mmHg is shown in Figure 5.2. This effect is a small flux increase from 85 to only $93.5 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ when speed is raised from 1000 to 2500 rpm (Step 1). This is because, at this “low” pressure, the shear rates induced by the rotating cylinder allow the permeate flux to be pressure limited and not mass transfer dependent. The effect of rotating speed would be larger at a higher pressure. On the other hand, BSA retention at 1000 rpm is 56.4%, and then it increases and stays rather stable at around 62% from 1500 to 2500 rpm.

When the speed is reduced back to 1000 rpm (Step 2) as also shown in Figure 5.2, the

permeate flux decays to a lower value than that at the beginning of experiment, 57 versus 85 L h⁻¹ m⁻² (a reduction by 33%) at 1000 rpm, due to membrane fouling. And in the tested range from 1000 to 2500 rpm, the flux difference between these two steps becomes larger with decreasing rotating speed.

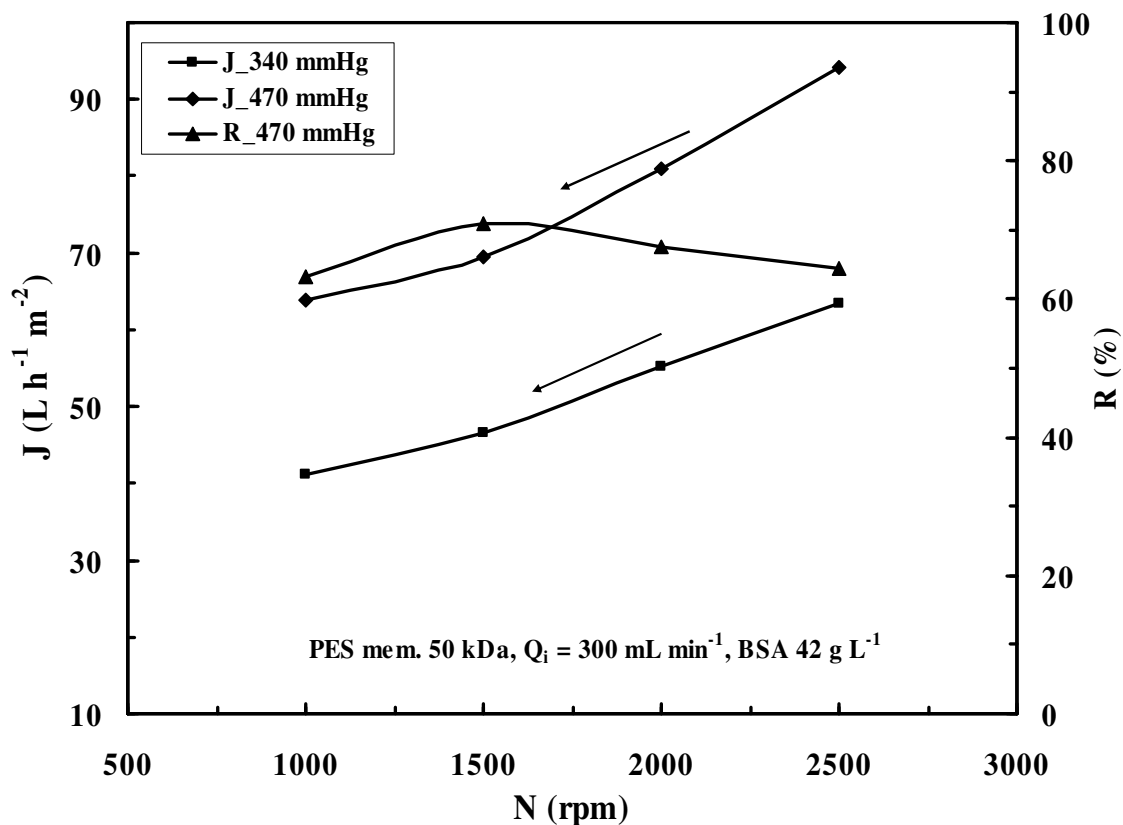


Figure 5.3 Permeate flux and BSA rejection of 50 kDa PES membrane as a function of rotation speed of inner cylinder.

Next, the permeate flux of 50 kDa PES membrane was measured again at a higher inlet pressure of 470 mm Hg and rotation speed was reduced from 2500 to 1000 rpm while measuring albumin concentration of permeate samples to calculate retention. And then, the inlet pressure was lowered to 340 mmHg and speed was decreased also from 2500 to 1000 rpm. The results are shown in Figure 5.3.

Figure 5.3 confirms the positive effect of inlet pressure and rotation speed on flux. At 2500 rpm, raising the pressure to 470 mmHg raised the flux by 30.8 L h⁻¹ m⁻² or about 48%. Retention was high at 63-70% at the inlet pressure of 470 mmHg. Compared to that shown in Figure 5.2 (step 2), the permeate flux in Figure 5.3 at 340 mmHg is much lower, and it means

that the fouling of the 50 kDa PES membrane increased at the higher inlet pressure of 470 mmHg.

2) Tests with 20 kDa membranes

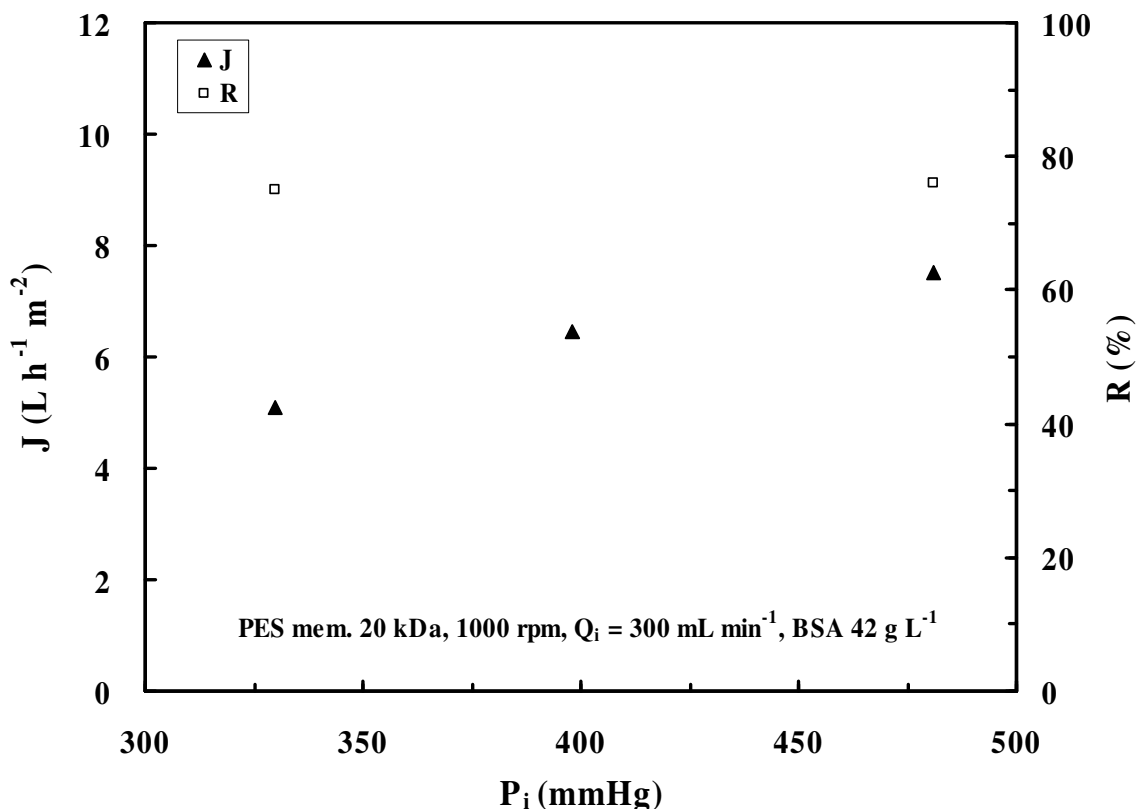


Figure 5.4 Permeate flux and BSA rejection of 20 kDa PES membrane versus inlet pressure P_i .

Results of tests with 20 kDa PES membrane are shown in Figure 5.4 and Figure 5.5. Albumin rejection was higher than that of 50 kDa PES membrane, between 75 and 81%, as expected.

Figure 5.4 shows that a higher inlet pressure induces a bigger permeate flux, but permeate fluxes were disappointingly low (max. at $7.5 \text{ L h}^{-1} \text{m}^{-2}$), which is probably due to the important reduction of effective membrane pore size by the adsorption of BSA and a dense polarization layer adjacent to the membrane surface. This very low flux probably means that this membrane was not suitable for albumin or blood filtration. Besides, as with the 50 kDa membrane (step 1 in Figure 5.2), increasing the rotating speed had little effect on permeate flux, as shown in Figure 5.5, and this is because of an important internal fouling of the membrane.

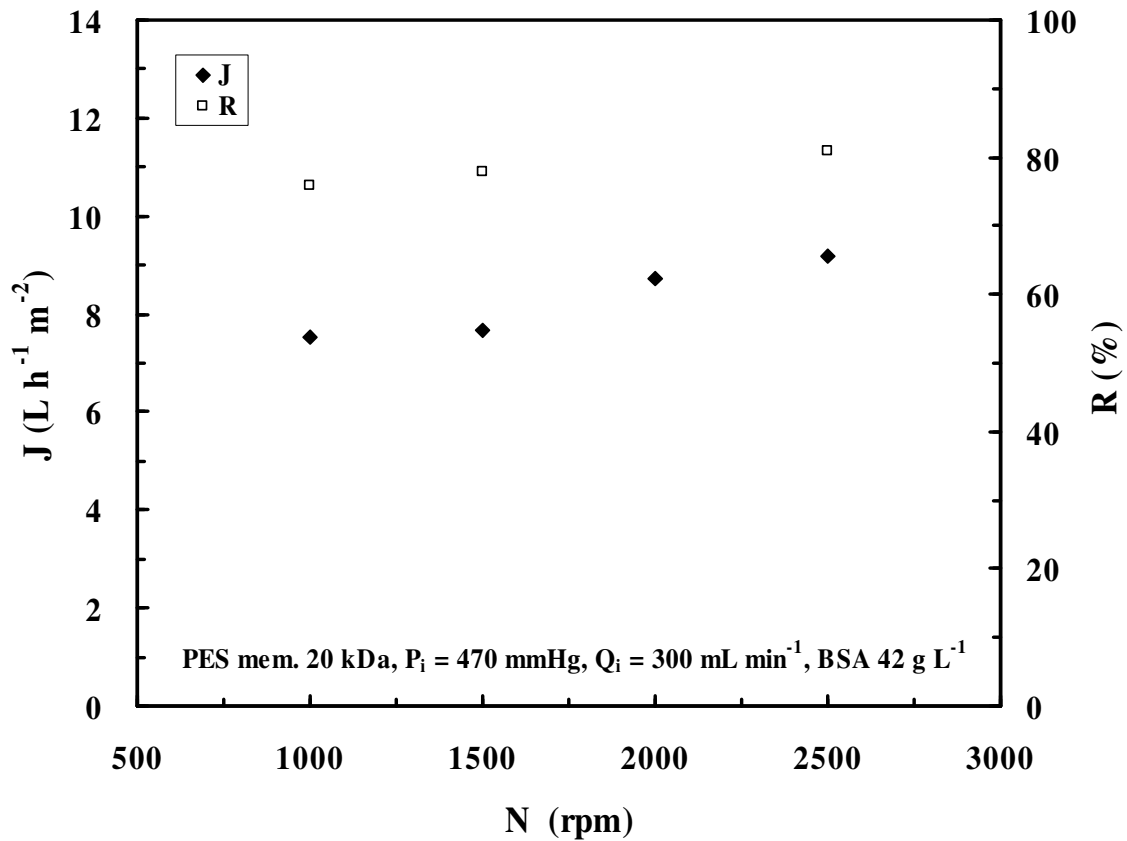


Figure 5.5 Permeate flux and BSA rejection of 20 kDa PES membrane versus rotating speed of inner cylinder

3) Discussion

Although the ultrafiltration membranes tested were not suitable for plasma or blood filtration, they showed that with this type of cut-off, in contrast to plasmapheresis by microfiltration, to exploit the potential of higher shear rates, one must operate at pressures higher than those generally used in hemodialysis circuits and probably close to 1 bar (760 mmHg). These tests demonstrate also the internal fouling of PES membrane due to BSA adsorption is considerable.

