

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

THESE

Présentée

AU DEPARTEMENT DE MECANIQUE
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
UNIVERSITE DE BATNA

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN SCIENCES EN GENIE MECANIQUE

Option : Energétique

Par

ZAAMOUCHE Radia

*Modélisation basée sur le concept hydrodynamique de la couche
formée sur la surface d'une membrane d'ultrafiltration*

Devant le jury composé de :

Dr SI AMEUR Mohamed	Professeur, Université de Batna	Président
Dr BEICHA Abdellah	Professeur, Université de Jijel	Encadreur
Dr FOURAR Ali	M. de Conférences, Université de Batna	Examineur
Dr KADJA Mahfoud	Professeur, Université de Constantine	Examineur
Dr NEMOUCHI Zoubir	Professeur, Université de Constantine	Examineur
Dr MENIAI Abdeslam-Hassen	Professeur, Université de Constantine	Examineur

Remerciements

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon encadreur Dr BEICHA Abdellah pour son aide et ses judicieux conseils.

Mes vifs et sincères remerciements vont aussi au professeur Nik Meriam SULAIMAN du Département de Génie Chimique, Université de Malaya, pour sa collaboration et son aide.

Je tiens à remercier le Professeur SI AMEUR Mohamed, de l'Université de Batna, d'avoir accepté de présider le jury.

J'adresse aussi mes sincères remerciements aux :

Docteur Fourar Ali de l'Université de Batna;

Professeur Kadja Mahfoud de l'Université de Constantine ;

Professeur Nemouchi Zoubir de l'Université de Constantine ;

Professeur Meniai Abdeslam-Hassen de l'Université de Constantine ;

de m'avoir fait l'honneur d'accepter de participer à mon jury de thèse.

Résumé

Un modèle d'ultrafiltration tubulaire basé sur l'équation de convection-diffusion générale, exprimée en coordonnées cylindriques a été développé. En plus de la résistance hydraulique de la membrane, deux cas de colmatage ont été étudiés, colmatage par adsorption et colmatage par formation d'une couche de gel.

L'étude de la simulation d'un couplage entre la polarisation de concentration et l'adsorption a indiqué qu'une polarisation secondaire peut se développer quelques secondes après la polarisation de concentration initiale, pour donner une concentration légèrement plus élevée à la surface interne de la membrane. Cet effet dépendra des valeurs relatives entre la résistance hydraulique et la résistance d'adsorption aussi bien que la vitesse axiale d'écoulement. Quand le temps de fonctionnement augmente, la concentration à la surface interne se réduit à des valeurs stationnaires plus basses.

Le modèle qui couple la formation d'une couche de gel et la couche polarisée au-dessus du gel contient trois constantes et la résistance spécifique du gel, qui ont été évaluées à partir des expériences. Le modèle a donné une excellente prédiction sur la performance de l'ultrafiltration tangentielle des solutions de polyéthylène glycol. L'effet de la pression transmembranaire, de la concentration de soluté et de la vitesse d'alimentation sur le flux de perméat a été étudié. Les valeurs de flux de perméat prédites conformes à celles observées.

Le flux limite s'est avéré proportionnel à la racine carrée de la vitesse axiale. Au delà de la concentration critique, la polarisation de concentration et la formation de gel sont les facteurs principaux contrôlant le flux limite dans l'ultrafiltration tubulaire. Le modèle semi-empirique développé, qui contient une seule constante empirique à évaluer à partir des expériences, prédit d'une manière satisfaisante le flux limite.

Mot clés : ultrafiltration, flux de perméat, modélisation, adsorption, couche de gel, flux limite.

Abstract

A tubular ultrafiltration model which couples concentration polarisation and membrane fouling was developed. The model is based on the general convective diffusion equation expressed in the form of cylindrical coordinates. In addition to the usual membrane hydraulic resistance, two cases of fouling were investigated, fouling by adsorption and fouling by gel layer formation.

The simulation study of concentration polarisation–adsorption interplay indicated that secondary polarisation may develop a few seconds after the initial concentration polarisation due to membrane hydraulic resistance was established, to give a slightly higher concentration at the wall. This effect will depend on the relative values between the hydraulic and the fouling resistance as well as the cross flow velocity. When operating time is increased, the wall concentration reduces to a lower steady state values as adsorption of the macromolecules on the membrane surface begins to dominate.

The model which couples the formation of a cake layer and the existence of a polarized layer above the cake contains three constants and the specific cake resistance to be evaluated from experiments. The model gave an excellent prediction on the performance of the cross-flow ultrafiltration of polyethylene glycol solutions. Experimental observations on the effects of transmembrane pressure, solute concentration and cross-flow velocity agreed well with the predicted permeate fluxes.

The limiting flux was found to be proportional to the square root of the axial velocity. Beyond the critical concentration, both concentration polarization and gel formation are the main factors controlling the limiting flux in the tubular UF system. The developed semi-empirical model, which contains a single empirical constant to be evaluated from experiments, predicted satisfactorily the limiting flux data over the range of experimental variables examined in this study.

Key words: ultrafiltration, permeate flux, modeling, adsorption, gel layer, limiting flux.

Table des matières

Remerciements	
Résumé	i
Abstract	ii
Table des matières	iii
Liste des figures	vi
Nomenclature	ix
Introduction générale	1

Chapitre I : Revue bibliographique

I.1. Introduction	4
I.2. Modes de fonctionnement	4
I.2.1. Filtration frontale	5
I.2.2. Filtration tangentielle	6
I.3. Classification des procédés membranaires	7
I.3.1. Microfiltration et Ultrafiltration	8
I.3.1.1. La microfiltration	9
I.3.1.2. L'ultrafiltration	9
I.3.2. Nanofiltration	10
I.3.3. Osmose inverse	11
I.4. Matériaux et modules	14
I.5. Caractéristiques des membranes	15
I.5.1. Sélectivité d'une membrane	15
I.5.2. Perméabilité d'une membrane	16
I.5.3. Résistance d'une membrane	16
I.6. Colmatage des membranes	17
I.7. Comment limiter le colmatage	18
I.8. Modèles de l'ultrafiltration tangentielle	19
I.8.1. Modèle de polarisation de gel	19

a. Développement d'une couche polarisée	19
b. Modèle de polarisation de gel	21
c. Evaluation de coefficient de transfert de masse dans l'écoulement laminaire	22
d. Prédiction du flux de perméat	24
I.8.2. Modèle de polarisation de concentration-pression osmotique	26
I.8.3. Modèle de croissance de gel.....	28
I.8.4. Modèle d'adsorption.....	29

Chapitre II : Modélisation numérique

II.1. Présentation du problème.....	31
II.2. Modèle de polarisation de concentration-adsorption.....	32
II.2.1. Equation de convection-diffusion.....	32
II.2.2. Colmatage de la membrane.....	36
II.3. Modèle de polarisation de concentration-couche de gel.....	37
II.3.1. Taux de formation de la couche de gel	37
II.4. Méthode numérique	42
II.4.1. Discrétisation de l'équation de convection-diffusion	43
II.4.2. Procédure de calcul	45
II.5. Modèle de flux limite	46
II.5.1. Procédure de calcul	48

Chapitre III : Résultat et discussion

III.1. Modèle d'adsorption	49
III.1.1. Estimation des paramètres d'adsorption	49
III.1.2. Simulation	51
III.2. Modèle de formation de la couche gel	60
III.2.1. Matériaux	60
III.2.2. Procédure expérimentale	60
III.2.3. Détermination de la concentration du gel	62
III.2.4. Détermination de la résistance spécifique du gel	62

III.2.5. Détermination des constantes A, n et m	63
III.2.6. Simulation et prédiction de flux de perméat	65
III.3. Prédiction de flux limite	70
III.3.1. Détermination de l'épaisseur de la couche de gel	70
III.3.2. Détermination de l'épaisseur de la couche polarisée	70
III.3.3. Résultats de simulation	70
Conclusion générale	73
Références bibliographiques.....	74
Publications	80

Liste des figures

Figure I.1 : Présentation du fonctionnement de la filtration frontale	5
Figure I.2 : Principe de fonctionnement de la filtration tangentielle	6
Figure I.3 : Représentation de la gamme d'utilisation de différentes particules vis-à-vis des membranes	8
Figure I.4 : Osmose directe	11
Figure I.5 : Osmose inverse	12
Figure I.6 : évolution du profil de concentration en fonction de la distance à la surface de la membrane à une distance x de l'entrée de la membrane.....	20
Figure I.7 : La dépendance typique du flux de perméat à la pression transmembranaire et la concentration en soluté	20
Figure I.8 : Représentation schématique de l'évolution du profil de concentration et de l'accumulation de matière le long d'une membrane.....	21
Figure II.1 : membrane tubulaire	31
Figure II.2 : bilan de matière dans un volume élémentaire.....	31
Figure III.1 : Résistance d'adsorption (R_{ads}) en fonction du temps pour les deux membranes à 0.95 m/s	50
Figure III.2 : Effet de la vitesse axiale sur le flux de perméat à PTM = 10 bar, R_m = 1.25×10^6 bar s/m; (\square): $U_z = 0.95$ m/s, $R_{eq} = 8 \times 10^5$ bar s/m; (\circ): $U_z = 0.55$ m/s, $R_{eq} = 9.7 \times 10^5$ bar s/m ; (Δ): $U_z = 0.35$ m/s, $R_{eq} = 16.1 \times 10^5$ bar.s/m	52
Figure III.3 : Profils de concentration le long de la position radiale de la membrane à une position axiale de $0.5 \cdot L$, PTM = 10bar, $R_m = 1.25 \times 10^6$ bar.s/m; (\square): U_z = 0.95 m/s; (\circ): $U_z = 0.55$ m/s; (Δ): $U_z = 0.35$ m/s	53

Figure III.4 : Evolution de la concentration à la surface de la membrane en fonction du temps à PTM = 10 bar, $R_m = 8.7 \times 10^5$ bar.s/m; (□): $U_z = 0.35$ m/s, en absence d'adsorption; (■): $U_z = 0.35$ m/s, $R_{eq} = 1.25 \times 10^6$ bar s/m ; (○): $U_z = 0.95$ m/s, en absence d'adsorption; (●): $U_z = 0.95$ m/s, $R_{eq} = 1.25 \times 10^6$ bar s/m55

Figure III.5 : Evolution de la concentration à la surface de la membrane en fonction du temps à PTM =10 bar, $R_m = 1.25 \times 10^6$ bar s/m, $U_z = 0.95$ m/s, $R_{eq} = R^* = 8.7 \times 10^5$ bar s/m; (□): en absence d'adsorption; (○): $R_{eq} = R^*$; (◇): $R_{eq} = 2.R^*$; (Δ): $R_{eq} = 10R^*$56

Figure III.6 : Valeurs de $\frac{R_{ads}}{R_m}$ en fonction du temps pour différentes R_m à PTM = 10 bar, $U_z = 0.35$ m/s, $R_{eq} = 1.25 \times 10^6$ bar.s/m;(□): $R_m = 8.7 \times 10^5$ bar.s/m;(○): $R_m = 16.1 \times 10^5$ bar.s/m57

Figure III.7 : Concentration le long de la surface de la membrane à l'état stationnaire à PTM = 10 bar, $R_m = 1.25 \times 10^6$ bar.s/m;(□): $R_{eq} = 16.1 \times 10^5$ bar s/m; (*) :en absence d'adsorption59

Figure III. 8: Unité d'ultrafiltration tubulaire61

Figure III.9 : Flux de perméat stationnaire en fonction de $\ln (C_0)$ pour TMP = 4.7 bar, $U_z = 0.15$ m/s62

Figure III.10 : Flux de perméat stationnaire en fonction de $\sqrt{U_z}$ pour $C_0 = 0.29\%$ (poids) et PTM = 1.7 bar64

Figure III.11 : Flux de perméat expérimental en régime stationnaire en fonction de PTM pour $C_0 = 0.2\%$ (poids) et $U_z = 0.1$ m/s64

Figure III.12 : Comparaison entre les données expérimentales et les données de simulation de flux de perméat à PTM = 1.7 bar, $U_z = 0.15$ m/s et $C_0 = 0.29\%$ (poids)	65
Figure III.13 : Comparaison entre les données expérimentales et les données de simulation de flux de perméat à PTM = 4.7bar, $U_z = 0.15$m/s et $C_0 = 0.8\%$ (poids)	66
Figure III.14 : Comparaison entre les données expérimentales et les données de simulation de flux de perméat à PTM = 4.7 bar, $U_z = 0.15$ m/s pour différentes concentrations	67
Figure III.15 : Comparaison entre le flux de perméat prédit et expérimental à $C_0 = 0.25\%$(poids), $U_z = 0.15$ m/s pour différentes PTM	68
Figure III.16 : Comparaison entre le flux de perméat stationnaire à $C_0 = 0.25\%$(poids) et $U_z = 0.2$ m/s pour différentes PTM	69
Figure III.17 : Comparaison entre le flux limite calculé et le flux limite mesuré à $U_z = 0.2$ m/s pour différentes concentrations d'alimentation ; ■: 0.25%(poids) ; ▲: 0.55%(poids) ; ●: 0.83%(poids) ; * : 1.2%(poids) ; ◆ : 1.5%(poids)	71
Figure III.18 : Comparaison entre le flux limite calculé et le flux limite mesuré à $U_z = 0.35$m/s pour différentes concentrations d'alimentation ; ▲: 0.55% (poids) ; ●: 0.83%(poids) ; ◆: 1.2%(poids) ; *: 1.5%(poids)	72

Nomenclature

Notations latines

A	Perméabilité de la membrane	m/Pa.s
C	Concentration	% poids
C ₀	Concentration d'alimentation	% poids
C _g	Concentration de gel	% poids
C _j	Concentration molaire de soluté j	mol/l
C _m	Concentration à la surface interne de la membrane	% poids
C _p	Concentration de perméat	% poids
d	Diamètre de la membrane tubulaire	m
D	Coefficient de diffusion	m ² /s
d _h	Diamètre hydraulique équivalent	m
e _m	Épaisseur de la couche active de la membrane	m
k	Coefficient de transfert de masse	m/s
l	Épaisseur instantanée de la couche de gel	m
L	Longueur de la membrane	m
N _j	Nombre de moles de soluté j	mole
n	Paramètre cinétique d'adsorption	-
n _p	Nombre de pores par unité de surface	1/m ²
P ₀	Pression osmotique	Pa
P ₁	Pression à l'entrée du module	Pa
P ₂	Pression à la sortie du module	Pa
P ₃	Pression de perméat	Pa
Q _p	Débit volumétrique de perméat	m ³ /s
R	Constante des gaz parfait	J/mole.K
R _{ads}	Résistance due à l'adsorption	Pa.s/m
Re	Nombre de Reynolds	-
R _{eq}	Résistance d'adsorption à l'équilibre	Pa.s/m
R _g	Résistance de gel	Pa.s/m
\tilde{R}_g	Résistance spécifique du gel	Pa.s/m ²
R _m	Résistance hydraulique de la membrane	Pa.s/m
r	Direction radiale	-

r_0	Rayon des pores de la membrane nettoyée	m
r_p	Rayon des pores	m
S	Surface effective de la membrane	m^2
Sc	Nombre de Schmidt	-
Sh	Nombre de Sherwood	-
U_0	Flux de l'eau pure de la membrane colmatée	m/s
U_1	Flux de l'eau pure de la membrane nettoyée	m/s
U_e	Flux de l'eau pure	m/s
U_p	Flux de perméat	m/s
$U_{p,lim}$	Flux limite de perméat	m/s
$U_{p,st}$	Flux de perméat en régime stationnaire	m/s
U_r	Vitesse radiale	m/s
U_z	Vitesse axiale	m/s
t	Temps	s
T	Température absolue	K
TR	Taux de rétention	%
V	Volume	m^3
x	Paramètre cinétique d'adsorption	-
z	Direction axiale	-

Notations grecques

θ	Temps adimensionnel	
η	Direction radiale adimensionnelle	
Φ	Direction axiale adimensionnelle	
ε	Fraction volumique en solide	%
ε_0	Fraction volumique en solide dans la solution d'alimentation	%
ε_g	Fraction volumique en solide dans la couche de gel	%
$\bar{\varepsilon}$	Fraction volumique en solide moyenne	%
$\bar{\varepsilon}_{st}$	Fraction volumique en solide moyenne en régime stationnaire	%
ν	viscosité cinématique	m^2/s
$\dot{\gamma}$	Taux de cisaillement	1/s
$\Delta\pi$	Différence de pression osmotique	Pa

ΔP	Pression transmembranaire	Pa
δ_g	Epaisseur de la couche de gel en régime stationnaire	m
δ_p	Epaisseur de la couche polarisée	m

Abréviation

UF	Ultrafiltration
MF	Microfiltration
NF	Nanofiltration
OI	Osmose inverse
PTM	Pression transmembranaire
BSA	Albumine de sérum bovin
PEG	Polyéthylène glycol

Introduction générale

L'utilisation des techniques membranaires connaît actuellement une croissance rapide, en raison notamment de la multiplication des domaines d'application : industrie d'automobiles, industrie de textiles, industrie alimentaire...etc. Parmi les avantages que cette technologie offre : une énergie réduite et basse température. Le procédé d'ultrafiltration tangentielle s'avère approprié aux opérations à grande échelle.

L'ultrafiltration tangentielle est un procédé de filtration où la force motrice est la pression du liquide à traiter. Sous une pression hydrostatique de 1 bar à 10 bar, le solvant, appelé filtrat ou perméat, traverse la barrière que constitue la membrane. Les substances retenues, appelées rétentat, sont capturées et concentrées sur la surface de la membrane, et peuvent être éliminées du module en continu ou de manière périodique.

L'écoulement de la solution d'alimentation vers la membrane, et la rétention de solutés sur la surface de la membrane produisent une polarisation de concentration, dont la concentration de soluté sur la surface de la membrane étant plus élevée que celle de la solution d'alimentation. L'épaisseur de la couche polarisée est sensiblement réduite par l'augmentation de la vitesse axiale de l'alimentation créant ainsi un cisaillement de cette couche. Selon le poids moléculaire des macromolécules, une pression osmotique élevée pourrait se développer dans la couche polarisée à l'interface membrane-solution qui réduit la force d'entraînement de l'écoulement de perméat. Pour les solutés de grand poids moléculaire, l'effet de la pression osmotique est moins important. Dans certains cas, la concentration de soluté sur la surface interne de la membrane peut atteindre sa limite de solubilité formant ainsi une couche de gel. La pression osmotique, la polarisation de concentration et la formation de couche de gel sont parmi les résistances dominantes, qui contrôlent l'ultrafiltration tangentielle.

Le développement des modèles de filtration membranaire basés sur la polarisation de concentration a fait l'objet de nombreuses recherches ces dernières années. Pour une revue exhaustive sur ce sujet, voir par exemple les modèles de Colton et al. [1], Zydney et Colton

[2] et Sulaiman et al. [3]. Le concept de la polarisation de concentration a été encore étendu par Gekas et al. [4], pour inclure les effets de colmatage de la membrane, dus à l'adsorption de solutés, dans l'équation générale de diffusion en ultrafiltration frontale.

L'effet de la pression osmotique sur l'ultrafiltration tangentielle a été également étudié dans quelques modèles. La présence de la polarisation de concentration et de la pression osmotique ont été étudié approfondissement par Goldsmith [5] et Bowen et Jenner [6].

La formation d'un gâteau ou d'une couche de gel sur la surface de la membrane offre une résistance additionnelle à l'écoulement de perméat, en série avec celle de la résistance hydraulique de la membrane. En filtration frontale, plusieurs modèles ont été développés, en se basant sur la formation d'une couche de gel, avec quelques modifications pour inclure les effets du cisaillement tangentiel sur l'épaisseur cette couche. Porter [7] a rapporté une augmentation du flux de perméat avec l'augmentation du cisaillement tangentiel, indiquant qu'un taux élevé de cisaillement est efficace pour réduire l'épaisseur de la couche de gel. Stamatakis et Tien [8] ont incorporé l'adhérence de particules à l'interface solution-gel pour prendre en considération l'effet de cisaillement sur l'épaisseur de la couche de gel. Ils ont appliqué leur modèle aux données de Murkes et Carlson [9]. Mackley et Sherman [10] ont étudié le comportement de filtration de particules de polyéthylène de taille de 125-180 nanomètres, suspendues dans un fluide newtonien. Comme prévu, ils ont également rapporté une diminution de la couche de gel à grande vitesse axiale. Afin de modéliser cette observation, ils ont inclus une fonction γ qui tient en compte la probabilité de capturer les particules sur la surface de gel.

La supposition utilisée par les chercheurs pour modéliser le processus de l'ultrafiltration était une fraction volumique en solide constante de la solution au-dessus de la couche de gel, qui a été prise égale à la valeur de la fraction volumique en solide de la solution d'alimentation. En plus de la vitesse d'alimentation, la concentration de soluté dans la solution d'alimentation favorise la formation de la couche de gel, un paramètre qui n'a pas été considéré dans la plupart des modèles cités précédemment. En outre, l'utilisation de la valeur de la fraction volumique en solide de la solution d'alimentation pour caractériser la solution juste au-dessus de la couche de gel peut seulement être valide pour les solutions diluées. Pour les solutions concentrées, le développement de la polarisation de concentration aurait comme conséquence une plus grande valeur de fraction volumique en solide à l'interface.

Sulaiman et al. [3] ont développé un modèle du processus d'ultrafiltration tangentielle en employant le concept d'accouplement entre la polarisation de concentration et la formation de la couche de gel. Le modèle a donné une excellente prédiction des flux de perméat, comparé aux données expérimentales, pour des basses pressions transmembranaires. Cependant, ce modèle surestime les valeurs de flux de perméat pour des pressions plus élevées. Dans ce travail, nous allons introduire quelques modifications sur le modèle de Sulaiman et al. [3] pour qu'il soit capable de prédire le flux de perméat aux fortes pressions transmembranaires.

Cette thèse est structurée en trois chapitres :

Dans le premier chapitre une synthèse bibliographique concernant le processus de filtration membranaire est présentée. Des références bibliographiques, des exemples des modèles pertinents par rapport à nos travaux sont expliqués.

Dans le second chapitre, on présente une modélisation numérique de l'ultrafiltration tangentielle. L'équation de convection-diffusion a été couplée avec un modèle d'adsorption et un modèle de formation de la couche de gel pour prédire le comportement du procédé d'ultrafiltration.

Dans le troisième chapitre, les résultats de la modélisation de l'ultrafiltration tangentielle sont présentés et discutés. Ces résultats sont validés par les données expérimentales de polyéthylène glycol.

Enfin, une conclusion générale sur le problème étudié est présentée.

Chapitre I : Revue bibliographique

I.1. Introduction

Une membrane est une barrière, de très faible épaisseur à travers laquelle on fait passer, de manière sélective, des fluides ou des solutions, sous l'effet d'une force d'entraînement. Elle diffère selon le procédé de séparation : cela peut être la gravité, la pression, un gradient de concentration ou un champ électrique.

Polymères organiques ou inorganiques, métaux, matières céramiques, couches de produits chimiques (liquides ou gaz) peuvent constituer des membranes. Elles peuvent être homogènes ou composées de plusieurs phases : elles sont dites hétérogènes.

La séparation par membrane est fondée sur le concept du déplacement sélectif de certains composants à travers une membrane, composant sur lequel il faut appliquer une force. Dans un système de séparation par membrane, un flux d'alimentation pénètre dans le système membranaire alors même que l'on met en oeuvre une force qui favorise un déplacement à travers la surface de membrane. Les composants du flux d'alimentation qui passent à travers la membrane sont connus sous le nom de "perméat". Le fluide retenu, appelé "rétentat" constitue le flux contenant les composants qui ne peuvent pas traverser la membrane; pour chaque application, le flux ou les composants présentant un intérêt sont déterminés.

Les procédés de séparation à membranes peuvent être utilisés pour clarifier ou purifier en éliminant les particules indésirables d'un fluide (suspension, couleur, bactéries...), fractionner ou séparer plusieurs constituants.

I.2. Modes de fonctionnement

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

I.2.1. Filtration frontale

La plus simple à mettre en oeuvre et la moins onéreuse est la filtration frontale dont le principe est de filtrer la solution perpendiculairement à la surface de la membrane (Figure I.1). Toute la matière retenue s'accumule sur la membrane. Ce type de procédé n'atteint jamais un état stationnaire. La filtration frontale est une technique qui nécessite un faible investissement, et des coûts énergétiques de fonctionnement qui sont faibles par rapport à la filtration tangentielle. Par contre, ce type de fonctionnement permet essentiellement de filtrer des suspensions qui sont considérées comme faiblement colmatantes dans un secteur d'activité donné. En effet si la solution est fortement colmatante le dépôt devient tel que les flux deviennent trop faibles pour que l'opération puisse fonctionner avec des débits raisonnables. Cette technique est utilisée en traitement de l'eau pour sa potabilisation, mais aussi dans le secteur médical pour enlever toute trace de virus ou de bactérie d'une eau de type « eau du réseau » qui est faiblement colmatante. Dans ce dernier domaine la filtration frontale est aussi appréciée du fait que cette technologie est compacte et donc plus facilement stérilisable qu'un circuit qui fait intervenir plusieurs pompes.

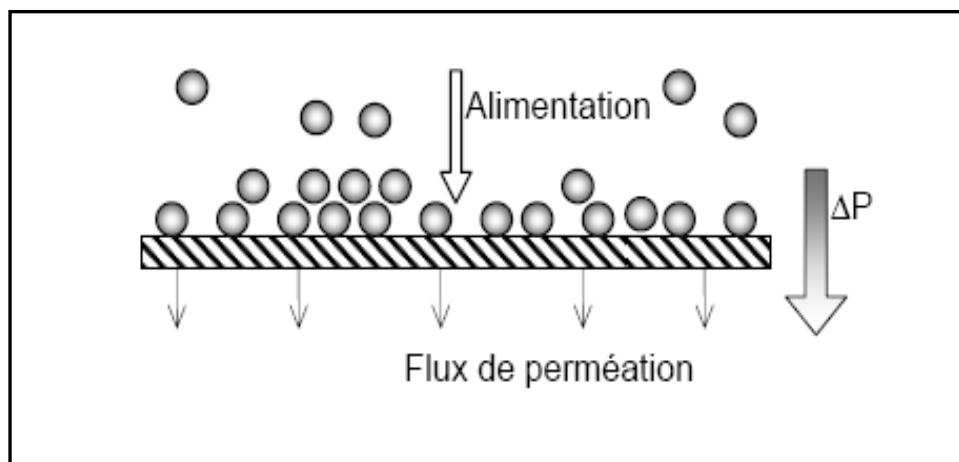


Figure I.1 : Présentation du fonctionnement de la filtration frontale.

I.2.2. Filtration tangentielle

En filtration tangentielle, le fluide circule parallèlement à la surface de la membrane avec une vitesse moyenne U_z , imposant ainsi un gradient de cisaillement à la surface de la membrane qui limite ainsi l'accumulation de matière. En filtration tangentielle lors d'un changement de pression, les espèces arrivant près de la membrane ainsi que le dépôt (dans le cas où il y en a un) mettent un certain temps à se construire, durant cette phase, le flux décroît (Figure I.2). Ensuite, un équilibre peut être atteint et le flux peut se stabiliser dans un état stationnaire.

La filtration tangentielle est souvent utilisée en industrie car elle permet de travailler – une fois que le régime est établi (entre quelques minutes et quelques heures) – avec un flux de perméat à peu près constant.

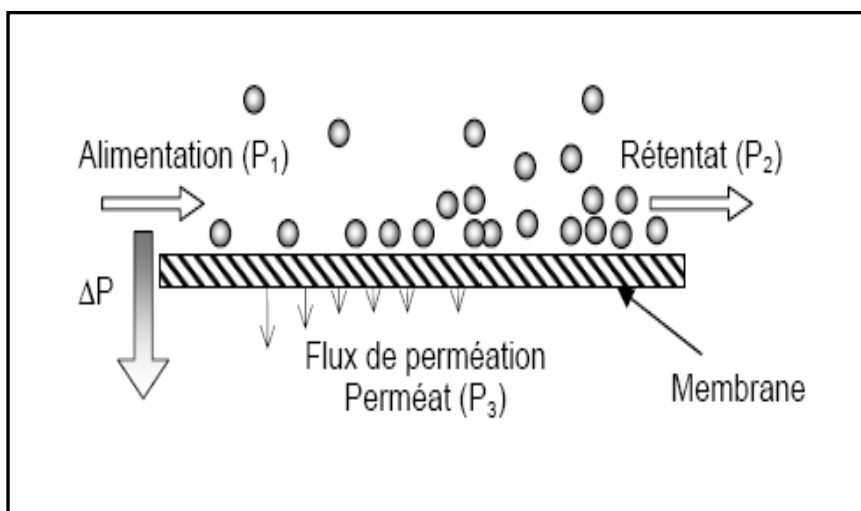


Figure I.2 : Principe de fonctionnement de la filtration tangentielle.

Dans le cas de la filtration tangentielle, la pression transmembranaire est calculée de la façon suivante (Figure I.2) :

$$\Delta P = \left(\frac{P_1 + P_2}{2} \right) - P_3 = \text{PTM}$$

Avec

ΔP : la pression transmembranaire

P_1 : la pression en entrée de module s'appliquant sur la membrane

P_2 : la pression en sortie de module (reliée à P_1 par la perte de charge dans le module)

P_3 : la pression dans le compartiment rétentat souvent égale à la pression atmosphérique.

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

I.3. Classification des procédés membranaires

Les types de filtrations rencontrés selon la taille des particules filtrées sont l'osmose inverse, la nanofiltration, l'ultrafiltration, la microfiltration et la filtration classique dont le domaine d'utilisation est présenté sur la Figure I.3.