5.1.2 Tests with Gambro hemofiltration membrane

In this section, flat sheet membranes with hemofiltration characteristics supplied by Gambro Dialysatoren GmbH were chosen to be tested for ultrafiltrating BSA solution. The nominal pore size was given by Gambro as 10 nm.

The membrane, very thin with a thickness of 45 μm , was very difficult to mount into the

cylindrical Taylor vortex module as it got easily damaged when folded on the flat side where it is glued. When tests were performed, there was visual evidence of albumin leakage in the permeate.

In order to test the permeability and albumin rejection of the undamaged Gambro membrane, we mounted a new piece of Gambro membrane into a press type rectangular module with an effective membrane area of 131 cm^2 , which did not require gluing or folding. The module gives a rectangular flow channel of 76.3 mm in width and 1.5 mm in thickness adjacent to the membrane. Tests were made at a low albumin concentration of 3.5 g L^{-1} to save albumin, and if the solution is concentrated as 70 g L^{-1} , there should be an immense fouling in this membrane module, because it is a classical one without any so-called dynamic characteristics. As seen in Table 5.1, the rejection was above 95% and reached 100% at the highest pressure of 429 mmHg. It means that this membrane is suitable to retain albumin, but the feasibility of its practical application to hemofiltration in this module depends on the magnitude of permeate flux and also membrane fouling.

The water permeability was measured to be $2.27 \text{ mL min}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ mmHg}^{-1}$ at $20 \text{ }^\circ\text{C}$ equivalent to $0.14 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ mmHg}^{-1}$ precisely the value given by the company Gambro who also gave a rejection of 99%. The water permeability at $37 \text{ }^\circ\text{C}$ was measured to be $0.18 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ mmHg}^{-1}$.

We also calculated the permeability in presence of albumin P_{alb} as

$$P_{alb} = Q_p / (S \cdot P_i)$$

where Q_p is permeate flow rate, S the effective membrane area and P_i the inlet pressure, assuming that the pressure drop in the module is small. At $P_i = 237 \text{ mmHg}$ and $37 \text{ }^\circ\text{C}$, we obtained $P_{alb} = 0.11 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ mmHg}^{-1}$, much less than that of water. In this press type module, although the albumin solution is only at 3.5 g L^{-1} , the polarisation of concentration at the membrane or the membrane fouling is already very important. Plasma is 1.6 times more viscous than water, so we can deduce that plasma permeability is about $0.11 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ mmHg}^{-1}$. But in this module the membrane fouling should be tremendously immense in presence of plasma, and therefore its permeability would be much less than $0.11 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ mmHg}^{-1}$.

These tests show that the 10 nm Gambro membrane can retain BSA effectively (rejection larger than 95%). If this membrane is not so thin that it can be glued successfully in the Taylor vortex flow cylindrical module, the high shear rate induced by the rotation of the cylinder will probably allow the membrane to function very well, even at a BSA concentration of 70 g L⁻¹. For application to hemofiltration, there are two ways to increase the permeate flow rate, doubling the surface by installing a membrane on the rotating cylinder, or increasing the pressure in the module and reducing it before the blood is returned to the patient.

Table 5.1 Permeate flux and BSA rejection versus inlet pressure with a small rectangular membrane module for the BSA solution at 3.5 g L⁻¹ (37 °C and inlet feed flow rate at 300 mL min⁻¹).

P_i	Q_p	J	R (%)
mmHg	mL min ⁻¹	L h ⁻¹ m ⁻²	
237	5.52	25.28	95.82
328	5.94	27.21	95.88
429	6.12	28.03	100

5.2 Results for the rotating disk module

In this section BSA solutions will be ultrafiltered in our rotating disk module, since the above tests in section 5.1 have not given us a satisfactory result. Moreover, it is too difficult to find a membrane with suitable thickness to be mounted in the cylindrical module.

5.2.1 Tests with Gambro hemofiltration membrane

Since the Gambro membrane was too thin to be successfully mounted on the cylindrical module as described in section 5.1.2, we decided to mount it on the rotating disk system (designed in our laboratory) which uses a circular flat membrane with an effective area of 176 cm². The difference between the two systems is that the shear rate in the cylindrical module is uniform on the membrane, while it increases with radius in our rotating disk

module. But it is possible to find rotation speeds such that average shear rates will be the same in both systems.

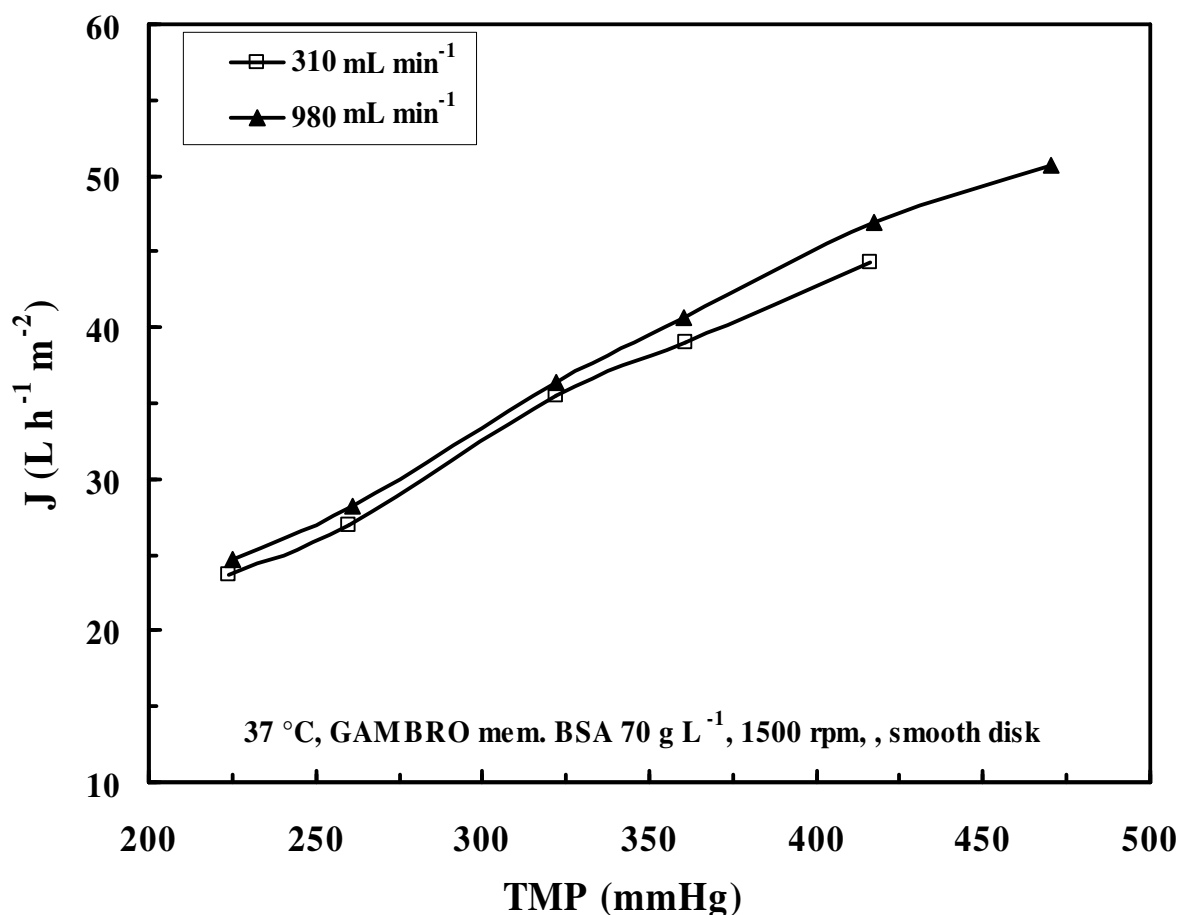


Figure 5.6 Permeate flux versus TMP at different inlet feed flow rate for treating 70 g L⁻¹ BSA solution in the rotating disk module

The first two tests with the rotating disk module were unsuccessful as the membrane, which was extremely thin, got damaged by shear rates generated by the rotating disk and was ripped off. We found a way to protect the membrane by covering it with the same fine nylon grid placed underneath it, and finally some results were obtained, when treating BSA solution at a concentration of 70 g L⁻¹. A smooth disk was rotating adjacent to the membrane.

We tested both the effect of inlet flow rate by using a normal value of about 310 mL min⁻¹ and a high flow rate of 980 mL min⁻¹ at a rotation speed of 1500 rpm, and the effect of rotation speed by comparing 1000 and 1500 rpm. The permeate flux versus TMP are represented in Figure 5.6 and Figure 5.8, and corresponding albumin rejections in Figure 5.7 and Figure 5.9.

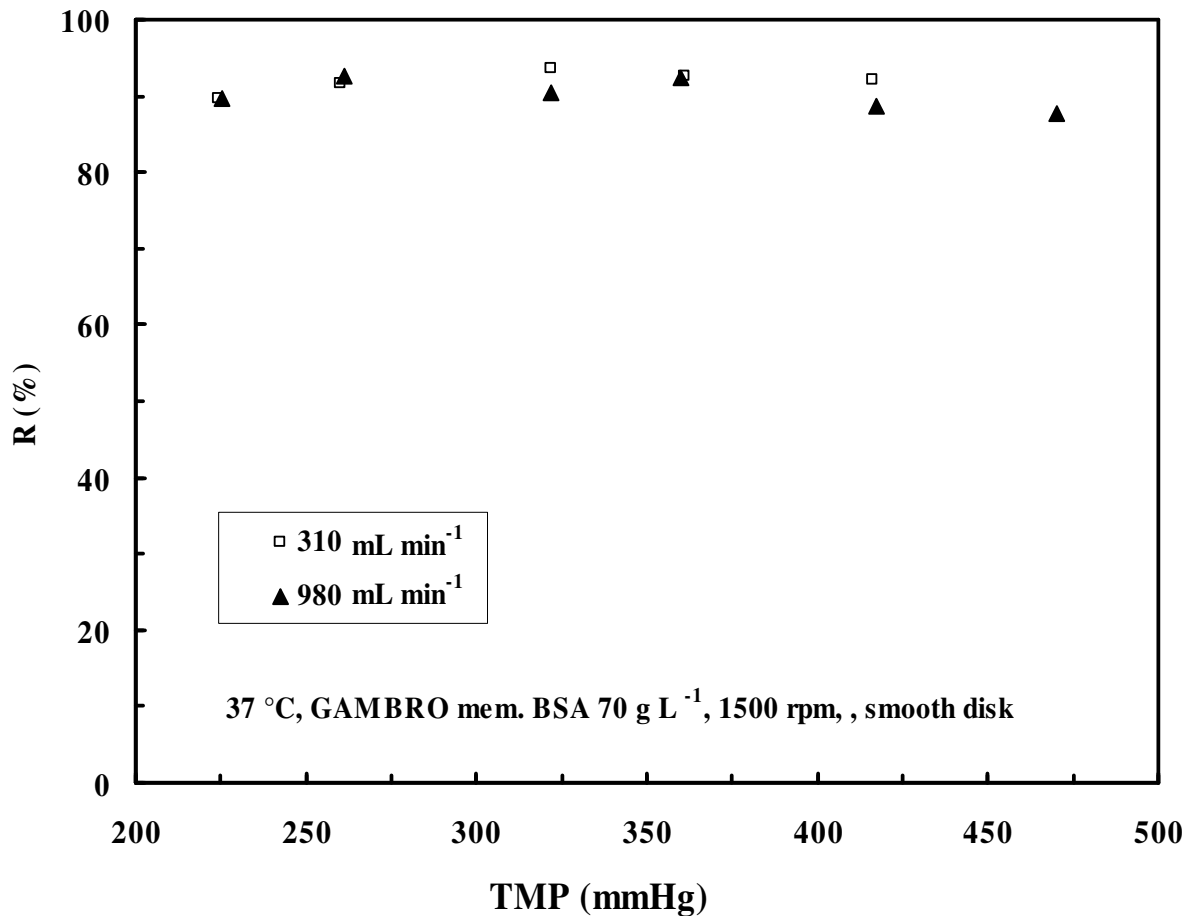


Figure 5.7 BSA rejection versus TMP at different inlet feed flow rate for treating 70 g L⁻¹ BSA solution in the rotating disk module

These data confirm the high albumin rejection rate of the Gambro membrane, around 90% and rather independent of TMP, rotation speed and inlet flow. The inlet flow rate does not affect much the permeate flux (see Figure 5.6), as the filtration is governed by pressure and not by mass transfer at these high shear rates and low pressures. The permeate flux increases as expected with the disk rotation speed (shown in Figure 5.8), and may have been higher at 2000 rpm. However, the permeability of the membrane in presence of albumin can be calculated to be around 0.11 L h⁻¹ m⁻² mmHg⁻¹ at 1500 rpm, which is consistent with the water permeability reported in section 5.1.2 of 0.18 L h⁻¹ m⁻² mmHg⁻¹, since the albumin solution is about 1.6 more viscous than water and permeability is inversely proportional to viscosity. This shows that the grid on the membrane has not decreased the filtration rate.

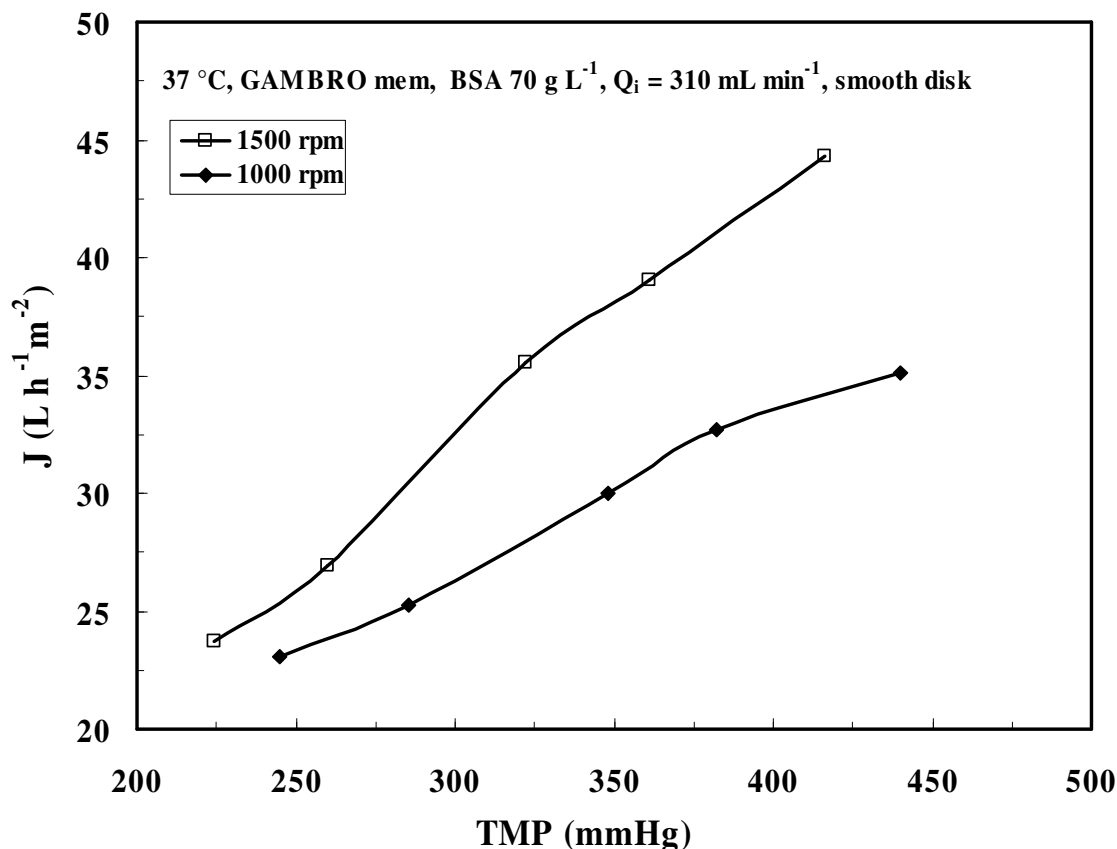


Figure 5.8 Permeate flux versus TMP at different disk rotating speeds for treating 70 g L⁻¹ BSA solution

Discussion

Since the effective membrane area of rotating disk module was only 176 cm² against 474 cm² for the membrane in the Taylor vortex cylindrical module, the filtration flow rate Q_p should be multiplied by the area ratio 2.7 to give the corresponding expected flow rates in the cylindrical module. This would give for instance Q_p of 35 mL min⁻¹ for the test at a TMP of about 410 mmHg and an inlet flow of 310 mL min⁻¹, which is too small for adequate urea clearance in hemofiltration.

One possible way to increase the permeate flow rate may be to increase the TMP by pumping the permeate out of the housing with a roller pump so that the permeate pressure becomes negative. It may be then possible to increase the TMP by about 300 mmHg without increasing the blood pressure. Assuming that the flux rises linearly with TMP, which can be expected at high shear rate, the permeate flow rate for 474 cm² would increase from 35 mL min⁻¹ to

55 mL min⁻¹, which is still too low and one would need to double the area by adding a membrane on the cylindrical rotor, to obtain a permeate flow rate at about 110 mL min⁻¹, suitable for adequate urea clearance.

The 10 nm Gambro membrane seems to be effective for retaining BSA, but the permeate flux is not high enough for the hemofiltration. So in next section, we will investigate another membrane with hemofiltration characteristics, Hospal AN69 Polyacrylonitrile membrane.

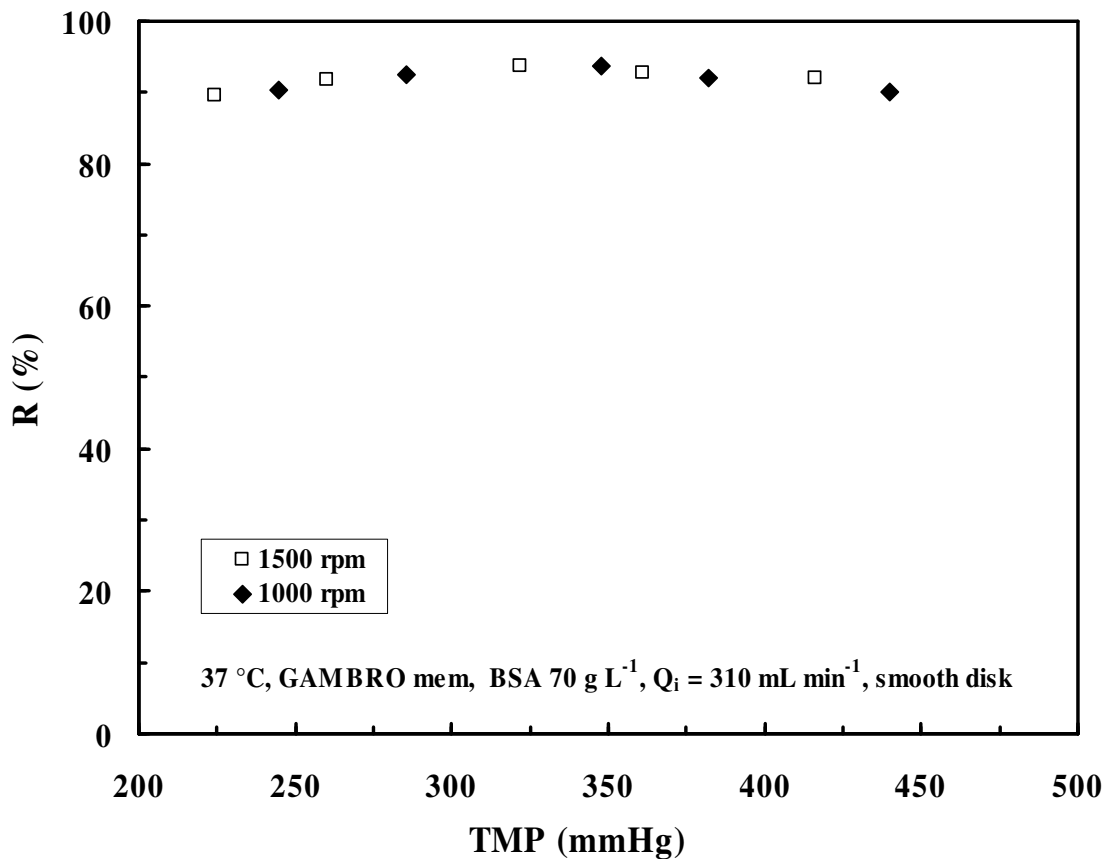


Figure 5.9 BSA rejection versus TMP at different disk rotating speeds for treating 70 g L⁻¹ BSA solution

5.2.2 Tests with Hospal AN69 XS membrane

The membrane AN69 XS from Hospal is a flat hemofiltration membrane used in the Hospal Crystal plate hemodialyser both in hemodialysis (HD) and hemodiafiltration (HDF). It seems to be the only flat hemodialysis membrane of high permeability presently commercially available, the others being of hollow fibers type. Like the experimental Gambro membrane

tested in the section 5.2.1, it is rather thin in order to have good diffusive clearance since it is used in HD and HDF. In the Crystal brochure, its ultrafiltration coefficient in presence of blood is listed as $0.03 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ mmHg}^{-1}$, less than that of the Gambro membrane which was measured to be $0.11 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ mmHg}^{-1}$, with 70 g L^{-1} albumin (see section 5.2.1). In addition, it must be stored wet and cannot be glued, which prevents it to be mounted on the Taylor vortex cylindrical module. This is why we decided to mount it on the rotating disk system. As in Gambro tests, the membrane was protected and maintained in place by covering it with a fine nylon grid. It was tested at speeds up to 2000 rpm and a TMP of 800 mmHg in order to fully assess its potential performance.

These tests are more representative of what can be expected with blood as 70 g L^{-1} is the plasma protein concentration. They were only conducted at an inlet flow rate of 310 mL min^{-1} which is an average value for blood access in hemodialysis. The TMP was increased up to 800 mmHg, which is a value which could be reached with a blood pressure of 400 mmHg combine with a negative permeate pressure of -400 mmHg obtained by sucking out the permeate by a roller pump. However, 800 mmHg was the limit that could probably be sustained in clinical conditions and with the present set-up, because of possible leaks.

Comparisons of permeate fluxes and albumin rejection measured in the same conditions are plotted in Figure 5.10 and Figure 5.11 for rotating speeds of 1000 and 1500 rpm, and in Figure 5.10 the 2000 rpm was also shown for AN69 XS membrane.

As shown in Figure 5.10 Gambro membrane has a much higher permeate flux than that of AN69 membrane. The permeate flux increases with TMP and also with the disk rotating speed, but for AN69 membrane even at 2000 rpm, the highest permeate flux was only $23.1 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, corresponding to a permeate flow rate of 6.8 mL min^{-1} for an effective filtration area of 176 cm^2 . So the corresponding permeate flow rate of AN69 membrane for 474 cm^2 , as that in the cylindrical module, would be 18.3 mL min^{-1} , which is much too low for adequate urea clearance in hemofiltration.

The ultrafiltration coefficient of AN69 membrane, which is the slope of the flux-TMP lines in Figure 5.10 is calculated to be $0.028 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ mmHg}^{-1}$, which is 7% less than that announced

by the Crystal dialysis brochure and 25% of that of the Gambro membrane. However, the hydraulic permeability with water of the Hospal membrane before the albumin tests was measured to be $0.09 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ mmHg}^{-1}$ at 37°C against $0.18 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ mmHg}^{-1}$, for the Gambro membrane. Perhaps some fouling of the Hospal membrane had occurred at high pressure and decreased the ultrafiltration coefficient, which based upon water permeabilities should have been 50% of that of the Gambro membrane.