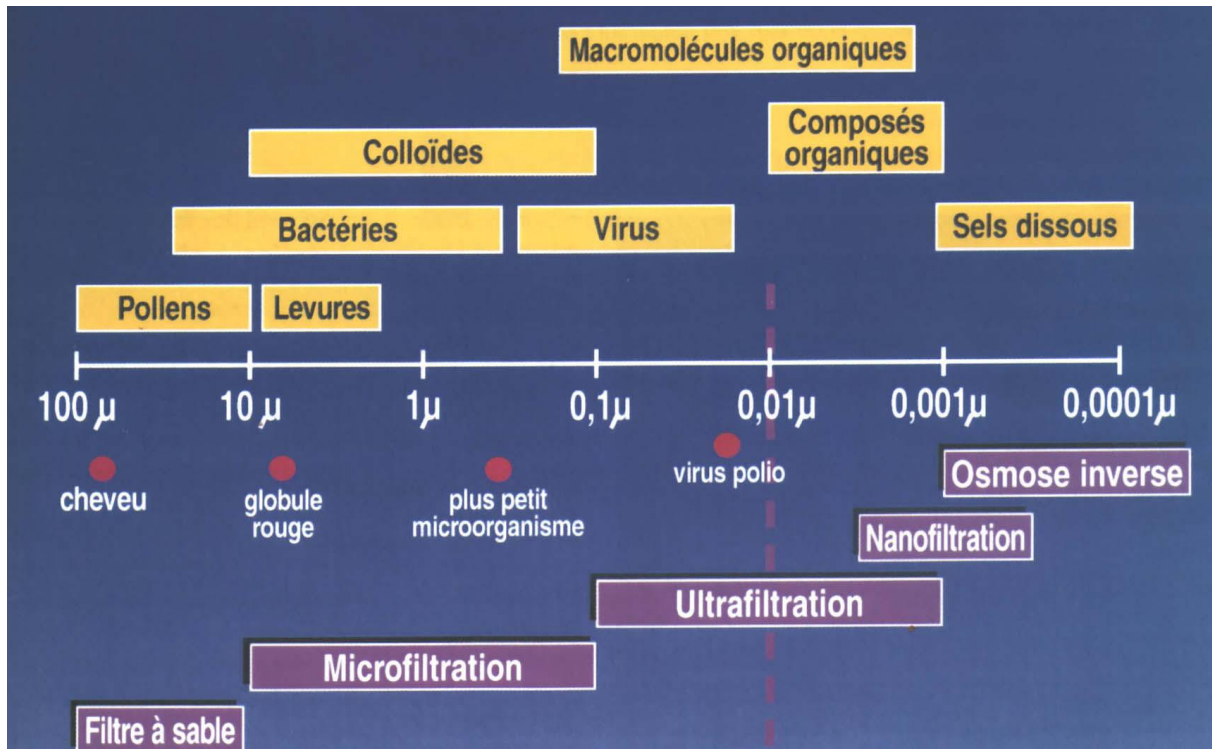


Figure I.3 : Représentation de la gamme d'utilisation de différentes particules vis-à-vis des membranes.

I.3.1. Microfiltration et Ultrafiltration

Le but est la séparation d'un flux d'alimentation en deux fractions à l'aide de membranes sur la base entre autre des tailles des particules et des molécules sous l'effet de la pression comme force motrice. Chacun des deux procédés travaille par exclusion dimensionnelle, permettant aux espèces les plus petites de passer à travers la membrane tandis que les plus grosses sont retenues.

Bien qu'historiquement la MF ait été et est encore utilisée en filtration frontale (Figure I.1), on s'oriente aujourd'hui à l'image de l'UF vers la filtration à flux tangentiel (Figure I.2). La filtration tangentielle permet en MF, autant qu'en UF, de récupérer à la fois le rétentat et le perméat mais aussi de réduire les problèmes de colmatage et d'élimination du "gâteau". Les deux techniques diffèrent par la gamme de seuils de coupure des membranes utilisées et par les phénomènes limitants : l'osmose négligeable en MF peut perturber la séparation en UF. De plus, les phénomènes de colmatage sont différents : un gâteau de surface apparaît souvent en MF. En UF, il peut s'ajouter la formation d'un gel colmatant qui pénètre dans la membrane entraînant un colmatage irréversible des membranes.

I.3.1.1. La microfiltration

La MF consiste à éliminer d'un fluide les espèces dont les dimensions sont comprises entre 0.1 et 10 μm . Les espèces sont sous la forme de solutés ou de particules qui sont retenus à la surface de la membrane par effet d'exclusion. Les membranes les plus utilisées sont poreuses en polyamide ou polypropylène, ou encore inorganiques (en oxyde métallique ou céramique).

En flux frontal direct, la totalité du fluide est pompé à travers la membrane pendant que le rétentat s'accumule à la surface formant un gâteau dont l'épaisseur dépend du temps de filtration. Quand le débit du filtrat n'atteint plus le débit nominal aux valeurs maximales de pression transmembranaire, le gâteau doit être retiré. Cela impose un travail en mode discontinu. Par contre, en flux tangentiel, la solution circulant parallèlement à la paroi à une vitesse de 0,5 à 5m/s imprimée par un système de pompes, cela limite la formation d'une couche obstruant les pores du simple fait du régime de l'écoulement; cela permet de travailler en continu. De plus, perméat et rétentat peuvent être récupérés. La pression transmembranaire varie environ de 0,05 à 3 bars. La MF se prête non seulement à la séparation solide-liquide [9] mais aussi liquide-liquide des émulsions huile dans l'eau [10].

I.3.1.2. L'ultrafiltration

L'ultrafiltration (UF) repose, comme la microfiltration, sur un mécanisme de transfert de fluide à travers une membrane sous l'effet de la pression. L'UF est employée pour séparer les matières dissoutes. La différence avec la MF est due au plus faible diamètre de pores des membranes employées. La séparation est basée sur l'exclusion dimensionnelle, avec, en plus, l'intervention de la forme et de l'encombrement stérique du composé, dans la gamme de 0.001 à 0.1 μm .

Les membranes sont le plus fréquemment asymétriques poreuses pour permettre une adaptation facile des caractéristiques membranaires aux conditions physiques et chimiques souhaitées.

L'UF fonctionne en mode tangentiel et des pressions modérées sont nécessaires pour assurer la perméation des fluides traités (de 1 à 10 bars environ).

L'UF est habituellement utilisée dans le cours de procédés de fractionnement, de concentration et de purification : le produit peut être le filtrat, le concentré ou même les deux. L'UF est utilisée par exemple pour éliminer les contaminants et recycler les eaux de procédé dans la fabrication de jus de fruits. Elle sert aussi à récupérer les enzymes dans la production de bière [11]. Citons son emploi dans l'industrie textile pour le recyclage des eaux de lavage [12] ou la récupération de tensioactif ou d'enduit pour les fibres [13]. L'UF est aussi employée pour réduire la toxicité des effluents dans les usines de blanchiment de pâte à papier [14] et même leur couleur. Une fois l'opération d'UF effectuée, avec des membranes au seuil de coupure adapté, un ou plusieurs composés de taille très proche sont séparés. Le rétentat d'UF génère souvent des quantités importantes de boues pour lesquelles il faut trouver un mode de retraitement. Leur composition est souvent complexe, mal définie ce qui décourage toute valorisation. Tant que la mise en décharge est autorisée, elle est choisie dans la grande majorité des cas. A terme, et les recherches vont dans ce sens, l'UF s'appliquera sur de petites unités afin d'obtenir un recyclage avant le rejet et le mélange des effluents qui deviennent ensuite trop complexes. En réduisant la toxicité et le volume de l'effluent final, l'usage en boucle fermée du perméat et du concentré serait possible. Se dessine en fait l'emploi de l'UF comme un outil de prévention et, à défaut si la pollution existe, comme un moyen de tri des effluents afin d'envoyer des solutions moins chargées vers les stations classiques.

I.3.2. Nanofiltration

La nanofiltration (NF) est aussi un procédé de séparation faisant intervenir la pression comme force motrice. Sa capacité de séparation se situe entre l'UF (0.001 à 0.1 μm) et l'osmose inverse (OI) (0,0001 à 0.001 μm). Les membranes utilisées ont un seuil de coupure, variant de 0.001 à 0.05 μm , laissant perméer les ions monovalents et molécules de diamètre équivalent. Ceux-ci contribuant à la valeur élevée de la pression osmotique de la solution, leur non-rétention implique la diminution de pression à appliquer, environ 5 à 10 bars. Par-là même, l'énergie consommée sera moindre.

La NF peut trouver des applications dans la séparation entre ions monovalents et divalents [15] ou plus généralement au dessalement d'effluents [16] et plus récemment à la désacidification [17]. La séparation ionique est alors en concurrence avec les procédés électrodialytiques mais dès que le milieu devient complexe sa composition joue sur la sélectivité et l'efficacité des membranes. Pour connaître les avantages de l'une ou l'autre des

méthodes il faudrait posséder des résultats comparables pour juger, en particulier, de la sensibilité de la NF et de l'électrodialyse par exemple.

I.3.3. Osmose inverse

L'osmose inverse (OI) est née de la réversibilité de l'osmose naturelle.

a. Osmose directe

Lorsque l'on place dans deux compartiments séparés par une membrane semi-perméable, la même quantité d'une solution d'eau pure (B) et d'une solution aqueuse contenant des sels (A), on constate le transfert de l'eau pure de (B) vers (A) jusqu'à ce que la pression due au liquide contenu en (A) empêche le transfert. La différence de niveau entre les deux compartiments est la pression osmotique, notée P_0 (Figure I.4).

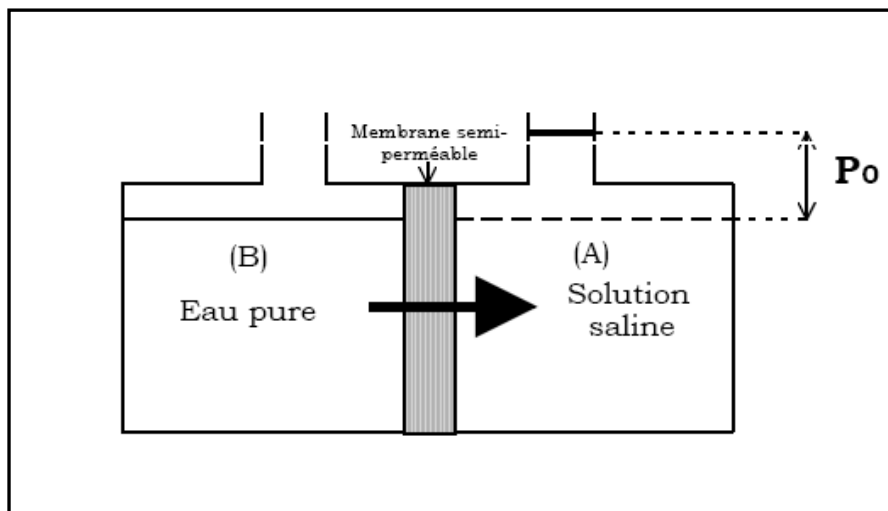


Figure I.4 : Osmose directe

En première approximation, la pression osmotique d'une solution peut être calculée avec la loi de Van't Hoff. Elle exprime que la pression osmotique P_0 exercée par le soluté est égale à la pression que le corps aurait exercé à l'état gazeux parfait dans le même volume et à la même température.

$$P_0 \cdot V = N_j \cdot R \cdot T$$

Avec

N_j : Nombre de moles de soluté j

R : Constante des gaz parfaits

T : Température absolue

Si le soluté est dissocié en i ions, la pression est i fois supérieure. En notant que $C_j = N_j / V$, on a :

$$P_0 = i \cdot C_j \cdot R \cdot T$$

Cette loi n'est valable que pour les solutions diluées et donc les pressions osmotiques faibles.

b. Osmose inverse

Si l'on applique à la solution (A) une pression $P > P_0$, l'eau pure s'écoule en sens inverse de (A) vers (B) à travers la membrane semi-perméable (permet seulement le passage de l'eau) (Figure I.5) : c'est l'osmose inverse.

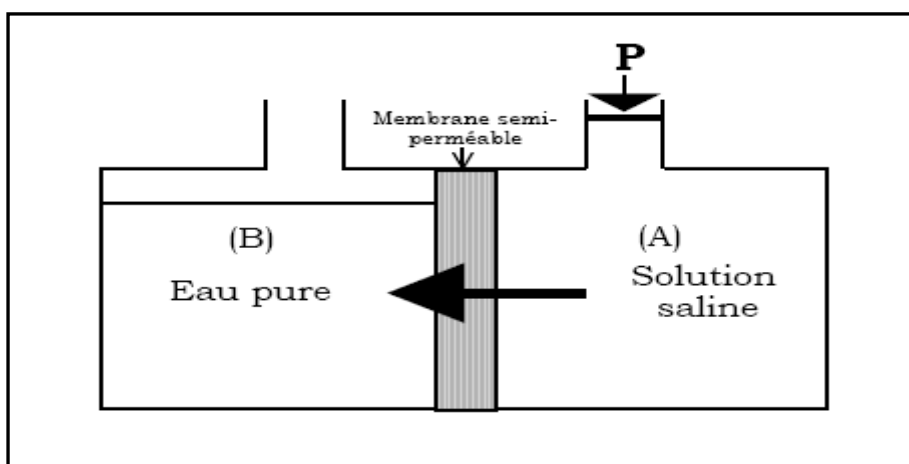


Figure I.5 : Osmose inverse

L'eau (ou le liquide) est ainsi débarrassée des contaminants type bactéries, colloïdes fins, molécules de petite taille et les ions qui sont bloqués par la structure membranaire.

Les membranes couramment employées sont asymétriques, constituées de feuilles plates en acétate de cellulose, de fibres creuses en polyamide aromatique ou d'un film mince composite où une couche extrêmement fine de polymère très hydrophobe est placée sur un support microporeux usuellement fait en polysulfone. Les performances d'un module d'osmose inverse sont non seulement déterminées par la structure de la membrane mais aussi par la nature et la concentration des solutés à séparer qui déterminent, en fonction de la pression osmotique, la pression à appliquer. De plus, il faut veiller à la température et au pH. Le rendement est déterminé par la quantité de fluide traversant la membrane par rapport à la quantité pompée en direction du système.

La plus commune des utilisations pour l'osmose inverse est le dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres. Le but est de supprimer les sels dissous et les matières organiques de l'eau. A cause de la forte pression osmotique de ces solutions, les unités d'osmose inverse doivent fréquemment opérer à forte pression (jusqu'à 70 bars) et les composants annexes doivent être beaucoup plus robustes que pour d'autres techniques membranaires (tableau I.1).

	Concentration (mg/l)	Pression osmotique (bars)
NaCl	35	27,9
	5	3,9
	1	1,2
	0,5	0,9
Eau de mer	44	32,3
	32	23,1
Glucose	18	2,4
	9	1,2

Tableau I.1 : Pression osmotique de quelques solutions aqueuses en fonction de leur concentration [18]

I.4. Matériaux et modules

La séparation des espèces à proprement parler se fait sur la surface de la membrane, il n'est donc pas nécessaire que toute l'épaisseur de la membrane ait une propriété séparative qui entraîne inévitablement une augmentation de la résistance au passage du fluide. Une structure de membrane homogène sur toute son épaisseur sera dite isotrope, et les membranes ayant une peau sélective sur un support moins compact seront dite anisotropes. Les couches actives (la peau) des membranes minérales sont en oxyde métallique ou en métal pour certaines et en polymères pour les membranes organiques. Il existe des membranes organiques et minérales pour une grande gamme de filtration (NF à MF, Figure I.3), le choix se fait en général sur des critères relatifs aux conditions de fonctionnement et en fonction des fluides traités. Les membranes organiques sont par nature moins résistantes à la température et aux pH extrêmes et aux pressions importantes mais sont moins onéreuses.

Les membranes organiques proposent une gamme plus grande d'applications étant donné que les propriétés séparatives de la membrane sont fonction du polymère qui est présent à la surface de la membrane. Les propriétés du polymère conférant à la membrane sa charge de surface, sa mouillabilité, sa polarité etc., sont donc choisies en fonction du type de fluide à traiter (anions, cations, fluides organiques...) ; une alternative qui permet d'avoir une membrane adéquate pour chaque type de fluide à traiter est de greffer spécifiquement à la surface d'une membrane donnée les polymères ayant les propriétés les plus appropriées au fluide traité [19]. Les types de conditionnement pour les membranes organiques sont très variés, la géométrie va de membranes planes empilées les unes sur les autres à des modules spiralés permettant une compacité maximale du système, en passant par des fibres creuses d'un diamètre d'environ 1 mm avec une couche active qui peut être soit à l'intérieur ou à l'extérieur (souvent utilisé pour les Bioréacteurs à membrane).

Les membranes minérales plus résistantes (à la température, aux produits corrosifs, aux solvants...) sont largement utilisées en agroalimentaire, où il est nécessaire de stériliser les modules à la vapeur, ou dans le secteur papetier où les pH sont extrêmes et les fluides à traiter très abrasifs. Les géométries des membranes minérales se résument à des géométries tubulaires avec un ou plusieurs canaux de circulation à l'intérieur du support avec des diamètres hydrauliques de l'ordre de quelques millimètres.

I.5. Caractéristiques des membranes

I.5.1. Sélectivité d'une membrane

La sélectivité d'une membrane pour une substance donnée dépend de sa nature et de sa structure, de l'environnement chimique à proximité de la membrane et des propriétés de la substance à séparer. La sélectivité s'exprime par un taux de rétention TR ou par un facteur de sélectivité [20] :

$$TR = 1 - \frac{C_p}{C_0} \quad (I.1)$$

Il y a deux valeurs particulières du TR (valeurs exprimées en pourcentages) :

- $TR = 0\%$ signifie que le soluté n'est pas du tout retenu par la membrane;
- $TR = 100\%$ signifie que le soluté est entièrement retenu par la membrane.

La transmission est définie comme l'inverse du taux de rétention.

Une autre caractéristique très utilisée est le seuil de coupure (SC). Le SC d'une membrane est la masse molaire du plus petit composé modèle retenu à 90 % par la membrane [20]. Donc plus le SC d'une membrane est faible et plus cette membrane peut retenir de petites molécules ou colloïdes. Le SC est mesuré en Da ou kDa (1 Da = 1 g/mole). Le SC est relié principalement à la taille de pores de la membrane, mais aussi il est beaucoup influencé par la forme de la molécule à filtrer, par sa charge, par son degré d'hydratation, le pH et le pouvoir ionique de la solution à filtrer, la pression d'opération et le flux de perméat, l'élasticité et la charge de la membrane. C'est pour ces raisons qu'il existe de grandes différences entre les SC rapportés par les compagnies manufacturières de membranes et ceux observés dans la pratique, étant donné que ces compagnies donnent rarement les conditions de la mesure du SC. De plus, les SC peuvent être qualifiés comme nominal, apparent, moyen ou encore absolu [21]. Même si le caractère du SC reste très relatif, ce paramètre est beaucoup utilisé dans la pratique car il permet de situer au moins grossièrement les membranes entre elles.

I.5.2. Perméabilité d'une membrane

La perméabilité (A) d'une membrane est une caractéristique intrinsèque de la membrane qui dépend de sa structure. De façon pratique, la perméabilité peut être définie comme étant le rapport entre le flux de perméat (U_p) et la pression transmembranaire effective (ΔP) :

$$A = \frac{U_p}{\Delta P} \quad (I.2)$$

Le flux de perméat (appelée aussi vitesse de perméat) est un débit de perméat unitaire, c'est-à-dire, le rapport entre le débit volumétrique de perméat (Q_p) et la surface effective de la membrane (S) :

$$U_p = \frac{Q_p}{S} \quad (I.3)$$

En remplaçant le flux de perméat U_p défini par l'équation (I.3), dans l'équation (I.2), on obtient :

$$A = \frac{Q_p}{S \cdot \Delta P} \quad (I.4)$$

En pratique, la perméabilité d'une membrane, est déterminée comme la pente de la droite U_p en fonction de ΔP .

Il faut mentionner qu'il existe des différences significatives de perméabilité entre divers coupons d'une même feuille de membrane à cause des irrégularités de fabrication. Pour cette raison, c'est la perméabilité moyenne qui est utilisée pour caractériser une membrane.

I.5.3. Résistance d'une membrane

La résistance hydraulique (R_m) d'une membrane peut être définie comme étant sa résistance à l'écoulement du fluide à filtrer à travers cette membrane. La résistance d'une membrane est l'inverse de sa perméabilité :

$$R_m = \frac{1}{A} = \frac{S \cdot \Delta P}{Q_p} \quad (\text{I.5})$$

Cette relation nous permet de calculer de façon pratique la résistance d'une membrane à partir des mesures de flux de perméat et de la pression transmembranaire.

En supposant que les pores d'une membrane soient cylindriques et rectilignes, la loi de Poiseuille permet d'exprimer la résistance d'une membrane comme :

$$R_m = \frac{8 \cdot e_m}{n_p \cdot \pi \cdot r_p^4}$$

(I.6)

Avec

e_m : l'épaisseur de la couche active de la membrane

n_p : le nombre de pores par unité de surface

r_p : le rayon des pores

Cette équation montre que la résistance de la membrane augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de la membrane et diminue avec sa porosité [22].

I.6. Colmatage des membranes

Le colmatage peut être défini comme le dépôt de particules, de colloïdes, de macromolécules, de sels retenus à la surface ou dans la membrane, qui provoque la décroissance continue et progressive du flux en quelques secondes ou en quelques mois. Le type de séparation et le type de membrane déterminent l'étendue du colmatage. La cause peut être un précipité organique ou minéral, ou encore le dépôt de particules solides. Pour certaines solutions, le colmatage dépendra de paramètres physiques ou chimiques comme la concentration, la température, le pH, la force ionique des solvants et des composés, et le choix du matériau membranaire.

Ce serait un non sens de vouloir supprimer complètement le colmatage puisqu'il est inhérent à la conception des procédés à membranes, mais il est possible de le prévoir et de le

réduire. Les modèles les plus simples donnant une description raisonnable du phénomène sont de type semi-empirique.

Il existe plusieurs types de colmatages :

- Le colmatage "rapide" est un phénomène d'adsorption. Il peut intervenir en un temps très court : un moyen de détection simple est de mouiller la membrane avec le liquide d'alimentation sans appliquer de pression. Si une décroissance marquée du flux est observée en sortie, cela indique une forte probabilité de colmatage "rapide" causé par des composés présents dans l'alimentation et rapidement adsorbés dans les pores de la membrane testée.
- Le colmatage "cumulatif" est la lente dégradation du flux transmembranaire pendant une série d'expériences. Il peut réduire le flux du perméat de moitié à plus ou moins longue échéance. C'est souvent le résultat de la décomposition progressive de composés au contact de la membrane et d'un réarrangement en une couche stable difficile à supprimer.
- Enfin, le colmatage "destructif" est, comme son nom l'indique, totalement irréversible. Une substance présente dans l'alimentation, parfois même à très faible concentration, ayant une affinité pour le matériau de membrane, est habituellement coupable. Certains composés peuvent lentement s'adsorber dans la membrane et dans les plus mauvais cas changer irréversiblement la structure de la membrane.

I.7. Comment limiter le colmatage ?

Limiter le colmatage est actuellement un des grands axes de la recherche appliquée en techniques membranaires. Pour le colmatage de type adsorption, les solutions technologiques sont liées à la préparation des solutions à filtrer (i.e. : comme par l'ajustement du pH), mais aussi par l'ajustement des propriétés de la membrane [23] (propriétés structurales et physicochimiques). Outre l'augmentation de la vitesse de circulation tangentielle, pour limiter le développement de la couche de polarisation, plusieurs méthodes mécaniques existent : promoteurs de turbulence à la surface de la membrane, vibrations mécaniques [24], infrasons [25], etc.. Par ailleurs, la création de vortex en faisant faire des torons à la membrane [26] augmente de façon importante le transfert de matière. L'agitation par le biais de bulles d'air est aussi une possibilité pour limiter le colmatage [27]. Le développement de la couche limite

et l'amélioration du transfert peuvent aussi être liés à la conception des membranes comme les membranes à gradient de porosité.

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

I.8. Modèles de l'ultrafiltration tangentielle

I.8.1. Modèle de polarisation de gel

a- Développement d'une couche polarisée

Les valeurs élevées de flux de perméat pendant l'ultrafiltration ont comme conséquence la convection rapide des solutés vers la surface interne de la membrane conduisant au phénomène bien connu de la polarisation de concentration (Figure I.6). Cette accumulation de soluté à l'interface de la membrane peut sévèrement limiter le flux, menant à un colmatage apparent de la membrane.

En l'ultrafiltration, les solutés macromoléculaires et les espèces colloïdales ont habituellement des pressions osmotiques insignifiantes. Dans ce cas, la concentration sur la surface interne de la membrane augmente et atteint par la suite une concentration de gel C_g , formant une membrane secondaire dynamique au-dessus de la surface interne de la membrane. Cette membrane secondaire peut offrir une résistance importante à l'écoulement.

En filtration frontale, la couche de gel se développera dans l'épaisseur jusqu'à ce que le terme du transport convectif dû à la différence de pression soit juste égale au terme du transport diffusif dû au gradient de concentration loin de la surface. Ainsi, le flux de perméat en filtration frontale est souvent si petit et peut être pratiquement considéré inexistant à moins que la concentration de la solution d'alimentation soit extrêmement basse. En outre, une augmentation de la pression transmembranaire (PTM) provoque une augmentation de la résistance de la couche de gel R_g , et le flux ne change plus avec la pression (Figure I.7).

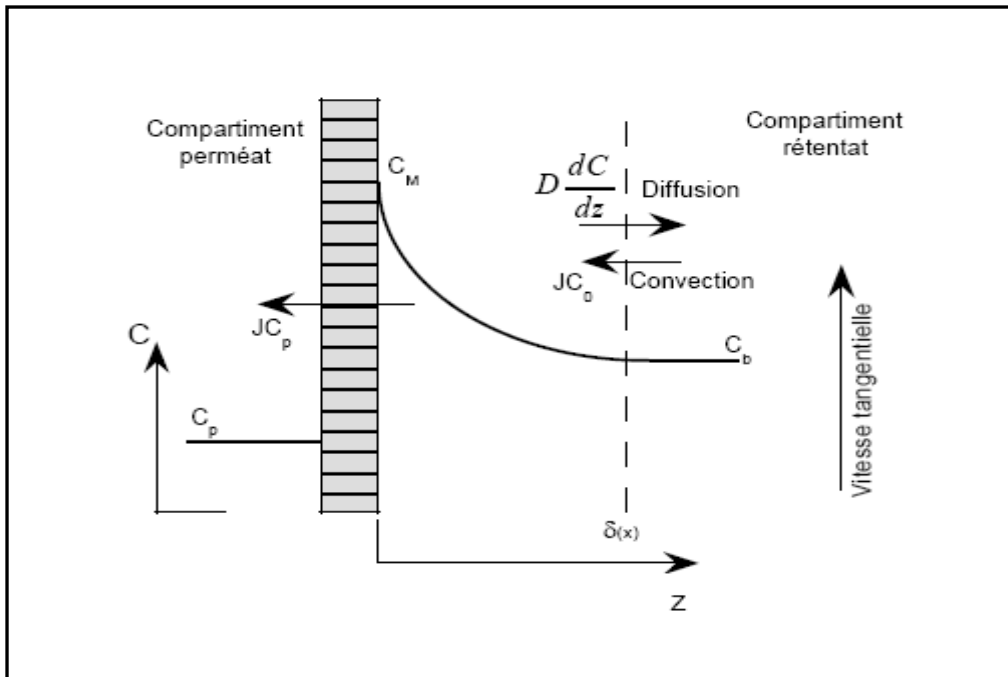


Figure I.6 : évolution du profil de concentration en fonction de la distance à la surface de la membrane à une distance x de l'entrée de la membrane.