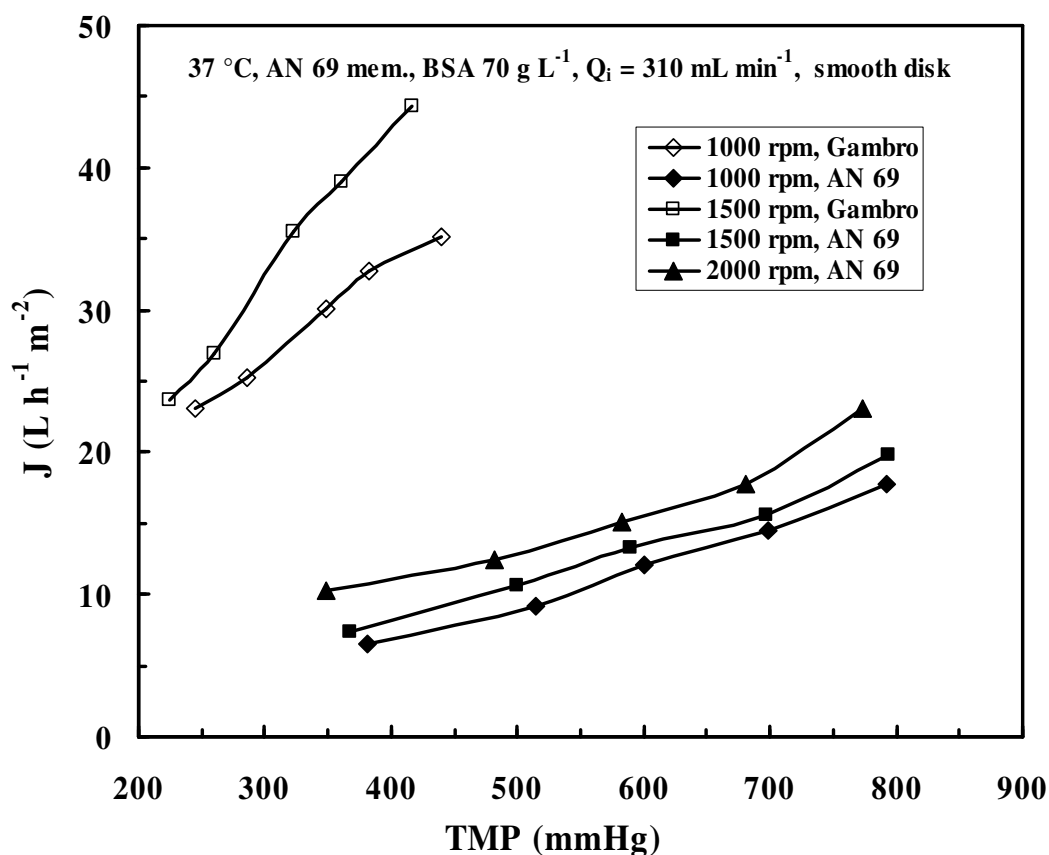


Figure 5.10 Comparison of the effect of TMP on the permeate flux between Gambro and Hospal AN69 membranes

Albumin rejections shown in Figure 5.11 are almost independent of TMP for both membranes. For AN69 membrane, it decreases from 67% at 1000 rpm to 53% at 1500 rpm, which is contrary to the results in the treatment of 1 CMC anionic surfactant solutions (discussed in Chapter 5), because membrane fouling is very significant in the ultrafiltration of protein solutions even under the high shear rates, and in this case higher wall concentration results in a larger solute rejection. Presumably the rejection would be higher in presence of blood

because the protein and red cell layer deposited on the membrane would be less permeable than the albumin layer in our experiment.

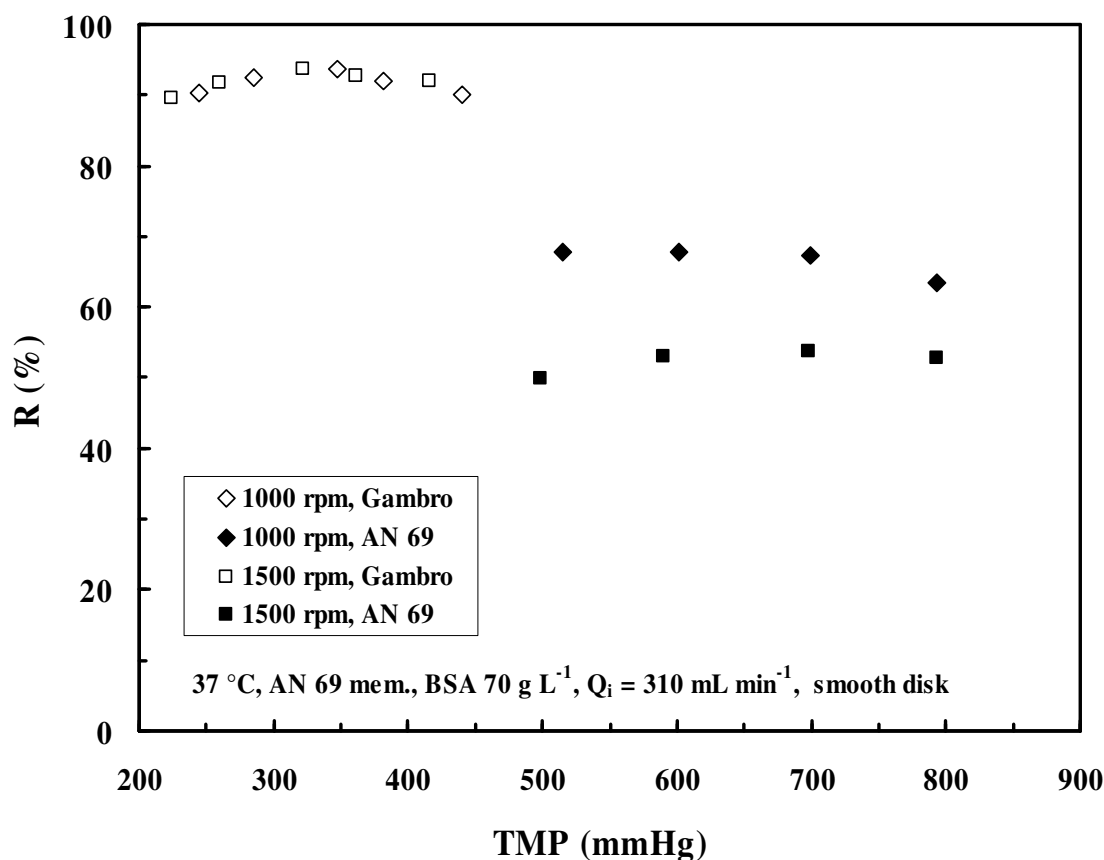


Figure 5.11 Comparison of the effect of TMP on the retention between Gambro and Hospal AN69 membranes

Unless our Hospal AN69 membrane was somehow defective, these comparisons are clearly in favor of the Gambro membrane which has much higher permeability, ultrafiltration coefficients and albumin rejection. Although the Gambro membrane was not tested at the same high speed (2000 rpm) and high TMP (800 mmHg) as the Hospal one, it is perhaps possible from these graphs to extrapolate what would have been the results at these conditions, with the assumption of pressure dependent flux till the TMP of 800 mmHg. Based on Figure 5.10, an extrapolated permeate flux of 87 L h⁻¹ m⁻² could be obtained at 800 mmHg and 1500 rpm, and raising the speed to 2000 rpm would have added another about 15% to 100 L h⁻¹ m⁻², equivalent to a permeate flow rate of about 79 mL min⁻¹ for 474 cm² which is closer to the goal set for urea clearance.

Discussion

The Hospal AN69 hemofiltration membrane has been disappointing, as its permeability, especially in presence of albumin was much lower than that of the Gambro. Perhaps it has deteriorated during the tests due to drying. Since these membranes were designed for HDF or hemodialysis and not purely for hemofiltration, they are very thin and fragile and difficult to mount even on the rotating disk module. A thicker flat membrane with poor diffusive characteristics but higher hydraulic permeability while rejecting albumin, would be more appropriate. Perhaps the interesting part of these tests is the confirmation of the gain in flux that can be obtained by raising both the TMP and the rotation speed.

5.2.3 Tests with Novasep 3038 PAN membrane

This report describes tests made with a new 40 kDa polyacrylonitrile membrane obtained from Novasep Company (formerly Rhodia) in France. Like the Hospal AN69 XS tested in section 5.2.2, this membrane is wet, so it cannot be glued in the Taylor vortex cylindrical module, and had to be tested in the rotating disk module. This membrane has a high water permeability of $0.71 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ mmHg}^{-1}$ at 37°C , according to our measurements. As shown in Table 2.1, the permeability of this membrane is 4 times of that of Gambro membrane.

1) Tests performed at a BSA concentration of 70 g L^{-1}

Like the Hospal AN69 XS membrane, these tests were made at 3 rotation speeds of 1000, 1500 and 2000 rpm and until a TMP of about 800 mmHg, and the variation of permeate flux and albumin rejection are shown in Figure 5.12 and Figure 5.13. As discussed in section 5.2.2, the actual blood pressure can be lower than tested TMP if the permeate is collected at a negative pressure.

We were first amazed that a membrane can present such a high water permeability and a high rejection at 40 kDa cut-off. In fact, as shown in Figure 5.12, the permeability in presence of albumin, equal to the slopes of the flux versus TMP, is observed to be much lower at about $0.09 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ mmHg}^{-1}$, which would correspond to about $0.14 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ mmHg}^{-1}$ for water, versus $0.71 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ mmHg}^{-1}$ for a new membrane. After the experiment, the membrane was

rinsed by deionized water without adding chemical agents, and then the water permeability was measured to be $0.18 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ mmHg}^{-1}$. It was observed that in the filtration test, the permeability dropped during the first 3 or 4 minutes of exposure to albumin, due to albumin adsorption into the pores, although the Novasep membrane is negatively charged. It is this adsorption which gives such a high retention by electrostatic repulsion.

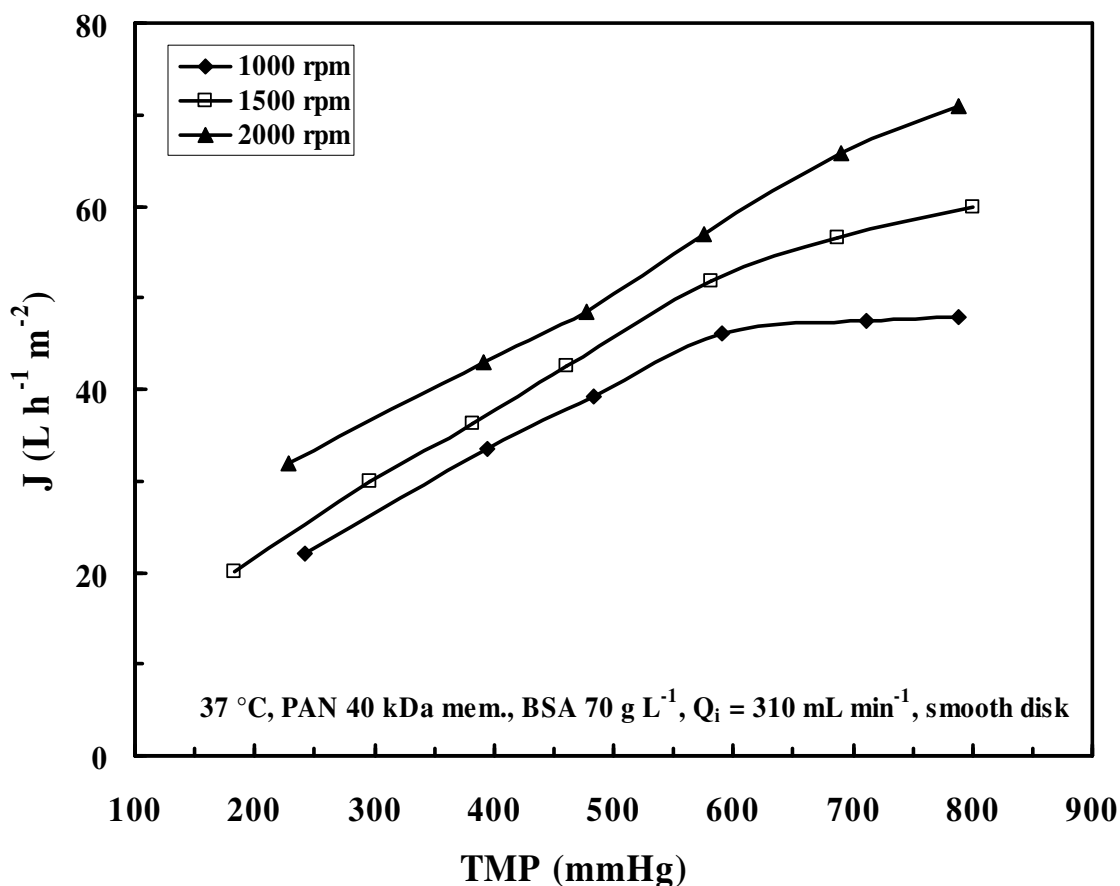


Figure 5.12 Variation of permeate flux with TMP at 3 rotating speeds for Novasep PAN 40 kDa membrane

As shown in Figure 5.12, at 1000 and 1500 rpm, the flux increases linearly with TMP till 580 mmHg, giving a critical flux at 46 and 52 $\text{L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, respectively, and concentration polarization of albumin limits the flux at higher pressure. While for the rotation speed of 2000 rpm, the flux is pressure dependent till the tested maximum TPM around 800 mmHg, so the critical flux at this case is at least $70 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$. It means at higher speeds, the permeate flux becomes pressure independent at higher TMP, and therefore the gain in flux increases with increasing TMP. Moreover, it can be seen by comparison with that in section 5.2.2 (see

Figure 5.10), the permeate fluxes of this Novasep 3038 membrane are about 3.5 times higher than that for the Hospal AN69 XS membrane at the same speed and TMP; on the other hand, it can be observed that the flux of Novasep 3038 membrane is more or less similar to that of Gambro membrane. The permeate flux could be increased further at a higher speeds or by using a disk equipped with radial vanes, but the high shear rates generated could damage blood cells over a long run.

Figure 5.13 demonstrates that albumin retention is higher at about 98.5% for three tested rotating speeds and in the range of tested TMP. The retention is measured to be much higher than that of Hospal AN69 XS membrane, which is around 60% at 1000 and 1500 rpm (see Figure 5.11).

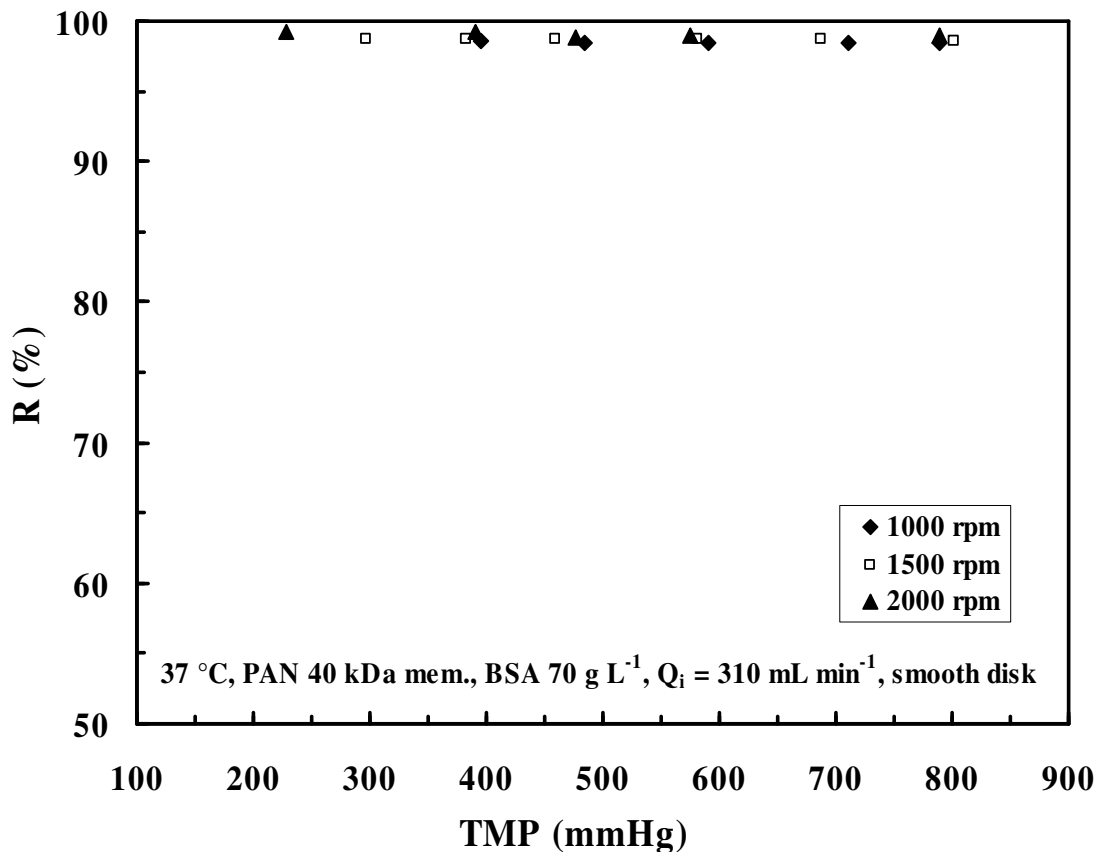


Figure 5.13 Variation of albumin retention with TMP at 3 rotation speeds for Novasep PAN 40 kDa membrane

If we now compare the Novasep 3038 membrane with the Gambro one (discussed in section 5.2.1), for the same inlet flow rate of 310 mL min⁻¹, the same speed of 1500 rpm and a

TMP of about 370 mmHg, a permeate flux of $36.2 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ and a retention of 98.7% for the Novasep versus $39 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ and a retention of 92.7% for the Gambro. The main advantage of the Novasep over the Gambro is its higher albumin retention, as it is very important to preserve the patient albumin. Besides, another advantage of Novasep 3038 membrane is its thickness of the order of 0.1 mm (shown in Table 2.1), twice that of Gambro, accordingly this Novasep membrane is more suitable to be used in the high shear filtration system.

2) Discussion

This Novasep membrane seems to be the best one among what all have been tested in this study in terms of albumin retention and permeate flux. It is also thicker and stronger than the Gambro and the AN69 XS membrane. However, the scaled up permeate flow rate at 474 cm^2 in the Taylor vortex cylindrical module, at an operating condition which induces a similar shear rate as that of rotating disk system at a TMP of 690 mmHg at 2000 rpm, is still only 52 mL min^{-1} . With a 2nd membrane on the inner rotating cylinder, one would get twice that value as 104 mL min^{-1} , and probably a little less with real blood.

This test also shows that, even if a membrane has a high water permeability, its permeability may be much reduced in presence of albumin. Perhaps the albumin adsorption could be reduced by modifying the membrane, but the retention would be less.

It would be worth to explore the suitability of rotating cylindrical membrane for acute continuous hemofiltration for which a small permeate flux of around 30 mL min^{-1} is sufficient to achieve a reasonable urea clearance.

5.3 Conclusion

Ultrafiltration of 70 g L^{-1} BSA solutions with different polymeric membranes, as a simulation to the hemofiltration (HF) process, was carried out in dynamic filtration modules. Among the membranes tested, the Novasep PAN membrane (40 kDa) is the best one based on albumin retention (nearly 99%) and permeate flux, and the second best one is the Gambro polyamide membrane, but it is so thin that it is difficult to be used under high shear rates. The gain in

flux can be obtained by raising both the TMP and the rotation speed. Shear rates induced by the rotating cylinder or the rotating disk permit the permeate flux to be pressure dependent up to a rather high TMP, such as the highest tested pressure of 800 mmHg at 2000 rpm for Novasep PAN membrane.

From previous discussion, it could be deduced that the permeate flow rate of the two best membranes (Novasep PAN and Gambro polyamide) in the tested modules are not enough for adequate urea clearance in hemofiltration. The flow rate in Taylor vortex cylindrical module can be doubled with introducing the 2nd membrane on inner cylinder, and in this way the flow rate of the two best membranes would attain around 100 mL min⁻¹, which is suitable for normal filtration. But with real blood, the permeate flux may decrease. However, the two high shear filtration modules tested could be suitable for acute continuous hemofiltration, for which a small permeate flux of around 30 mL min⁻¹ is sufficient to achieve a reasonable urea clearance.

CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES

L'intérêt de la filtration dynamique opérée avec les trois pilotes (MSD, disque rotatif, et cylindre tournant) lors de la microfiltration et l'ultrafiltration a été mis en évidence au travers de ce rapport. Les résultats dégagés indiquent que les principaux avantages des systèmes de filtration dynamique sont, grâce à leur cisaillement important, de réduire l'effet de polarisation de concentration sur la membrane. Donc en terme de flux de perméat ou de rétention, les performances sur le traitement des rejets aqueux sont nettement à l'avantage des systèmes de filtration dynamique par rapport aux systèmes de filtration classique. Ces avantages ont été confirmés au chapitre 4 par une comparaison des résultats obtenus en ultrafiltration des solutions de SDBS entre le module à disque rotatif et les deux autres systèmes classiques (filtration frontale agitée et filtration tangentielle).

Parmi ces trois systèmes de filtration dynamique utilisés, le module MSD comportant des disques membranaires en rotation est le système le plus récent. Nous avons modifié ce module afin de permettre l'emploi de membranes organiques. Les résultats obtenus lors de la microfiltration de suspensions de CaCO_3 indiquent que les membranes organiques (nylon) peuvent présenter des flux de perméat plus élevés que celles en céramique, mais le gâteau de particules formées à la surface de la membrane organique (nylon) semble être plus important. Lorsque l'on introduit des disques métalliques sur un autre arbre, même s'ils ne tournent pas, il y a une augmentation de flux de perméat.

Ce travail est l'une des premières contributions sur l'application des systèmes de filtration dynamique (MSD et disque rotatif) aux traitements des solutions de tensioactifs anioniques. Un avantage intéressant du module à disque rotatif est qu'il peut être utilisé à une pression transmembranaire (PTM) beaucoup plus élevée que celle dans le pilote MSD et dans les systèmes de filtration classique. L'avantage du système de MSD réside dans l'effet de

recouvrement des disques sur des deux arbres, qui a joué un grand rôle dans l'augmentation des flux de perméat et de rétention. Cette étude montre que le taux de cisaillement élevé sur la surface de la membrane généré par la rotation des disques permet au flux de demeurer dans un régime limité par la pression jusqu'à une haute PTM. De ce fait, ces deux systèmes utilisés nous donnent un flux critique élevé : c'est un point favorable pour une application industrielle. D'ailleurs, lors de l'ultrafiltration des solutions de SDBS, nous avons constaté une croissance inattendue du flux de perméat lorsque la concentration de la solution augmente dans ces deux modules étudiés. Cela pourrait probablement être attribué à une augmentation de l'hydrophilicité de la membrane en raison de l'adsorption de SDBS. En plus, le taux de rétention est un paramètre très important pour évaluer le procédé de séparation membranaire lors de traitement des eaux usées. Dans notre système à disque rotatif, le taux de rétention peut atteindre environ 94,5 % en ultrafiltration des solutions de SDBS à 1 CMC.

Afin de mieux comprendre la filtration dynamique, nous avons représenté l'évolution des flux limites en fonction du taux de cisaillement moyen sur la membrane dans le système de MSD et du taux de cisaillement maximal dans le module à disque rotatif. On constate que le flux de perméat est relié au taux de cisaillement par une loi en puissance ($J = a\gamma^n$) dans tous les cas testés. Ce résultat signifie que le flux de perméat est principalement contrôlé par le cisaillement généré à la surface de la membrane.