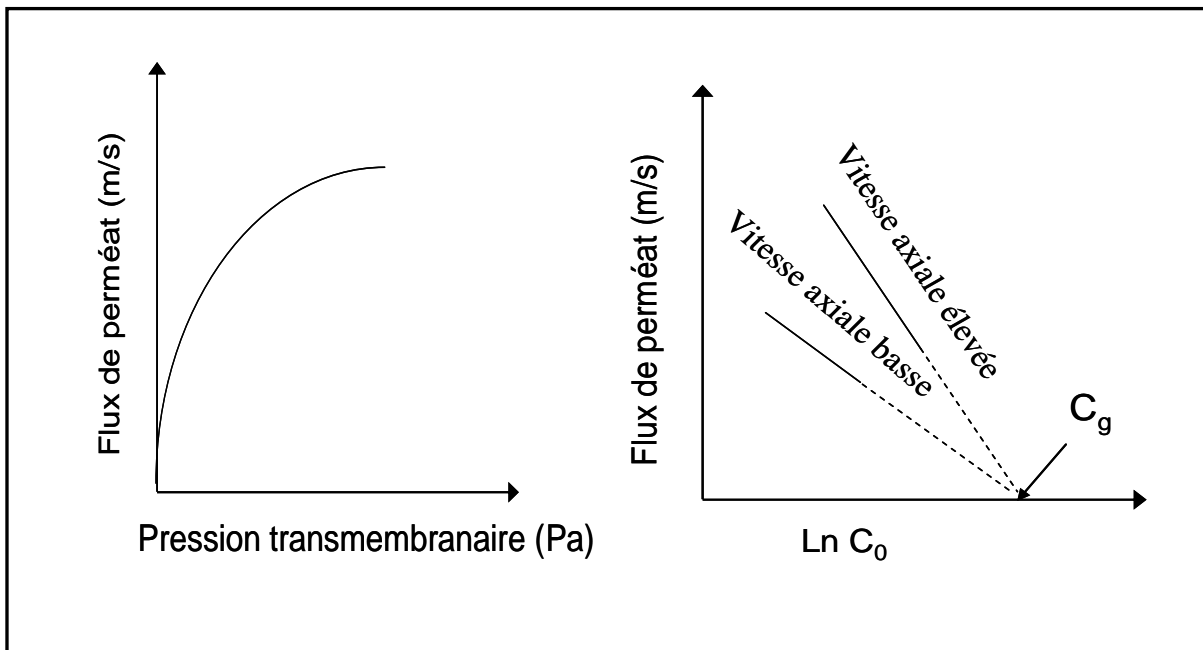


Figure I.7 : La dépendance typique du flux de perméat à la :
 a- pression transmembranaire.
 b- Concentration en soluté.

b- Modèle de polarisation de gel

Dans le cas de l'ultrafiltration, les solutés sont des macromolécules ou des colloïdes qui tendent à former la couche de gel sur la surface interne de la membrane [28]. Les solutés sont transportés par le flux de perméat vers la surface de la membrane, une partie traverse la membrane, le reste est rejeté par la membrane et se diffuse de nouveau dans la solution d'alimentation. A l'état stationnaire, la quantité de solutés transportés vers la surface de la membrane est égale à la somme de ceux qui traversent par la membrane et de ceux qui diffusent en arrière.

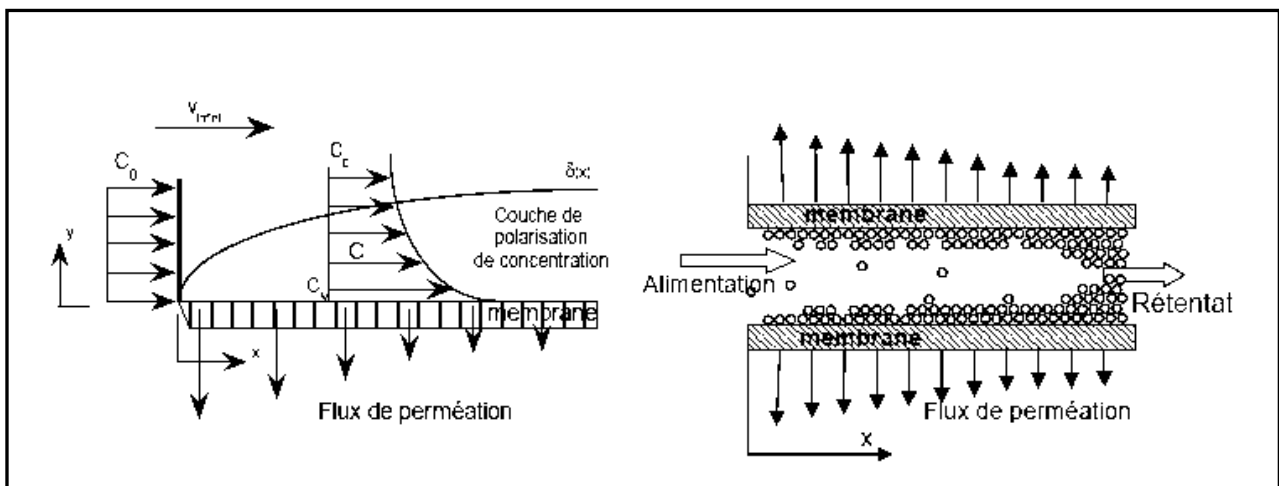


Figure I.8 : Représentation schématique de l'évolution du profil de concentration et de l'accumulation de matière le long d'une membrane.

$$U.C_p = U.C + D \frac{dC}{dy}$$

(I.7)

Dans le modèle conventionnel de polarisation de gel, la concentration de la couche de gel, est assumée constante. Ainsi, les conditions aux limites à l'état stationnaire après formation de couche de gel sont :

$$\begin{cases} y = 0 \rightarrow C = C_g \\ y = \delta \rightarrow C = C_0 \end{cases}$$

En utilisant ces conditions aux limites, l'équation (I.7) est intégrée sur la couche limite d'épaisseur δ_p :

$$U = k \ln \left(\frac{C_g - C_p}{C_0 - C_p} \right); \quad k = \frac{D}{\delta_p} \quad (\text{I.8})$$

Avec	U	flux à travers la membrane
	C_p	Concentration de perméat
	C_0	Concentration d'alimentation
	C_g	Concentration de gel à la surface de la membrane
	D	Coefficient de diffusion
	k	Coefficient de transfert de masse
	δ_p	Epaisseur de la couche polarisée

Lorsque la concentration de perméat tend vers zéro ($C_p \rightarrow 0$), l'équation (I.8) devient :

$$U = k \ln \left(\frac{C_g}{C_0} \right) \quad (\text{I.9})$$

L'équation (I.9) montre que le soluté ne peut traverser la membrane et le flux du solvant (l'eau) dépend seulement de la diffusivité D, de la concentration C_g et de l'épaisseur de la couche polarisée δ_p . Cette équation est souvent employée pour l'analyse des flux de perméat en ultrafiltration.

c- Évaluation de coefficient de transfert de masse dans l'écoulement laminaire

Par analogie avec le transfert thermique, Blatt et al. [29] ont employé les formules suivantes de Lévêque applicable pour toute la longueur des conduites de faible épaisseur:

$$\text{Sh} = 1.62 \left(\text{ReSc} \frac{d_h}{L} \right)^{0.33} \quad \text{pour} \quad 100 < \text{ReSc} \frac{d_h}{L} < 5000 \quad (\text{I.10})$$

Avec Sh nombre de Sherwood ($\text{Sh} = \frac{k.L}{D}$)

Re nombre de Reynolds ($\text{Re} = \frac{U.d_h}{\nu}$)

Sc nombre de Schmidt ($\text{Sc} = \frac{\nu}{D}$)

d_h diamètre hydraulique équivalent

L longueur de la conduite

Par conséquent, de l'équation (I.10), nous obtenons le coefficient de transfert de masse:

$$k = 0.816 \left(\frac{\dot{\gamma}}{L} D^2 \right)^{0.33} \quad (\text{I.11})$$

Où $\dot{\gamma}$ est le taux de cisaillement

Pour des profils de vitesse axiale et de concentration bien développés le long de la conduite, Porter [7] a proposé l'utilisation de la relation de Grôber et al. [30] :

$$\text{Sh} = 0.664 \left(\text{Re} \frac{d_h}{L} \right)^{0.5} \text{Sc}^{0.33} \quad (\text{I.12})$$

$$k = 0.664 \left(\frac{u_z}{L} \right)^{0.5} \frac{D^{0.66}}{\nu^{0.17}} \quad (\text{I.13})$$

Où : u_z vitesse d'alimentation

ν Viscosité cinématique

d- Prédiction du flux de perméat

En utilisant les valeurs de coefficient de transfert de masse calculées à partir des équations (I.11) ou (I.13), ainsi que la valeur de C_g , la concentration à laquelle le flux tend vers zéro, l'équation (I.9) prévoit une valeur de flux de perméat à l'état stationnaire moins satisfaisante comparée à la valeur expérimentale du flux de perméat [7,31]. Porter [7] a expliqué que la divergence entre les valeurs prévues données par l'équation (I.9) et les données expérimentales est due en effet à la rétrodiffusion des particules, complétée par une migration latérale des particules dues à la force d'inertie appelé « tubular-pinch effect ». Malheureusement, il a été trouvé à partir des calculs hydrodynamiques, que la vitesse due à la force d'inertie est d'ordre de grandeur moins que la vitesse de perméat dans les procédés d'ultrafiltration tangentielle [32,33].

D'autre part, Altena et Belfor [34] ont montré que pour les solutions contenant des particules de petite taille, la force de traînée est plus dominante que la force d'inertie.

Shen et Probstein [35] suggèrent que la divergence entre l'équation (I.9) et les données expérimentales est due à la dépendance de la viscosité et du coefficient de diffusion avec la concentration. Ils ont incorporé la dépendance du coefficient de diffusion avec la concentration dans l'équation de diffusion en régime stationnaire et sont arrivés à une équation semblable à l'équation de Blatt et al. (Equation I.11), pour un écoulement laminaire d'ultrafiltration dans une conduite rectangulaire, avec le coefficient de diffusion utilisé correspondant à la concentration en gel, C_g .

Probstein et al. [36] ont employé cette expression de flux de perméat pour déterminer la diffusivité ainsi que la concentration du gel dans le cas des solutions macromoléculaires.

Nakao et al. [37], ont analysé plusieurs données de flux de perméat en ultrafiltration en se basant sur le modèle de polarisation de gel. Dans leur analyse, ils ont trouvé que la concentration du gel C_g , déterminée par l'extrapolation sur un axe logarithmique de concentration, dépend du type de module utilisé et des conditions opératoires. Ils ont découvert qu'en ultrafiltrant une solution dont la concentration égale à C_g , le flux de perméat est différent de zéro. Ils ont pu mesurer C_g et ont trouvé un rapport entre R_g et C_g ,

indépendamment du type de soluté utilisé. Ils ont conclu que C_g n'a aucune signification physique.

Afin d'augmenter la précision de la prédiction du flux limite pendant la filtration des particules en suspension, un nombre de mécanismes, autre que la diffusion brownienne, a été proposé. Zydney et Colton [2] ont proposé que le flux de perméat en régime stationnaire en ultrafiltration tangentielle pourrait être prédit par le modèle de polarisation de gel classique (Equation I.9). Au lieu d'utiliser le coefficient de diffusion de Stokes-Einstein, $D_0 = kT/6\pi\mu a$, ils ont employé un coefficient de diffusion appelé « shear enhanced diffusivity » en se basant sur les travaux expérimentaux d'Eckstein et al. [38]. Un coefficient de diffusion constant, $D = 0.03a^2 \dot{\gamma}$, où a est le rayon de particule, a été utilisé. A cause de l'expression de « shear diffusivity » qui est approximative, et de l'invalidité de la solution de Lévêque pour le coefficient de transfert de masse (équation I.11) dans une solution diluée [39], l'expression prédit des flux de perméat en régime stationnaire d'ordre de grandeur inférieur à ceux des flux mesurés expérimentalement [33]. Le modèle de polarisation de gel ne spécifie pas quel coefficient de transfert de masse, k qui devrait être utilisé [40].

De nombreux modèles basés sur la polarisation de concentration ont été proposés pour expliquer la formation de gel sur la surface interne de la membrane. Le et Howell [41] ont développé un modèle d'ultrafiltration afin de prédire le flux de perméat en régime stationnaire considéré comme un modèle de blocage de pores. Ils ont prouvé que leur modèle peut remplacer le modèle classique de polarisation du gel. Leur modèle a postulé que la concentration limite se produisant sur la paroi de la membrane, lorsque PTM augmente, est un résultat de l'interaction soluté-paroi. Leur modèle exige encore de la connaissance du coefficient de transfert de masse, k .

Trettin et Doshi [39] ont intégré l'équation de diffusion dans le cas d'une filtration frontale en supposant un profil de concentration dans la couche limite et que la concentration de gel est atteinte instantanément sur la surface de la membrane.

Bowen et Jenner [6] ont développé un modèle mathématique rigoureux pour prévoir le flux de perméat pendant l'ultrafiltration frontale. Le modèle est basé sur l'équation de Darcy en supposant que la couche de gel formée est compressible. Les résistances spécifiques

locales ont été calculées à partir de l'approche d'interaction particules-particules. Le modèle est seulement valide pour les dispersions colloïdales chargées.

Davis et al. [32] ont présenté une théorie qui décrit le transport d'une couche concentrée de particules le long d'une paroi poreuse dans un écoulement laminaire. Un mécanisme hydrodynamique de diffusion « shear induced diffusion » a été proposé pour décrire la migration latérale des particules loin de la paroi poreuse lorsque la couche est cisailée. Leur modèle prédit les profils non linéaires de vitesse et de concentration dans la couche de particules cisailées, ainsi que l'épaisseur de la couche et la concentration sur la paroi.

Romero et Davis [33] ont proposé un modèle théorique de la microfiltration tangentielle qui incorpore la dépendance du flux de perméat avec le temps due à la formation d'une couche de particules. Le modèle est basé sur le mécanisme hydrodynamique de diffusion « shear induced diffusion » de particules en mouvement dans la couche polarisée.

Autre type de modèles existants pouvant être décrit comme modèle d'adhérence de particules, citons comme exemple le modèle d'écoulement critique de Rautenbach et Schock [42], qui suppose que le dépôt de gel cesse quand la vitesse d'alimentation excède une certaine valeur du flux de perméat, la constante de la proportionnalité étant déterminée empiriquement pour une suspension donnée.

I.8.2. Modèle de polarisation de concentration- pression osmotique

Ces modèles considèrent le flux comme étant limité par la pression osmotique élevée survenant dans la couche de polarisation de concentration, sans formation de gel.

Le flux du solvant (eau) à travers une membrane de perméabilité constante est rapporté par Merten [43] :

$$U = A(\Delta p - \Delta \pi) \tag{I.14}$$

Avec

A perméabilité de la membrane, dépendant uniquement de la température.

Δp pression transmembranaire.

$\Delta \pi$ différence de pression osmotique à travers la membrane, ($= \pi_m - \pi_p$).

Goldsmith [5] a employé l'équation (I.8) ainsi que l'équation (I.14) dans son analyse, il a prouvé que le flux est limité par les conditions de transfert de masse en ultrafiltrant une solution macromoléculaire. Bien que basé sur des considérations de poids moléculaire, les pressions osmotiques des solutions macromoléculaires sembleraient être insignifiantes.

Brian [44] a intégré numériquement l'équation de convection-diffusion à l'état stationnaire avec le flux de perméat limité par la pression osmotique (Equation I.14). Il a incorporé les expressions de vitesses axiales et normales développées antérieurement par Berman [45] dans un écoulement newtonien. En considérant les mêmes profils de vitesse employée par Brian et en assumant un profil de concentration, Leung et Probstein [46] ont intégré l'équation de convection-diffusion au-dessus de la couche limite. Ils ont comparé leur solution intégrale avec la solution des différences finies employée par Brian et ont trouvé un bon accord.

Bowen et al. [47] ont suivi la même approche adoptée par Leung et Probstein [46] pour prévoir le flux de perméat en ultrafiltration tangentielle dans une conduite rectangulaire avec une paroi poreuse. Cependant ils se sont concentrés sur une description détaillée de la dépendance de la pression osmotique et du coefficient de diffusion avec la concentration du soluté ainsi que des paramètres physico-chimiques, pour décrire l'ultrafiltration frontale des colloïdes [6].