Ce travail propose également une autre application pour le système à disque rotatif, celle de l'hémofiltration. Par rapport au système à cylindre rotatif, le module à disque rotatif possède l'avantage d'être plus compact et que le montage de la membrane est plus simple. Les résultats révèlent que la meilleure performance en ultrafiltration des solutions d'albumine bovine a été obtenue avec la membrane de 40 kDa polyacrylonitrile (Novasep), car le taux de rétention d'albumine est d'environ 99 % et le débit de perméat est acceptable pour assurer une clearance d'urée raisonnable lors de traitement CHF (continuous hemofiltration).

Enfin, la consommation énergétique a été discutée pour les systèmes MSD et à disque rotatif. En microfiltration de suspension de CaCO_3 , on constate une consommation d'énergie spécifique plus grande dans le cas d'emploi de membranes organiques par rapport aux

membranes céramiques. En outre, lors de l'ultrafiltration des solutions de SDBS à 1 CMC, le système de MSD avec les disques métalliques au repos se trouve être meilleur en terme de consommation d'énergie, de flux de perméat et de taux de rétention.

La suite de cette étude peut être orientée comme ci-dessous :

- 1) La validation de nos résultats obtenus sur des eaux usées réelles contenant des tensioactifs.
- 2) L'étude des interactions entre membrane et tensioactifs à l'échelle microscopique est nécessaire pour déterminer les paramètres d'optimisation dans les applications industrielles car comme nous l'avons constaté, le flux de perméat varie de manière inattendue lorsque la concentration de la solution de SDBS augmente, ce qui prouve que l'adsorption de tensioactifs sur la membrane a un effet sur la performance de séparation.
- 3) Dans cette thèse, nous avons essayé d'estimer le taux de cisaillement dans le module MSD, mais seulement dans le cas de six disques membranaires tournant sur un arbre. Donc l'étude de l'état hydrodynamique (les instabilités par l'effet de recouvrement des disques, le taux de cisaillement sur la membrane tournante) est primordiale en vue de l'application future de ce système.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

A. ADAK, M. BANDYOPADHYAY & A. PAL, Removal of anionic surfactant from wastewater by alumina: a case study, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **254(1-3)**, 2005, 165-171.

ADEME : Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie, Etude sur les matières premières oléagineuses disponibles sur le marché européen pour la production de tensioactifs. 2001

G.P. AGARWAL, Analysis of proteins transmission in vortex flow ultrafilter for mass transfer coefficient, *Journal of Membrane Science*, **136(1-2)**, 1997, 141-151.

W.F. AHLBERG & J.F. LONG, Multi-purpose rotating membrane filter, US Patent 5073262, 1991.

G. AKAY & R.J. WAKEMAN, Electric field intensification of surfactant mediated separation processes, *Chemical Engineering Research and Design*, **74(5)**, 1996, 517-525.

G. AKAY & R.J. WAKEMAN, Electric field enhanced crossflow microfiltration of hydrophobically modified water soluble polymers, *Journal of Membrane Science*, **131(1-2)**, 1997, 229-236.

O. AKOUM, Etude de la filtration dynamique par système vibrant VSEP : application à l'industrie laitière, thèse en Université de Technologie de Compiègne, 2003.

O. AKOUM, M.Y. JAFFRIN & L.-H. DING, Concentration of total milk proteins by high shear ultrafiltration in a vibrating membrane module, *Journal of Membrane Science*, **247(1-2)**, 2005, 211-220.

O. AKOUM, M.Y. JAFFRIN, L. DING, P. PAULLIER & C. VANHOUTTE, An hydrodynamic investigation of microfiltration and ultrafiltration in a vibrating membrane module, *Journal of Membrane Science*, **197(1-2)**, 2002a, 37-52.

O. AKOUM, M. MERCIER-BONIN, L. DING, C. FONADE, P. APTEL & M. JAFFRIN, Comparison of three different systems used for flux enhancement: application to crossflow filtration of yeast suspensions, *Desalination*, **147(1-3)**, 2002b, 31-36.

A.C. ARCHER, A.M. MENDES & R.A.R. BOAVENTURA, Separation of an anionic

surfactant by nanofiltration, *Environmental Science and Technology*, **33(16)**, 1999, 2758-2764.

M.C. AUBERT, M.P. ELLUARD & H. BARNIER, Shear stress induced erosion of filtration cake studied by a flat rotating disk method. Determination of the critical shear stress of erosion, *Journal of Membrane Science*, **84(3)**, 1993, 229-240.

C. AZOUG, A. STEINCHEN, F. CHARBIT & G. CHARBIT, Ultrafiltration of sodium dodecylsulfate solutions, *Journal of Membrane Science*, **145(2)**, 1998, 185-197.

P. BACCHIN, P. AIMAR & R.W. FIELD, Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications, *Journal of Membrane Science*, **281(1-2)**, 2006, 42-69.

P. BACCHIN, P. AIMAR & V. SANCHEZ, Model for colloidal fouling of membranes, *AIChE Journal*, **41(2)**, 1995, 368-376.

M. BALAKRISHNAN & G.P. AGARWAL, Protein fractionation in a vortex flow filter. I: Effect of system hydrodynamics and solution environment on single protein transmission, *Journal of Membrane Science*, **112(1)**, 1996a, 47-74.

M. BALAKRISHNAN & G.P. AGARWAL, Protein fractionation in a vortex flow filter. II: Separation of simulated mixtures, *Journal of Membrane Science*, **112(1)**, 1996b, 75-84.

C.A. BASAR, A. KARAGUNDUZ, A. CAKICI & B. KESKINLER, Removal of surfactants by powdered activated carbon and microfiltration, *Water Research*, **38(8)**, 2004, 2117-2124.

H. BAUSER, H. CHMIEL, N. STROH & E. WALITZA, Control of concentration polarization and fouling of membranes in medical, food and biotechnical applications, *Journal of Membrane Science*, **27(2)**, 1986, 195-202.

G. BEAUDOIN, Etude de la séparation membranaire de plasma dans un dispositif de couette, thèse en Université de Technologie de Compiègne, 1988.

G. BEAUDOIN & M.Y. JAFFRIN, Plasma filtration in Couette flow membrane devices, *Artificial Organs*, **13(1)**, 1989, 43-51.

G. BELFORT, R.H. DAVIS & A.L. ZYDNEY, The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration, *Journal of Membrane Science*, **96(1-2)**, 1994, 1-58.

I. BENITO, M.A. GARCÍA, C. MONGE, J.M. SAZ & M.L. MARINA, Spectrophotometric and conductimetric determination of the critical micellar concentration of sodium dodecyl sulfate and cetyltrimethylammonium bromide micellar systems modified by alcohols and salts,

Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **125(2-3)**, 1997, 221-224.

S. BHATTACHARJEE, S. DATTA & C. BHATTACHARJEE, Performance study during ultrafiltration of Kraft black liquor using rotating disk membrane module, *Journal of Cleaner Production*, **14(5)**, 2006, 497-504.

W.F. BLATT, A. DRAVID, A.S. MICHAELIS & L. NELSEN, Solute polarization and cake formation in membrane ultrafiltration: causes, consequences, and control techniques, *Membrane Science and Technology. Industrial, Biological, and Waste Treatment Processes*, 1970.

P.A.C. BOULNOIS, R. BOUZERAR, M.Y. JAFFRIN & P.R. DANIEL PAULLIER, Rotary-disc device dynamic filtering, US Patent 2004159603, 2004.

R. BOUZERAR, Filtration dynamique dans un module plan à disque rotatif : application à des suspensions minérales, thèse en Université de Technologie de Compiègne, 1999, 153-158.

R. BOUZERAR, M.Y. JAFFRIN, L. DING & P. PAULLIER, Influence of geometry and angular velocity on performance of a rotating disk filter, *AIChE Journal*, **46(2)**, 2000, 257-265.

A. BROU, Extraction et concentration d'exopolysaccharides produits par fermentation par un système de filtration dynamique à disque rotatif, thèse en Université de Technologie de Compiègne, 2002.

A. BROU, L. DING, P. BOULNOIS & M.Y. JAFFRIN, Dynamic microfiltration of yeast suspensions using rotating disks equipped with vanes, *Journal of Membrane Science*, **197(1-2)**, 2002, 269-282.

M. BUBOLZ, M. WILLE, G. LANGER & U. WERNER, The use of dean vortices for crossflow microfiltration: basic principles and further investigation, *Separation and Purification Technology*, **26(1)**, 2002, 81-89.

H. BYHLIN & A.S. JONSSON, Influence of adsorption and concentration polarisation on membrane performance during ultrafiltration of a non-ionic surfactant, *Desalination*, **151(1)**, 2003, 21-31.

S.C. CHEAH, H. IACOVIDES, D.C. JACKSON, H. JI & B.E. LAUNDER, Experimental investigation of enclosed rotor-stator disk flows, *Experimental Thermal and Fluid Science*, **9(4)**, 1994, 445-455.

V. CHEN, A.G. FANE, S. MADAENI & I.G. WENTEN, Particle deposition during membrane

filtration of colloids: transition between concentration polarization and cake formation, *Journal of Membrane Science*, **125(1)**, 1997, 109-122.

X. CHEN, D.F. CUI, C.C. LIU & H. LI, Microfluidic chip for blood cell separation and collection based on crossflow filtration, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **130(1)**, 2008, 216-221.

Z.F. CUI & K.I.T. WRIGHT, Flux enhancements with gas sparging in downwards crossflow ultrafiltration: performance and mechanism, *Journal of Membrane Science*, **117(1-2)**, 1996, 109-116.

J.W. DAILY & R.E. NECE, Chamber dimension effects on induced flow and frictional resistance of enclosed rotating disks, *ASME J. Basic Eng*, **82(217-232)**, 1960, 1990.

M.M. DAL-CIN, C.N. LICK, A. KUMAR & S. LEALESS, Dispersed phase back transport during ultrafiltration of cutting oil emulsions with a spinning membrane disc geometry, *Journal of Membrane Science*, **141(2)**, 1998, 165-181.

W.R. DEAN, Fluid Motion in a Curved Channel, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character (1905-1934)*, **121(787)**, 1928, 402-420.

L. DEFRANCE & M.Y. JAFFRIN, 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(2)**, 1999a, 203-210.

L. DEFRANCE & M.Y. JAFFRIN, Reversibility of fouling formed in activated sludge filtration, *Journal of Membrane Science*, **157(1)**, 1999b, 73-84.

L. DING, O. AKOUM, A. ABRAHAM & M.Y. JAFFRIN, High shear skim milk ultrafiltration using rotating disk filtration systems, *AIChE Journal*, **49(9)**, 2003, 2433-2441.

L. DING, C. CHARCOSSET & M.Y. JAFFRIN, Albumin recovery enhancement in membrane plasma fractionation using pulsatile flow, *The International journal of artificial organs*, **14(1)**, 1991a, 61-65.

L. DING, M.Y. JAFFRIN & M. DEFOSSEZ, Concentration polarization formation in ultrafiltration of blood and plasma, *Journal of Membrane Science*, **84(3)**, 1993, 293-301.

L. DING, M.Y. JAFFRIN, M. MELLAL & G. HE, Investigation of performances of a multishaft disk (MSD) system with overlapping ceramic membranes in microfiltration of mineral suspensions, *Journal of Membrane Science*, **276(1-2)**, 2006, 232-240.