Vilker et al. [48] ont résolu l'équation de convection-diffusion dans le cas d'un système d'une cellule d'ultrafiltration non agitée. La théorie de perturbation a été employée pour décrire la polarisation de concentration pendant l'ultrafiltration des solutions d'albumine pour le cas d'une membrane imperméable au soluté. Ils ont prouvé que le flux diminue avec l'inverse de la racine carrée du temps.

I.8.3. Modèle de croissance de gel

La résistance du gel peut être exprimée comme suit :

$$R_g = \tilde{R}_g l \quad (I.15)$$

Avec

\tilde{R}_g la résistance spécifique du dépôt

l l'épaisseur de la couche gel

Le taux de croissance de gel est donné par la théorie de filtration frontale :

$$\frac{dl}{dt} = \frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_g - \varepsilon_0} U_p \quad (I.16)$$

Avec

ε_0 Fraction volumique en solide dans la solution d'alimentation

ε_g Fraction volumique en solide dans le gel formé

U_p Flux de perméat

t Temps

Cette loi a été établie pour décrire l'ultrafiltration dynamique frontale. La théorie suppose que la fraction volumique du solide dans la solution au dessus de la couche de gel est constante et égale à celle de la solution d'alimentation ε_0 , et que la fraction volumique du solide dans le gel formé ε_g est également constante.

L'équation (I.16) indique que l'épaisseur du gel se développera progressivement ayant pour conséquence une diminution du flux de perméat. Par conséquent le flux à l'état stationnaire en filtration frontale est si petit et peut être négligeable. Par contre dans la filtration tangentielle la situation est différente, Porter [7] et autres chercheurs ont rapporté une augmentation du flux de perméat avec l'augmentation du cisaillement tangentiel, indiquant qu'un taux élevé de cisaillement est efficace pour réduire l'épaisseur de la couche de gel. Autres chercheurs ont supposé que la couche de gel s'accumule jusqu'à ce que le

cisaillement hydrodynamique exercé par l'écoulement de la solution fait couler le gel tangentiellement le long de la surface de la membrane à un taux qui équilibre le dépôt des particules.

Afin de prendre en considération l'effet de la vitesse d'alimentation sur le dépôt des particules, un terme γ est incorporé dans l'équation (I.16), qui peut être réécrite comme suit :

$$\frac{dl}{dt} = \frac{\varepsilon_0 U_p}{\varepsilon_g - \varepsilon_0} \gamma \quad (\text{I.17})$$

Où γ est la fraction des particules transportées vers la surface de la membrane. Ce terme, diminue avec le temps jusqu'à une valeur nulle, et par conséquent l'équilibre est atteint. En définissant les forces d'action sur la particule sphérique transportée au voisinage de l'interface gel-solution, et par application du principe des moments, Stamatakis et Chi [8] ont obtenu la condition pour laquelle les particules sphériques restent immobiles et sont arrivé finalement à une expression de γ . Ils pouvaient prédire les données du flux de perméat de Murkes et Carlson [49] en filtration tangentielle. La fraction volumique de solide dans le gel et la perméabilité du gel ont été obtenues par régression. Par l'observation expérimentale directe de la déposition des particules sur la surface de gel, Makley et Sherman [50] ont défini le terme γ , en mesurant l'angle entre la trajectoire des particules et la surface du gel. Comme prévu, ils ont également remarqué la réduction de l'épaisseur de la couche de gel à grande vitesse tangentielle.

I.8.4. Modèle d'adsorption

Le modèle d'adsorption suppose que la diminution de flux est du à la restriction des pores pendant la filtration, par exemple :

$$\frac{U_1}{U_0} = \frac{(r_0 - \Delta r)^4}{r_0^4} \quad (\text{I.18})$$

Avec

- U_1 Flux de l'eau pure de la membrane colmatée
- U_0 Flux de l'eau pure de la membrane propre

- r_0 Rayon de pore de la membrane propre
 Δr Diminution de rayon de pore

L'équation (I.18) basée sur l'équation de Hagen-Poiseuille, indique que la diminution du rayon est due à l'adsorption du soluté.

Une manière alternative d'étudier l'effet d'adsorption-polarisation de concentration en ultrafiltration frontale est présentée par Gekas et al. [4]. Ils ont introduit les effets du colmatage de la membrane dus à l'adsorption du corps dissous dans l'équation générale de diffusion en utilisant des membranes planes. Ce mécanisme de colmatage, dépendant du temps, est particulièrement applicable à l'ultrafiltration des protéines. En utilisant le modèle, ces investigateurs pouvaient évaluer individuellement aussi bien que collectivement les rôles de la polarisation de concentration et de l'adsorption sur les profils du flux de perméat. Les effets de la vitesse tangentielle ont été seulement étudiés indirectement en changeant les valeurs du coefficient de transfert de masse.

Doshi [51] a développé un modèle pour l'effet de l'adsorption et de la polarisation dans une cellule non agitée. Son but était d'identifier les facteurs limitant le flux dans l'ultrafiltration des macromolécules.

Bentrcia et Drew [52] ont intégré le profil de la vitesse axiale au-dessus de la surface d'une conduite de filtration et ont constaté qu'avec les membranes fortement poreuses, la pression, la vitesse d'alimentation et l'épaisseur de la couche colmatante diminue exponentiellement le long de la conduite. C'est l'explication hydrodynamique du développement souvent observé dans le processus de microfiltration.

Chapitre II : Modélisation numérique

Dans ce chapitre, nous allons présenter, en première partie, un modèle mathématique capable de prédire le comportement de l'ultrafiltration tangentielle pour deux cas : couplage polarisation de concentration-adsorption puis couplage polarisation de concentration-formation d'une couche de gel.

En deuxième partie, nous allons appliquer le modèle développé, qui couple la polarisation de concentration et la formation d'une couche de gel, pour prédire le flux limite se produisant lors de la filtration tangentielle d'une solution à travers une membrane tubulaire.

II.1. Présentation du problème

Le processus de l'ultrafiltration tangentielle à travers une membrane tubulaire est schématisé sur la figure (II.1), où la solution d'alimentation à l'entrée de la membrane a une concentration en soluté uniforme, C_0 . De même, au temps $t = 0$, la concentration en soluté à l'intérieur du tube est uniforme.

On suppose que la membrane est parfaitement imperméable aux solutés et initialement propre, elle peut être caractérisée par une résistance hydraulique R_m . Sous l'effet d'un gradient de pression à travers une membrane poreuse, le soluté est amené à la surface de la membrane par convection et une partie du solvant est retiré du fluide. En conséquence, une polarisation de concentration est développée sur la surface de la membrane. Après un certain temps de filtration t , la concentration en soluté dans le module tubulaire est $C(t, r, z)$. Les macromolécules retenues sur la surface de la membrane sont, soit adsorbées le long de cette surface, causant un colmatage de la membrane, soit accumulées sur cette surface, formant ainsi une couche de gel. Ces différents mécanismes seront considérés dans notre modèle. Une fois que le régime stationnaire est établi, le flux de perméat atteindrait sa valeur quasi-stationnaire.

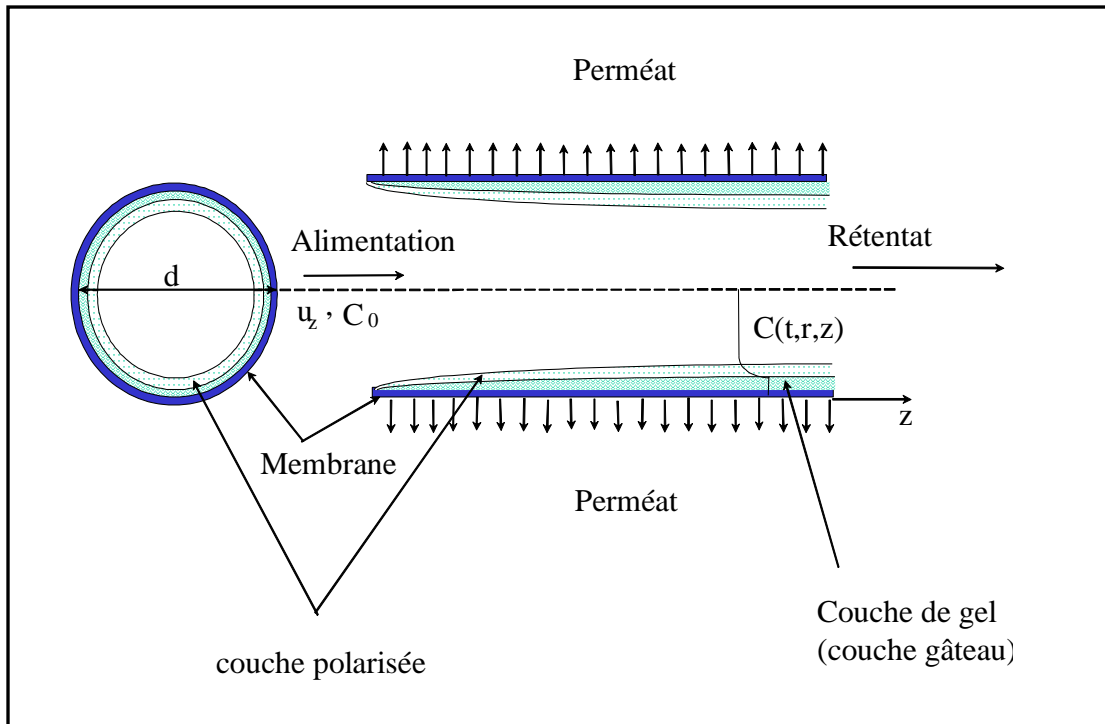


Figure II.1 : membrane tubulaire

II.2. Modèle de polarisation de concentration-adsorption

II.2.1. Equation de convection-diffusion

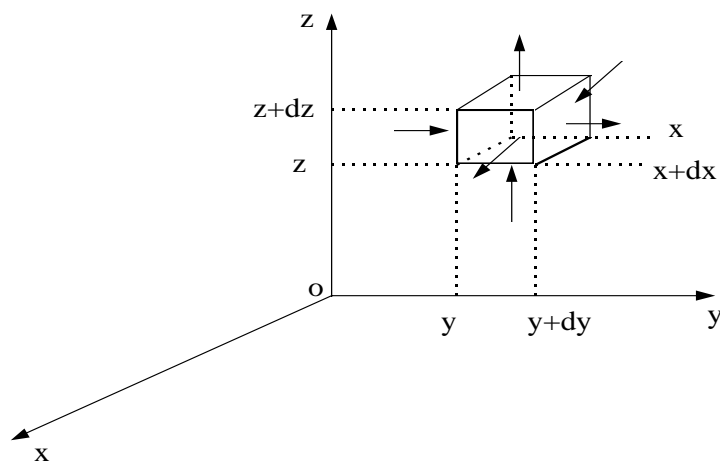


Figure II.2 : bilan de matière dans un volume élémentaire

L'équation générale de bilan de matière dans un volume élémentaire (dx,dy,dz) de la membrane est exprimée comme suit :

$$\begin{aligned}
& U_y C|_y dx dz dt + U_x C|_x dy dz dt + U_z C|_z dx dy dt - D \frac{\partial C}{\partial y} \Big|_y dx dz dt - D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_x dy dz dt - D \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_z dx dy dt = \\
& U_y C|_{y+dy} dx dz dt + U_x C|_{x+dx} dy dz dt + U_z C|_{z+dz} dx dy dt - D \frac{\partial C}{\partial y} \Big|_{y+dy} dx dz dt \\
& - D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x+dx} dy dz dt - D \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z+dz} dx dy dt + (C(t+dt) - C(t)) dx dy dz
\end{aligned} \tag{II.1}$$

En réarrangeant les termes et en divisant la dernière équation par (dx.dy.dz.dt), on obtient :

$$\begin{aligned}
& \left(D \frac{\partial C}{\partial y} \Big|_{y+dy} - D \frac{\partial C}{\partial y} \Big|_y \right) / dy + \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_{x+dx} - D \frac{\partial C}{\partial x} \Big|_x \right) / dx + \left(D \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z+dz} - D \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_z \right) / dz = \\
& \left(U_y C|_{y+dy} - U_y C|_y \right) / dy + \left(U_x C|_{x+dx} - U_x C|_x \right) / dx + \left(U_z C|_{z+dz} - U_z C|_z \right) / dz \\
& + (C(t+dt) - C(t)) / dt
\end{aligned} \tag{II.2}$$

Finalement on obtient l'équation générale en coordonnées cartésiennes :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial C}{\partial z} \right) = \frac{\partial}{\partial x} (U_x C) + \frac{\partial}{\partial y} (U_y C) + \frac{\partial}{\partial z} (U_z C) + \frac{dC}{dt} \tag{II.3}$$

Qui peut être exprimée sous forme compacte :

$$\vec{\nabla} \cdot (D \vec{\text{grad}} C) = C \text{div} \vec{U} + \vec{U} \cdot \vec{\text{grad}} C + dC/dt \tag{II.4}$$

En pratique, les propriétés du liquide et de la diffusivité, D , des solutés peuvent varier avec la concentration. Cependant, Trettin et Doshi [39] ont prouvé qu'en utilisant une diffusivité constante et des propriétés constantes du liquide dans la méthode intégrale, l'erreur est moins de 3% entre la prévision théorique et les données expérimentales pour ASB. Par conséquent, l'utilisation d'une diffusivité constante ne présentera pas une erreur significative dans l'analyse.

Les différents termes de l'équation (II.4) peuvent être exprimés en coordonnées cylindriques par les expressions suivantes :

$$\nabla^2 C = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (\text{II.5})$$

$$\text{div } \vec{U} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r U_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial U_\varphi}{\partial \varphi} + \frac{\partial U_z}{\partial z} \quad (\text{II.6})$$

$$\text{grad } C = \frac{\partial C}{\partial r} \vec{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial \varphi} \vec{e}_\varphi + \frac{\partial C}{\partial z} \vec{e}_z \quad (\text{II.7})$$

$$\vec{U} = U_r \vec{e}_r + U_\varphi \vec{e}_\varphi + U_z \vec{e}_z \quad (\text{II.8})$$

On suppose que la concentration en soluté est constante le long de la circonférence et qu'il n'y a aucune rotation du fluide à l'intérieur de la membrane.

Le terme représentant la diffusion axiale, $D \partial^2 C / \partial z^2$, est généralement beaucoup plus petit que les autres termes et peut donc être négligé sans présenter d'erreur significative. En prenant en compte ces considérations, l'équation de convection-diffusion en coordonnées cylindriques peut être simplifiée comme suit :

$$\frac{D}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) = U_r \frac{\partial C}{\partial r} + U_z \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{dC}{dt} \quad (\text{II.9})$$

Avec U_r Vitesse radiale
 U_z Vitesse axiale

Il faut noter qu'il existe une différence entre la densité du flux du perméat, la densité du fluide d'alimentation et celle de la solution sur la surface de la membrane. La différence est, cependant, très petite et pour des raisons pratiques, elle peut être négligée. Ainsi la vitesse radiale peut être considérée égale au flux de perméat.

Il est possible de réécrire l'équation (II.9) sous la forme adimensionnelle, en définissant les variables adimensionnelles suivantes :

$$\Phi = \frac{z}{L}$$

$$\theta = \frac{t}{d/(2U_c)}$$

$$\eta = \frac{r}{d/2}$$

L'équation (II.9) devient alors:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial \eta^2} + \left(\frac{1}{\eta} - \beta \right) \frac{\partial C}{\partial \eta} = \gamma \frac{\partial C}{\partial \Phi} + \psi \frac{dC}{d\theta} \quad (\text{II.10})$$

Avec

$$\beta = \frac{U_p d}{2D} = \frac{1}{2} \text{Re.Sc}$$

$$\gamma = \frac{U_z d^2}{4DL} = \frac{1}{4} \left(\text{Re.Sc} \cdot \frac{d}{L} \right)$$

$$\psi = \frac{U_c d}{2D}$$

Cette équation peut être résolue numériquement en définissant les conditions aux limites suivantes :

$$\begin{aligned}
\theta = 0, C(\theta, \eta, \Phi) = C_0 & \quad (\text{à } t = 0) \\
\Phi = 0, C(\theta, \eta, \Phi) = C_0 & \quad (\text{à } z = 0, \text{ à l'entrée de la membrane}) \\
\eta = 0, C(\theta, \eta, \Phi) = C_0 & \quad (\text{sur l'axe de la membrane}) \\
\eta = 1, \partial C / \partial \eta = \beta C & \quad (\text{à la surface de la membrane})
\end{aligned}$$

La présence de la polarisation de concentration près de la surface de la membrane aurait comme conséquence le développement de la pression osmotique dans la couche polarisée. L'importance de la pression osmotique dépendrait du poids moléculaire du soluté. Généralement en ultrafiltration de macromolécules, la pression osmotique est habituellement assez petite et peut être négligée [7,46].

II.2.2 Colmatage de la membrane

La plupart des membranes se colmatent au cours de la filtration. Une accumulation de matière peut se faire à la surface d'une membrane, les particules peuvent bloquer ses pores, et dans le cas d'une membrane ayant des pores suffisamment grands par rapport aux substances présentes dans la solution à filtrer, il peut y avoir une adsorption et / ou dépôt de substances colmatantes sur la paroi des pores. Les différents processus suivront une certaine forme de comportement cinétique, ce qui rend le colmatage un phénomène plutôt complexe. Il dépend d'un certain nombre de facteurs tels que la concentration des solutés, la température, le pH, la concentration ionique et les interactions spécifiques telles que la liaison d'hydrogène et les interactions dipôle-dipôle [53]. Ce travail considère seulement le colmatage de la membrane dû à l'adsorption des molécules de soluté sur la surface de la membrane. Cette approche de présentation du colmatage peut représenter une situation simplifiée par rapport à ce qui se produit vraiment dans la pratique, mais l'information utile peut encore être obtenue à partir de l'analyse. La présence des molécules adsorbées sur la membrane offre une résistance supplémentaire, R_{ads} . Ces résistances (R_{ads} , R_m) agissent en série, la variation du flux de perméat U_p en fonction de Δp peut être exprimée comme suit :

$$U_p = \frac{\Delta p}{R_m + R_{ads}} \quad (\text{II.11})$$

Le processus d'adsorption suit une certaine forme de comportement cinétique et le modèle proposé par Aimar et al. [54] a été appliqué :

$$R_{\text{ads}} = R_{\text{eq}} (1 - \exp(-nC_m^x t)) \quad (\text{II.12})$$

Avec

C_m : Concentration sur la surface de la membrane

R_{eq} : Résistance d'adsorption à l'équilibre

n, x : Paramètres cinétiques d'adsorption.

En forme adimensionnelle, l'équation (II.12) devient:

$$R_{\text{ads}} / R_{\text{eq}} = 1 - \exp\left(\frac{-nC_m^x d}{2U_e} \theta\right) \quad (\text{II.13})$$

II.3. Modèle de polarisation de concentration-couche de gel

Dans ce modèle, l'effet de la formation de couche de gel au lieu de l'adsorption du soluté sur la surface de la membrane est considéré. Des équations pour le développement de la polarisation de concentration similaires aux équations décrites dans la section II.2.1 sont encore applicables dans ce modèle. En plus de ce phénomène, la croissance d'une couche de gel sera également incluse.

II.3.1. Taux de formation de la couche de gel

La présence d'une couche de gel sur la surface de la membrane offre une résistance additionnelle à l'écoulement de perméat. En se basant sur l'hypothèse des résistances en série, résistance de gel R_g et résistance de la membrane R_m , le flux de perméat résultant peut être exprimé comme suit :

$$U_p = \frac{\Delta p}{R_m + \tilde{R}_g l} \quad (\text{II.14})$$

La résistance hydraulique de la membrane est directement liée au flux de l'eau, U_e , par l'expression :

$$U_e = \frac{\Delta p}{R_m} \quad (\text{II.15})$$

Le taux de formation de gel est donné par la théorie de filtration frontale :

$$\frac{dl}{dt} = \frac{\varepsilon_0 U_p}{\varepsilon_g - \varepsilon_0} \quad (\text{II.16})$$

Avec l épaisseur du gel
 t temps

Dans l'équation ci-dessus, ε_g représente la fraction volumique des particules solides dans la couche de gel, ε_0 est la fraction volumique en solide de la solution d'alimentation et U_p est le flux de perméat instantané. Cette loi a été établie pour décrire l'ultrafiltration frontale. La théorie suppose que la fraction volumique en solide de la solution au dessus de la couche du gel est constante et égal à la fraction volumique de la solution d'alimentation, et que ε_g est également constante.

Afin d'expliquer l'effet de la vitesse d'alimentation sur le dépôt des particules sur la couche de gel, le terme γ , appelé fonction de probabilité, doit être incorporé dans l'équation (II.16), qui peut être écrite comme suit :

$$\frac{dl}{dt} = \frac{\varepsilon_0 U_p}{\varepsilon_g - \varepsilon_0} \gamma \quad (\text{II.17})$$

Où γ est la fraction des particules transportées sur la surface de membrane qui ont réalisé le dépôt. Cette fonction, γ , diminue avec le temps jusqu'à ce qu'à une valeur nulle et par conséquent le régime permanent est atteint.

D'autre part, la formation d'une couche de gel sur la surface de la membrane en ultrafiltration tangentielle dépend du taux de dépôt de particules et du taux de re-entraînement de particules dans la solution. En supposant que le gel formé est incompressible avec une fraction volumique en solide constante, et qu'aucune particule n'est présente dans le perméat, le taux net de formation de gel peut être aussi exprimé comme suit :

$$\frac{dl}{dt} = R_{\text{dep}} - R_{\text{ent}} \quad (\text{II.18})$$

R_{dep} , représente le taux de dépôt de particules, qui peut être obtenu par le bilan de matière en filtration frontale.

R_{ent} , représente le taux de re-entraînement de particules qui dépend de la vitesse axiale comme indiqué par beaucoup d'observations expérimentales [8].

$$R_{\text{dep}} = \frac{U_p \bar{\varepsilon}}{\varepsilon_g - \bar{\varepsilon}} \quad (\text{II.19})$$

$$R_{\text{ent}} = A f(\bar{\varepsilon}) f(U_z) f(U_e) \quad (\text{II.20})$$

Avec

A une constante dépendant de la soluté et du type de la membrane.

Aux régimes stationnaires le taux de dépôt des particules est égal au taux de ré-entraînement, $R_{\text{dep}} = R_{\text{ent}}$, ainsi le flux de perméat peut être écrit :

$$U_{p,\text{st}} = A \frac{\varepsilon_g - \bar{\varepsilon}_{\text{st}}}{\bar{\varepsilon}_{\text{st}}} f(\bar{\varepsilon}) f(U_z) f(U_e) \quad (\text{II.21})$$

A partir des observations expérimentales, Sulaiman el al. [3] ont constaté que le flux de perméat en régime stationnaire $U_{p,\text{st}}$ varie linéairement avec $\sqrt{U_z}$ et que $f(\bar{\varepsilon}) = \bar{\varepsilon}$.

$$U_{p,st} = A \left(\varepsilon_g - \varepsilon_{st}^- \right) \sqrt{U_z} f(U_e) \quad (\text{II.22})$$

Sulaiman et al.[3] ont proposé une expression de la fonction $f(U_e)$:

$$f(U_e) = \sqrt{U_e}$$

Ils ont ainsi exprimé l'expression de flux de perméat comme suit :

$$U_{p,st} = A \left(\varepsilon_g - \varepsilon_{st}^- \right) \sqrt{U_z U_e} \quad (\text{II.23})$$

Où U_e est le flux de perméat de l'eau distillée.

De l'équation (II.23), on observe que le flux de perméat en régime stationnaire $U_{p,st}$ varie linéairement avec $\sqrt{\Delta p}$. La forme de la fonction $f(U_e)$ a été obtenue par observation expérimentale à des faibles PTM. Cependant, pour des fortes PTM, en utilisant la forme de la fonction $f(U_e)$ citée si dessus, l'équation (II.23) prédit des valeurs de flux de perméat plus élevées que celles de flux mesuré.

Afin d'augmenter l'exactitude de la prédiction de flux de perméat pendant l'ultrafiltration des solutions macromoléculaires, un certain nombre de formes de la fonction $f(U_e)$ autres que celle proposée par Sulaiman et al. ont été employées. La seule forme qui peut décrire correctement le comportement de $U_{p,st}$ aux faibles et fortes PTM est :

$$f(U_e) = \sqrt{\frac{U_e}{m + nU_e}} \quad (\text{II.24})$$

Où n et m sont des constantes à déterminer expérimentalement.

En remplaçant la fonction $f(U_e)$ dans l'équation (II.22), on obtient :

$$U_{p,st} = A(\varepsilon_g - \bar{\varepsilon}_{st}) \sqrt{U_z} \sqrt{\frac{U_e}{m + nU_e}} \quad (\text{II.25})$$

Le taux de formation de gel sur la membrane peut être exprimé, en combinant les équations (II.18), (II.19) et (II.20), par :

$$\frac{dl}{dt} = \frac{U_p \bar{\varepsilon}}{\varepsilon_g - \bar{\varepsilon}} \left(1 - A(\varepsilon_g - \bar{\varepsilon}) \frac{\sqrt{U_z}}{U_p} f(U_e) \right) \quad (\text{II.26})$$

En remplaçant $f(U_e)$ par son expression dans l'équation (II.26), on obtient :

$$\frac{dl}{dt} = \frac{U_p \bar{\varepsilon}}{\varepsilon_g - \bar{\varepsilon}} \left(1 - A(\varepsilon_g - \bar{\varepsilon}) \frac{\sqrt{U_z} \sqrt{\frac{U_e}{m + nU_e}}}{U_p} \right) \quad (\text{II.27})$$

En définissant une variable adimensionnelle $\zeta = \frac{1}{d/2}$ et en substituant R_m donnée par l'équation (II.15) dans l'équation (II.14), les équations (II.14) et (II.27) peuvent être écrites, sous forme adimensionnelle, comme suit :

$$\frac{U_p}{U_e} = \frac{1}{1 + \frac{\tilde{R}_g d U_e \zeta}{2\Delta p}} \quad (\text{II.28})$$

$$\frac{d\zeta}{d\theta} = \frac{\bar{\varepsilon}}{\varepsilon_g - \bar{\varepsilon}} \frac{U_p}{U_e} \left(1 - A(\varepsilon_g - \bar{\varepsilon}) \frac{\sqrt{U_z} \sqrt{\frac{U_e}{m + nU_e}}}{U_p} \right) \quad (\text{II.29})$$

La fraction volumique en solide ε peut être exprimée en fonction de la concentration C par la relation suivante [3]:

$$\varepsilon = \frac{0.01R_d C}{1 + 0.01C(R_d - 1)} \quad (\text{II.30})$$

Où R_d est le rapport de la densité de soluté à celle du solvant.

Dans ce travail, la fraction volumique en solide dans la couche de gel ε_g est supposée être constante et indépendante des conditions de fonctionnement. Sa valeur, aussi bien que celle de $\bar{\varepsilon}$ (la fraction volumique moyenne en solide dans la couche polarisée) ont été obtenues en substituant les valeurs appropriées de la concentration de gel C_g , et la concentration moyenne de soluté dans la couche polarisée \bar{C} respectivement dans l'équation (II.30). C_g peut être obtenu à partir de l'intersection de courbe représentant le flux de perméat en régime permanent $U_{p,st}$, en fonction de $\ln(C_0)$ tandis que \bar{C} est calculé numériquement en utilisant l'équation (II.10).

II.4. Méthode numérique

Dans le domaine de l'analyse numérique, on peut être amené à rechercher la solution d'une équation aux dérivées partielles. Parmi les méthodes de résolution couramment pratiquées, la méthode des différences finies est la plus facile d'accès, puisqu'elle repose sur deux notions : la discrétisation des opérateurs de dérivation/différentiation d'une part, et la convergence du schéma numérique ainsi obtenu d'autre part.

Dans le présent travail, on a choisi la méthode des différences finies pour discrétiser les différents termes de l'équation (II.10).

II.4.1. Discrétisation de l'équation de convection-diffusion

Les termes de l'équation (II.10) sont discrétisés en appliquant les schémas suivants :

$$\left. \frac{\partial C}{\partial \eta} \right|_{i,j}^n = \frac{C_{i,j}^n - C_{i-1,j}^n}{\Delta \eta} \quad (\text{II.31})$$

$$\left. \frac{\partial^2 C}{\partial \eta^2} \right|_{i,j}^n = \frac{(C_{i+1,j}^{n+1} - 2C_{i,j}^{n+1} + C_{i-1,j}^{n+1}) + (C_{i+1,j}^n - 2C_{i,j}^n + C_{i-1,j}^n)}{2(\Delta \eta)^2} \quad (\text{II.32})$$

$$\left. \frac{\partial C}{\partial \theta} \right|_{j,l}^n = \frac{C_{i,j}^{n+1} - C_{i,j}^n}{\Delta \theta} \quad (\text{II.33})$$

$$\left. \frac{\partial C}{\partial \Phi} \right|_{j,l}^n = \frac{C_{i,j}^n - C_{i,j-1}^n}{\Delta \Phi} \quad (\text{II.34})$$

En substituant l'ensemble des termes (II.31)-(II.34) dans l'équation (II.10), on obtient:

$$C_{i+1,j}^{n+1} + AC_{i,j}^{n+1} + C_{i-1,j}^{n+1} = BC_{i-1,j}^n + EC_{i,j}^n - C_{i+1,j}^n + K(C_{i,j}^n - C_{i,j-1}^n) \quad (\text{II.35})$$

Avec:

$$A = -2 \left(1 + \frac{(\Delta \eta)^2}{\Delta \theta} \psi \right)$$

$$B = - \left(1 - 2\Delta \eta \left(\frac{1}{\eta_i} - \beta^n \right) \right)$$

$$E = 2 \left(1 - \Delta \eta \left(\frac{1}{\eta_i} - \beta^n \right) - \frac{\psi \Delta \eta^2}{\Delta \theta} \right)$$

$$K = \frac{2(\Delta\eta)^2 \gamma}{\Delta\Phi}$$

pour $i = 1$

$$C_{2,j}^{n+1} + AC_{1,j}^{n+1} = (B+1)C_{0,j}^n + EC_{1,j}^n - C_{2,l} + K(C_{1,j}^n - C_{1,j-1}^n) \quad (\text{II.36})$$

pour $i = 2$ à $N-1$

$$C_{i+1,j}^{n+1} + AC_{i,j}^{n+1} + C_{i-1,j}^{n+1} = BC_{i-1,j}^n + EC_{i,j}^n - C_{i+1,j}^n + K(C_{i,j}^n - C_{i,j-1}^n) \quad (\text{II.37})$$

pour $i = N$

$$AC_{N,j}^{n+1} + C_{N-1,j}^{n+1} = BC_{N-1,j}^n + EC_{N,j}^n - 2C_{N+1,l}^n + K(C_{N,j}^n - C_{N,j-1}^n) \quad (\text{II.38})$$

Les équations (II.36), (II.37) et (II.38) forment un système d'équations à matrice tridiagonale, qui peut être résolu, en incorporant les conditions aux limites, directement par l'algorithme de TDMA (Tridiagonal Matrix Algorithm).