- L. DING, J.M. LAURENT & M.Y. JAFFRIN, Dynamic filtration of blood: a new concept for enhancing plasma filtration, *The International journal of artificial organs*, **14(6)**, 1991b, 365-370.
- D. DOULIA, V. GEKAS & G. TRÄGÄRDH, Interaction behaviour in ultrafiltration of nonionic surfactants. Part 1. Flux behaviour, *Journal of Membrane Science*, **69(3)**, 1992, 251-258.
- D. DOULIA, G. TRAGARDH & V. GEKAS, Interaction behaviour in ultrafiltration of nonionic surfactants Part II. Static adsorption below CMC, *Journal of Membrane Science*, **123(1)**, 1997, 133-142.
- N. FEHRENBACHER, R.C. ALDREDGE & J.T. MORGAN, Turbulence structure in a Taylor-Couette apparatus, *Experimental Thermal and Fluid Science*, **32(1)**, 2007, 220-230.
- E. FERNÁNDEZ, J.M. BENITO, C. PAZOS & J. COCA, Ceramic membrane ultrafiltration of anionic and nonionic surfactant solutions, *Journal of Membrane Science*, **246(1)**, 2005, 1-6.
- H.P. FEUERPEIL, D. BLASE & H. OLAPINSKI, Aaflo systems GmbH, German Patent DE 102 39 247 C1, 2003.
- R.W. FIELD, D. WU, J.A. HOWELL & B.B. GUPTA, Critical flux concept for microfiltration fouling, *Journal of Membrane Science*, **100(3)**, 1995, 259-272.
- G.M. FØRLAND, J. SAMSETH, M.I. GJERDE, H. HØILAND, A.O. JENSEN & K. MORTENSEN, Influence of Alcohol on the Behavior of Sodium Dodecylsulfate Micelles, *Journal of Colloid and Interface Science*, **203(2)**, 1998, 328-334.
- L.G. FORNI & P.J. HILTON, Continuous hemofiltration in the treatment of acute renal failure, *The New England journal of medicine*, **336(18)**, 1997, 1303-1309.
- M. FRAPPART, traitement d'effluents modèles de l'industrie laitière par filtration dynamique, thèse en Université de Technologie de Compiègne, 2006.
- M. FRAPPART, O. AKOUM, L.H. DING & M.Y. JAFFRIN, Treatment of dairy process waters modelled by diluted milk using dynamic nanofiltration with a rotating disk module, *Journal of Membrane Science*, **282(1-2)**, 2006, 465-472.
- F. GADELLE, W.J. KOROS & R.S. SCHECHTER, Ultrafiltration of surfactant and aromatic/surfactant solutions using ceramic membranes, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **35(10)**, 1996, 3687-3696.

- X.P. GAN & S.A. MACGREGOR, Experimental study of the flow in the cavity between rotating disks, *Experimental Thermal and Fluid Science*, **10(3)**, 1995, 379-387.
- S.K. GHOSH, A. PAL, S. KUNDU, M. MANDAL, S. NATH & T. PAL, Emission behavior of 1-methylaminopyrene in aqueous solution of anionic surfactants, *Langmuir*, **20(13)**, 2004, 5209-5213.
- W. GUO, Y.W. SUN, G.S. LUO & Y.J. WANG, Interaction of PEG with ionic surfactant SDS to form template for mesoporous material, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **252(1)**, 2005, 71-77.
- B.B. GUPTA, P. BLANPAIN & M.Y. JAFFRIN, Permeate flux enhancement by pressure and flow pulsations in microfiltration with mineral membranes, *Journal of Membrane Science*, **70(2-3)**, 1992, 257-266.
- B.B. GUPTA, J.A. HOWELL, D. WU & R.W. FIELD, A helical baffle for cross-flow microfiltration, *Journal of Membrane Science*, **102**, 1995, 31-42.
- G. HE, L. DING, P. PAULLIER & M.Y. JAFFRIN, Experimental study of a dynamic filtration system with overlapping ceramic membranes and non-permeating disks rotating at independent speeds, *Journal of Membrane Science*, **300(1-2)**, 2007, 63-70.
- L.W. HENDERSON, Kinetics of Haemofiltration, *Journal of Laboratory and Clinical Medicine*, **85**, 1975.
- U.B. HOLESCHOVSKY & C.L. COONEY, Quantitative description of ultrafiltration in a rotating filtration device, *AIChE Journal*, **37(8)**, 1991, 1219-1226.
- J.A. HOWELL, Sub-critical flux operation of microfiltration, *Journal of Membrane Science*, **107(1-2)**, 1995, 165-171.
- J.A. HOWELL, R.W. FIELD & D. WU, Yeast cell microfiltration: Flux enhancement in baffled and pulsatile flow systems, *Journal of Membrane Science*, **80(1)**, 1993, 59-71.
- D. HUGHES & R.W. FIELD, Crossflow filtration of washed and unwashed yeast suspensions at constant shear under nominally sub-critical conditions, *Journal of Membrane Science*, **280(1-2)**, 2006, 89-98.
- T. HUUILO, P. VÄISÄNEN, J. NUORTILA-JOKINEN & M. NYSTRÖM, Influence of shear on flux in membrane filtration of integrated pulp and paper mill circulation water, *Desalination*, **141(3)**, 2001, 245-258.

L. INGRID, Principles and Practice of Hemofiltration and Hemodiafiltration, *Artificial Organs*, **22(1)**, 1998, 20-25.

M. ITOH, Y. YAMADA, S. IMAO & M. GONDA, Experiments on turbulent-flow due to an enclosed rotating-disk, *Experimental Thermal and Fluid Science*, **5(3)**, 1992, 359-368.

M.Y. JAFFRIN, Convective mass transfer in hemodialysis, *Artificial Organs*, **19(11)**, 1995, 1162-1171.

M.Y. JAFFRIN, Dynamic shear-enhanced membrane filtration: A review of rotating disks, rotating membranes and vibrating systems, *Journal of Membrane Science*, **324(1-2)**, 2008, 7-25.

M.Y. JAFFRIN, G. BEAUDOIN, L.H. DING & N. DJENNAOUI, Effect of membrane characteristics on the performance of Couette rotating plasma separation devices, *ASAIO transactions / American Society for Artificial Internal Organs*, **35(3)**, 1989, 690-693.

M.Y. JAFFRIN, L.-H. DING, O. AKOUM & A. BROU, A hydrodynamic comparison between rotating disk and vibratory dynamic filtration systems, *Journal of Membrane Science*, **242(1-2)**, 2004, 155-167.

M.Y. JAFFRIN, B.B. GUPTA, L.H. DING & M. GARREAU, Effect of membrane dimensions and shear rate on plasma filtration for hollow fibers, *Transactions - American Society for Artificial Internal Organs*, **30**, 1984, 401-405.

M.Y. JAFFRIN, B.B. GUPTA & P. PAULLIER, Energy saving pulsatile mode cross flow filtration, *Journal of Membrane Science*, **86(3)**, 1994, 281-290.

S.N. JAGANNADH & H.S. MURALIDHARA, Electrokinetics Methods To Control Membrane Fouling, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **35(4)**, 1996, 1133-1140.

M.A. JAMES-SMITH, D. SHEKHAWAT & D.O. SHAH, Importance of micellar lifetime and sub-micellar aggregates in detergency processes, *Tenside, Surfactants, Detergents*, **44(3)**, 2007, 142-154.

A.B. JÓDAR-REYES, A. MARTÍN-RODRÍGUEZ & J.L. ORTEGA-VINUESA, Effect of the ionic surfactant concentration on the stabilization/destabilization of polystyrene colloidal particles, *Journal of Colloid and Interface Science*, **298(1)**, 2006, 248-257.

A.-S. JONSSON & B. JONSSON, The influence of nonionic and ionic surfactants on hydrophobic and hydrophilic ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, **56(1)**, 1991, 49-76.

M. KAZEMIMOGHADAM & T. MOHAMMADI, Chemical cleaning of ultrafiltration membranes in the milk industry, *Desalination*, **204(1-3)**, 2007, 213-218.

T. KOBAYASHI, X. CHAI & N. FUJII, Ultrasound enhanced cross-flow membrane filtration, *Separation and Purification Technology*, **17(1)**, 1999, 31-40.

I. KOWALSKA, M. KABSCH-KORBUTOWICZ, K. MAJEWSKA-NOWAK & T. WINNICKI, Separation of anionic surfactants on ultrafiltration membranes, *Desalination*, **162**, 2004, 33-40.

I. KOWALSKA, K. MAJEWSKA-NOWAK & M. KABSCH-KORBUTOWICZ, Influence of temperature on anionic surface active agent removal from a water solution by ultrafiltration, *Desalination*, **198(1-3)**, 2006, 124-131.

P. KRAMER, W. WIGGER, J. RIEGER, D. MATTHAEI & F. SCHELER, [Arteriovenous haemofiltration: a new and simple method for treatment of over-hydrated patients resistant to diuretics], *Klinische Wochenschrift*, **55(22)**, 1977, 1121-1122.

K.H. KRONER & V. NISSINEN, Dynamic filtration of microbial suspensions using an axially rotating filter, *Journal of Membrane Science*, **36**, 1988, 85-100.

D.M. KRSTIC, M.N. TEKIC, M.D. CARIC & S.D. MILANOVIC, The effect of turbulence promoter on cross-flow microfiltration of skim milk, *Journal of Membrane Science*, **208(1-2)**, 2002, 303-314.

D.M. KRSTICS, M.N. TEKIC, M.D. CARIC & S.D. MILANOVIC, Static turbulence promoter in cross-flow microfiltration of skim milk, *Desalination*, **163(1-3)**, 2004, 297-309.

D.Y. KWON, S. VIGNESWARAN, A.G. FANE & R.B. AIM, Experimental determination of critical flux in cross-flow microfiltration, *Separation and Purification Technology*, **19(3)**, 2000, 169-181.

H.M. KYLLÖNEN, P. PIRKONEN & M. NYSTRÖM, Membrane filtration enhanced by ultrasound: a review, *Desalination*, **181(1-3)**, 2005, 319-335.

R. LEE, D. PROWS & L. FRIES, Apparatus for aseptic vortex flow concentration, U.S Patent 5925246, 1999.

S. LEE & R.M. LUEPTOW, Rotating reverse osmosis: a dynamic model for flux and rejection, *Journal of Membrane Science*, **192(1-2)**, 2001, 129-143.

S.S. LEE, A. BURT, G. RUSSOTTI & B. BUCKLAND, Microfiltration of recombinant yeast

cells using a rotating disk dynamic filtration system, *Biotechnology and Bioengineering*, **48(4)**, 1995, 386-400.

M.A. LÉVÊQUE, Les lois de transmission de chaleur par convection, *Ann Mines*, **13**, 1928.

J.A. LEVESLEY & M. HOARE, The effect of high frequency backflushing on the microfiltration of yeast homogenate suspensions for the recovery of soluble proteins, *Journal of Membrane Science*, **158(1-2)**, 1999, 29-39.

A.H. MAHVI, A. MALEKI & B. ROSHANI, Removal of anionic surfactants in detergent wastewater by chemical coagulation, *Pakistan Journal of Biological Sciences*, **7(12)**, 2004, 2222-2226.

K. MAJEWSKA-NOWAK, I. KOWALSKA & M. KABSCH-KORBUTOWICZ, Ultrafiltration of SDS solutions using polymeric membranes, *Desalination*, **184(1-3)**, 2005, 415-422.

H. MALLUBHOTLA & G. BELFORT, Flux enhancement during Dean vortex microfiltration. 8. Further diagnostics, *Journal of Membrane Science*, **125(1)**, 1997, 75-91.

P. MANNO, Intérêt des vortex de Dean en filtration par membranes : Application à des suspensions de levures et à la bière. , thèse en Université Paul Sabatier, 1998.

M. MÄNTTÄRI, K. VIITIKKO & M. NYSTRÖM, Nanofiltration of biologically treated effluents from the pulp and paper industry, *Journal of Membrane Science*, **272(1-2)**, 2006, 152-160.

D. MANTZAVINOS, D.M.P. BURROWS, R. WILLEY, G. LO BIUNDO, S.F. ZHANG, A.G. LIVINGSTON & I.S. METCALFE, Chemical treatment of an anionic surfactant wastewater: electrospray-ms studies of intermediates and effect on aerobic, *Water Research*, **35(14)**, 2001, 3337-3344.

J.H. MARKELS, S. LYNN & C.J. RADKE, Cross-flow ultrafiltration of micellar surfactant solutions, *AIChE Journal*, **41(9)**, 1995, 2058-2066.

R.M. MCDONOGH, A.G. FANE & C.J.D. FELL, Charge effects in the cross-flow filtration of colloids and particulates, *Journal of Membrane Science*, **43(1)**, 1989, 69-85.

M. MERCIER, C. MARANGES, C. FONADE & C. LAFFORGUE-DELORME, Yeast suspension filtration: Flux enhancement using an upward gas/liquid slug flow - Application to continuous alcoholic fermentation with cell recycle, *Biotechnology and Bioengineering*, **58(1)**, 1998, 47-57.

S. METSAMUURONEN, J. HOWELL & M. NYSTROM, Critical flux in ultrafiltration of myoglobin and baker's yeast, *Journal of Membrane Science*, **196(1)**, 2002, 13-25.

S. METSÄMUURONEN & M. NYSTRÖM, Critical flux in cross-flow ultrafiltration of protein solutions, *Desalination*, **175(1)**, 2005, 37-47.

A.S. MICHAELS, New separation technique for the CPI, *Chem. Eng. Prog*, **64(12)**, 1968, 31-43.

M. MIETTON-PEUCHOT, O. RANISIO & C. PEUCHOT, Study of behaviour of membranes in the presence of anionic or nonionic surfactants, *Filtration & Separation*, **34(8)**, 1997, 883-886.

H.R. MILLWARD, B.J. BELLHOUSE, I.J. SOBEY & R.W.H. LEWIS, Enhancement of plasma filtration using the concept of the vortex wave, *Journal of Membrane Science*, **100(2)**, 1995, 121-129.

A. MIRMOHSENI, W.E. PRICE & G.G. WALLACE, Electrochemically controlled transport of small charged organic molecules across conducting polymer membranes, *Journal of Membrane Science*, **100(3)**, 1995, 239-248.

A. MIRMOHSENI, W.E. PRICE, G.G. WALLACE & H. ZHAO, Adaptive Membrane Systems Based on Conductive Electroactive Polymers, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, **4(1)**, 1993, 43-49.

S.K. MISHRA, S.B. KANUNGO & RAJEEV, Adsorption of sodium dodecyl benzenesulfonate onto coal, *Journal of Colloid and Interface Science*, **267(1)**, 2003, 42-48.

P.J. MISSEL, N.A. MAZER, G.B. BENEDEK, C.Y. YOUNG & M.C. CAREY, Thermodynamic analysis of the growth of sodium dodecyl sulfate micelles, *The Journal of Physical Chemistry*, **84(9)**, 1980, 1044-1057 (enclosed pdf is for the first page).

K. MIZOGUCHI, K. FUKUI, H. YANAGISHITA, T. NAKANE & T. NAKATA, Ultrafiltration behavior of a new type of non-ionic surfactant around the CMC, *Journal of Membrane Science*, **208(1-2)**, 2002, 285-288.

N. MORI, Hitachi Ltd, European Patent no. 07075722, 1995.

N. MOULAI-MOSTEFA, L.H. DING, M. FRAPPART & M.Y. JAFFRIN, Treatment of aqueous ionic surfactant solutions by dynamic ultrafiltration, *Separation Science and Technology*, **42(12)**, 2007, 2583-2594.

N. MOULAI-MOSTEFA & M. TIR, Réduction de la concentration des tensioactifs dans une solution aqueuse par électroflotation, *Journal of Environmental Engineering and Science*, **1**, 2002, 427-431.

M.J. MUÑOZ-AGUADO, D.E. WILEY & A.G. FANE, Enzymatic and detergent cleaning of a polysulfone ultrafiltration membrane fouled with BSA and whey, *Journal of Membrane Science*, **117(1-2)**, 1996, 175-187.

J. MURKES & C.-G. CARLSSON, *Crossflow Filtration: Theory and practice*, John Wiley & Sons Ltd., 1988,

J. NUORTILA-JOKINEN & M. NYSTROM, Comparison of membrane separation processes in the internal purification of paper mill water, *Journal of Membrane Science*, **119(1)**, 1996, 99-115.

S. ODA, H. HIRASAWA, H. SHIGA, K. NAKANISHI, K.-I. MATSUDA & M. NAKAMURA, Continuous Hemofiltration/Hemodiafiltration in Critical Care, *Therapeutic Apheresis*, **6(3)**, 2002, 193-198.

A. OULD-DRIS, M.Y. JAFFRIN, D. SI-HASSEN & Y. NEGGAZ, Analysis of cake build-up and removal in cross-flow microfiltration of CaCO₃ suspensions under varying conditions, *Journal of Membrane Science*, **175(2)**, 2000a, 267-283.

A. OULD-DRIS, M.Y. JAFFRIN, D. SI-HASSEN & Y. NEGGAZ, Effect of cake thickness and particle polydispersity on prediction of permeate flux in microfiltration of particulate suspensions by a hydrodynamic diffusion model, *Journal of Membrane Science*, **164(1-2)**, 2000b, 211-227.

S. PARIJA, C. MANOHAR & K.C. KHILAR, Adsorption of anionic and non-ionic surfactants on a cellulosic surface, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **252(2-3)**, 2005, 221-229.

M. PATEL, Surfactants Based on Renewable Raw Materials: Carbon Dioxide Reduction Potential and Policies and Measures for the European Union, *Journal of Industrial Ecology*, **7(3-4)**, 2003, 47-62.

S. PONCET & A. RANDRIAMAMPINANINA, Ecoulement turbulent dans une cavité rotor-stator fermée de grand rapport d'aspect, *Comptes Rendus Mécanique*, **333(10)**, 2005, 783-788.

S. PONCET & A. RANDRIAMAMPINANINA, Three-dimensional Turbulent Boundary Layer in a Shrouded Rotating System, *Flow, Turbulence and Combustion*, **80(1)**, 2008, 107-117.

M. PONTIE, X. CHASSERAY, D. LEMORDANT & J.M. LAINE, The streaming potential method for the characterization of ultrafiltration organic membranes and the control of cleaning treatments, *Journal of Membrane Science*, **129(1)**, 1997, 125-133.

M. PONTIE, L. DURAND-BOURLIER, D. LEMORDANT & J.M. LAINE, Control fouling and cleaning procedures of UF membranes by a streaming potential method, *Separation and Purification Technology*, **14(1-3)**, 1998, 1-11.

A. RANDRIAMAMPINANINA, L. ELENA, J.P. FONTAINE & R. SCHIESTEL, Numerical prediction of laminar, transitional and turbulent flows in shrouded rotor-stator systems, *Physics of Fluids*, **9(6)**, 1997, 1696-1713.

B. REED, W. LIN, R. VIADERO & J. YOUNG, Treatment of concentrated oily wastes using centrifugal membrane separation (CMS), *Journal of Environmental Engineering*, **123(12)**, 1997, 1234.

G. ROCK, P. TITTLE & N. MCCOMBIE, Plasma collection using an automated membrane device, *Transfusion*, **26(3)**, 1986, 269-271.

P.M. ROLCHIGO, Rotary disc filtration device, Membrex Inc., Patent US5143630, 1992.

J.F. SCAMEHORN & J.H. HARWELL, *Surfactant-Based Separation Process*, Dekker, New York, 1989,

H. SCHLICHTING, *Boundary-layer theory*. seventh Ed., McGraw-Hill Inc., 1979,

T.M. SCHMITT, *Analysis of surfactants*, Marcel Dekker, Inc, 1992,

C.A. SERRA, M.R. WIESNER & J.-M. LAÎNÉ, Rotating membrane disk filters: design evaluation using computational fluid dynamics, *Chemical Engineering Journal*, **72(1)**, 1999, 1-17.

E. SEVERAC, S. PONCET, E. SERRE & M.P. CHAUVE, Large eddy simulation and measurements of turbulent enclosed rotor-stator flows, *Physics of Fluids*, **19(8)**, 2007, 85-113.

U. SHIGEO, O. SEICHI, M. SHOREI, WARUSHITO & S. YASUYUKI, Surfactant wastewater treatment apparatus, Suzuki Motor Co., Patent JP11197658, 1999.

L. SONG, Flux decline in crossflow microfiltration and ultrafiltration: mechanisms and modeling of membrane fouling, *Journal of Membrane Science*, **139(2)**, 1998, 183-200.

F.I. TALENS-ALESSON, Behaviour of SDS micelles bound to mixtures of divalent and

trivalent cations during ultrafiltration, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **299(1-3)**, 2007, 169-179.

G.I. TAYLOR, Stability of a Viscous Liquid Contained between Two Rotating Cylinders, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character (1905-1934)*, **102(718)**, 1923, 541-542.

G.I. TAYLOR, Fluid Friction between Rotating Cylinders. I. Torque Measurements, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences (1934-1990)*, **157(892)**, 1936, 546-564.

Z. TU, L. DING, M. FRAPPART & M.Y. JAFFRIN, Studies on treatment of sodium dodecyl benzene sulfonate solution by high shear ultrafiltration system, *Desalination*, **240(1-3)**, 2009, 251-256.

R. URBANSKI, E. GORALSKA, H.-J. BART & J. SZYMANOWSKI, Ultrafiltration of Surfactant Solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, **253(2)**, 2002, 419-426.

R. VAN REIS, J.M. BRAKE, J. CHARKOUDIAN, D.B. BURNS & A.L. ZYDNEY, High-performance tangential flow filtration using charged membranes, *Journal of Membrane Science*, **159(1-2)**, 1999, 133-142.

R.C. VIADERO, D.A. MASCIOLA, B.E. REED & R.L. VAUGHAN, Two-phase limiting flux in high-shear rotary ultrafiltration of oil-in-water emulsions, *Journal of Membrane Science*, **175(1)**, 2000, 85-96.

R.C. VIADERO, R.L. VAUGHAN & B.E. REED, Study of series resistances in high-shear rotary ultrafiltration, *Journal of Membrane Science*, **162(1-2)**, 1999, 199-211.

C. VINSONNEAU, Hémofiltration vs hémodialyse intermittente, *Réanimation*, **14(6)**, 2005, 491-498.

R.J. WAKEMAN & M.N. SABRI, Utilizing pulsed electric fields in crossflow microfiltration of titania suspensions, *Chemical Engineering Research and Design*, **73(A4)**, 1995, 455-465.

R.J. WAKEMAN & E.S. TARLETON, Experimental study of electroacoustic crossflow microfiltration, *Chemical Engineering Research and Design*, **69(5)**, 1991, 386-397.

R.J. WAKEMAN & C.J. WILLIAMS, Additional techniques to improve microfiltration, *Separation and Purification Technology*, **26(1)**, 2002, 3-18.

I.G. WENTEN, Mechanisms and control of fouling in crossflow microfiltration, *Filtration &*

Separation, **32(3)**, 1995, 252-253.

H.B. WINZELER & G. BELFORT, Enhanced performance for pressure-driven membrane processes: the argument for fluid instabilities, *Journal of Membrane Science*, **80(1)**, 1993, 35-47.

J.-S. YANG, K. BAEK & J.-W. YANG, Crossflow ultrafiltration of surfactant solutions, *Desalination*, **184(1-3)**, 2005, 385-394.

H. ZHANG, X. QUAN, S. CHEN, H. ZHAO & Y. ZHAO, The removal of sodium dodecylbenzene sulfonate surfactant from water using silica/titania nanorods/nanotubes composite membrane with photocatalytic capability, *Applied Surface Science*, **252(24)**, 2006, 8598-8604.

Y. ZIANI, Etude de la formation et du réentraînement d'un dépôt lors de la filtration dynamique d'une suspension minérale, thèse en Université de Technologie de Compiègne, 1996.

C.C. ZIMMERER & V. KOTTKE, Effects of spacer geometry on pressure drop, mass transfer, mixing behavior, and residence time distribution, *Desalination*, **104(1)**, 1996, 129-134.

A.L. ZYDNEY & C.K. COLTON, A concentration polarization model for the filtrate flux in cross-flow microfiltration of particulate suspensions, *Chemical Engineering Communications*, **47(1)**, 1986, 1-21.