La discrétisation des conditions aux limites est donnée par :

$$\text{Au temps } n = 0 : C_{i,j}^0 = C_0$$

$$\text{A l'entrée de la membrane } j = 1 : C_{i,1}^n = C_0$$

$$\text{Sur l'axe de la membrane } i = 1 : C_{1,j}^n = C_0$$

$$\text{A la surface de la membrane } i = N : C_{N+1,j}^n = C_{N,j}^n (1 + \Delta\eta\beta^n)$$

$$\text{Avec } \beta^n = \frac{U_p^n d}{2D}$$

$C_{i,j}^n$: indique la concentration au temps (n), à une position radiale (i) et une position axiale (j)

$$\eta = \eta_{\text{init}} + i\Delta\eta$$

$$\theta = \theta_{\text{init}} + n\Delta\theta$$

$$\Phi = \Phi_{\text{init}} + j\Delta\Phi$$

- Discrétisation de l'équation (II.29)

$$\frac{\zeta^{n+1} - \zeta^n}{\Delta\theta} = \frac{\bar{\varepsilon}^n}{\varepsilon_g - \bar{\varepsilon}^n} \frac{U_p^n}{U_e} \left(1 - A(\varepsilon_g - \bar{\varepsilon}^n) \frac{\sqrt{U_z} \sqrt{\frac{U_e}{m + nU_e}}}{U_p^n} \right)$$

II.4.2. Procédure de calcul

La détermination du flux de perméat instantané est obtenue en suivant les étapes suivantes :

1. Détermination de la résistance spécifique du gel \tilde{R}_g : elle doit être déterminée expérimentalement, voir partie résultats.
2. Détermination de flux de perméat instantané : pour déterminer les valeurs de flux de perméat à chaque instant t, nous avons suivi ces étapes :
 - a- Résolution numérique de l'équation (II.10) par la méthode des différences finies, des schémas explicite et implicite ont été utilisés dans la discrétisation, ce qui nous a permis de déterminer les valeurs de la concentration C_{ij} .
 - b- En remplaçant les valeurs de la concentration C_{ij} obtenues à l'étape (a) dans l'équation (II.30), on obtient les valeurs de la fraction volumique en solide ε_{ij} en chaque point dans la couche polarisée, ce qui nous permet de calculer la valeur moyenne $\bar{\varepsilon}$.
 - c- En discrétisant l'équation (II.29) par la méthode des différences finies, en employant un schéma explicite, on obtient la longueur adimensionnelle instantanée de la couche de gel ζ
 - d- La valeur de flux de perméat instantané U_p peut être ainsi obtenue, en remplaçant la valeur de ζ obtenue à l'étape (c) dans l'équation (II.28)

II.5. Modèle de flux limite

Lorsqu'une solution contenant des macromolécules est forcée de traverser une membrane, le flux de perméat augmente linéairement aux faibles pressions transmembranaires; cependant, à mesure que la pression augmente le flux devient indépendant de la pression transmembranaire [55,56,57]. Ce phénomène s'appelle limitation du flux, car le flux limite est le flux maximum que peut atteindre lors d'une filtration dans les conditions de fonctionnement.

La prédiction du flux limite est très importante pour le design et la conception d'unité d'ultrafiltration. Parmi les modèles qui ont été développés pour étudier le phénomène limite, le plus utilisé généralement est le modèle de polarisation de gel [7]. Ce modèle suppose qu'aux fortes pressions transmembranaires, la concentration de soluté à la surface de la membrane atteint la valeur maximale, ce qui indique qu'une couche de gel est formé sur la surface de la membrane, ce qui contribue à une résistance additionnelle à l'écoulement de perméat.

En régime stationnaire l'équation générale de convection diffusion est donnée par la relation :

$$\frac{D}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) = U_r \frac{\partial C}{\partial r} + U_z \frac{\partial C}{\partial z}$$

(II.39)

La vitesse radiale est donnée par :

$$U_r = -U_{plim}$$

(II.40)

Où U_{plim} est le flux limite de perméat.

En forme adimensionnelle l'équation (II.28) s'écrit :

$$\frac{\partial^2 C}{\partial \eta^2} + \left(\frac{1}{\eta} - \beta \right) \frac{\partial C}{\partial \eta} = \gamma \frac{\partial C}{\partial \phi} \quad (\text{II.41})$$

En régime stationnaire les coefficients β et γ sont donnés par :

$$\beta = \frac{-U_{p\text{lim}} d}{2D}$$

$$\gamma = \frac{U_z d^2}{4DL}$$

L'équation (II.41) peut être résolue numériquement en utilisant les conditions aux limites suivantes :

$$\begin{aligned} \phi = 0 & \quad C(\eta, 0) = C_0 \\ \eta = \delta_{gp} & \quad C = C_0 \\ \eta = \delta_g & \quad \frac{\partial C}{\partial \eta} + \beta C_g = 0 \end{aligned}$$

Avec :

δ_g : l'épaisseur de la couche de gel.

δ_{gp} : l'épaisseur totale (couche polarisée+couche de gel).

A partir de l'équation (II.25), le flux limite peut être exprimé comme suit :

$$U_{p\text{lim}} = A' (\varepsilon_g - \bar{\varepsilon}_{st}) \sqrt{U_z} \quad (\text{II.42})$$

Avec :

$$A' = \frac{A}{\sqrt{n}}$$

$\bar{\varepsilon}_{st}$: la valeur moyenne de la fraction volumique en solide dans la couche polarisée, en régime stationnaire.

II.5.1. Procédure de calcul

La méthode des différences finies, schéma implicite, a été utilisée pour la discrétisation de l'équation (II.41). On a obtenu un système d'équations à matrice tridiagonale, qui peut être résolu, en incorporant les conditions aux limites, directement par l'algorithme TDMA (Tridiagonal Matrix Algorithm).

L'algorithme de calcul de U_{plim} se résume aux étapes suivantes :

- a- Proposition d'une valeur initiale de U_{plim} , $U_{plim} = 0$
- b- Résolution du système d'équations discrétisées de l'équation (II.41) utilisant l'algorithme TDMA.
- c- Calcul de ε_{ij} utilisant l'équation (II.30)
- d- Calcul de la valeur moyenne de la fraction volumique en solide dans la couche polarisée :

$$\bar{\varepsilon}_{st} = \left(\sum_{i=0}^n \sum_{j=0}^m \varepsilon_{ij} \right) / (n.m),$$
 où n et m sont les nombres de nœuds dans les directions radiale et axiale respectivement.

- e- Calcul de la nouvelle valeur de U_{lim} utilisant l'équation (II.42)

- f- Test de convergence $\left| \frac{u_{plim,nouv} - u_{plim,préc}}{u_{plim,préc}} \right| < \text{epsilon}$, si le test est non satisfait : retour à l'étape (b), en utilisant la nouvelle valeur de U_{plim} .

Chapitre III : Résultat et discussion

Le premier volet dans ce chapitre est consacré à la présentation des valeurs de simulation obtenues par le modèle présenté au chapitre (II) pour les deux cas : cas de colmatage par adsorption et le cas de la présence d'une couche de gel.

Le deuxième volet est consacré à la comparaison des résultats numériques de flux limites obtenues avec celles observées.

III.1. Modèle d'adsorption

Parmi les facteurs qui causent une diminution du flux de perméat pendant l'ultrafiltration, le colmatage de la membrane par adsorption du soluté sur la surface de la membrane ainsi que la polarisation de concentration. L'effet de l'adsorption a été considéré dans cette partie. Le modèle exige un certain nombre de paramètres incluant la résistance hydraulique de la membrane R_m et la résistance due au processus d'adsorption. Ces paramètres ont été estimés en utilisant les données expérimentales de la variation du flux de perméat avec le temps comme rapporté par Nakao et al. [37].

III.1.1. Estimation des paramètres d'adsorption

Nakao et al. [37] ont étudié l'ultrafiltration des solutions de PVA 224 (polyvinylalcool, degré de polymérisation = 2400, poids moléculaire moyen = 100000 Da), à l'aide de deux membranes tubulaires différentes d'acétate de cellulose, T2/A et T4/A, de diamètre intérieur de 0.0125 m. La concentration d'alimentation varie de 0.005 à 1 % (poids). La diffusivité mesurée de PVA 224 à la température expérimentale de 25°C est indépendante de la concentration, elle a été estimée à $1.8 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. La viscosité cinématique varie de manière significative en fonction de la concentration. Ainsi pour une solution de concentration de 1% (poids), la valeur de la viscosité cinématique est de $2.4 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$.

L'effet de la pression osmotique a été négligé puisque des solutions polymériques ont été employées dans l'expérience [7, 53, 37]. A partir des données expérimentales de Nakao et al. [37], la résistance hydraulique (R_m) de chaque membrane a été calculée à partir du flux de

perméat de l'eau distillée et a été estimée à 1.25×10^6 bar.s/m pour T2/A et 0.87×10^6 bar.s/m pour T4/A.

A partir des données expérimentales du flux de perméat en fonction du temps, les variations de la résistance totale et de la résistance due à l'adsorption R_{ads} ont été déduites. En utilisant l'équation (II.12), les valeurs de R_{eq} ont été estimées au temps infini et se sont avérées fortement dépendantes de la vitesse axiale. Pour une vitesse de 0.95 m/s, R_{eq} est égale à 5.7×10^5 bar.s/m pour T2/A et 8×10^5 bar.s/m pour T4/A (Figure III.1).

En utilisant les données du flux de perméat correspondants aux valeurs de R_{ads} montrées sur la figure (III.1), le profil instantané de la concentration le long de la direction radiale de la membrane est obtenu en utilisant l'équation (II.10), ce qui permet d'obtenir la valeur de la concentration à la surface en fonction du temps. Connaissant C_m et R_{ads} en fonction du temps, la méthode de la régression linéaire des moindres carrés a été appliquée à l'équation (II.12) pour l'estimation des paramètres n et x qui sont de 0.0473 et 1.7495 pour les deux membranes. Ces deux paramètres ne dépendent pas de la vitesse axiale.

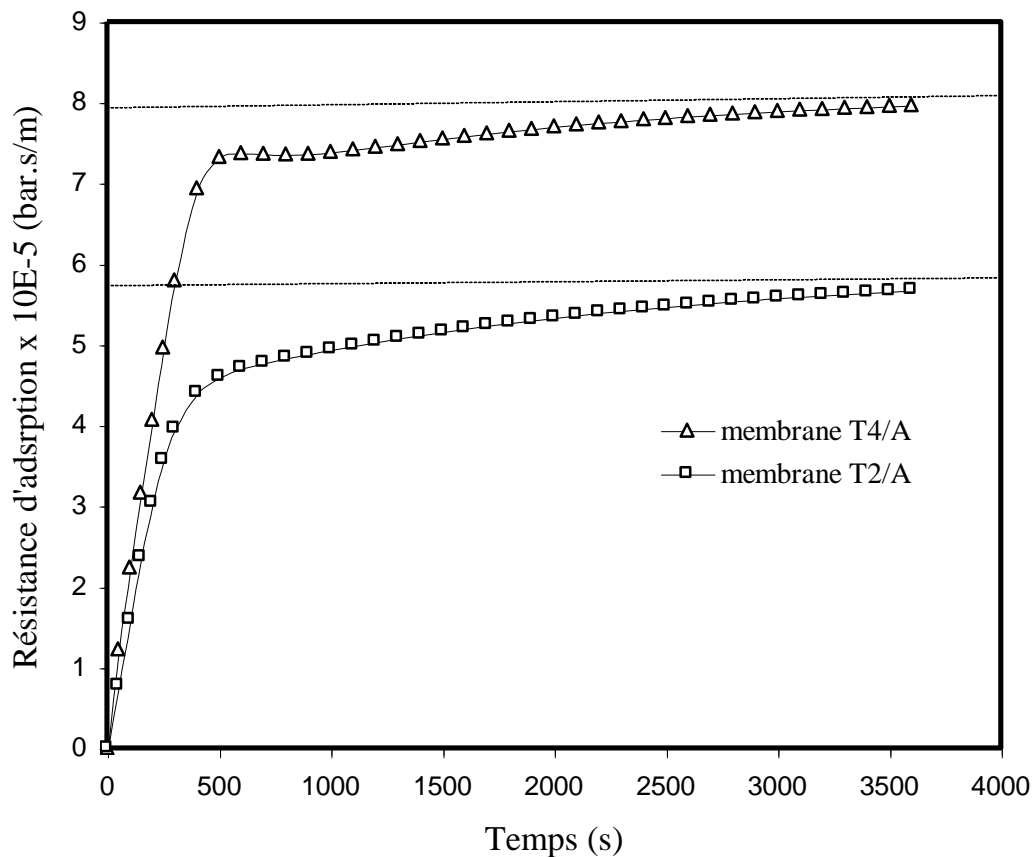


Figure III.1 : Résistance d'adsorption (R_{ads}) en fonction du temps pour les deux membranes à 0.95 m/s

III.1.2. Simulation

Dans ce travail seules les valeurs estimées de n et de x , qui représentent les paramètres cinétiques pour le processus d'adsorption, ont été employées pour des solutions de concentration d'alimentation de 0.085% (poids). Cependant et pour objectif de simulation, d'autres valeurs de R_m et R_{eq} ont été également utilisées.

L'effet de la vitesse d'alimentation axiale sur le flux de perméat correspondant à une pression transmembranaire PTM de 10 bar est montré sur la figure (III.2). Comme prévu et pour chaque valeur de la vitesse d'alimentation, le flux de perméat décroît avec le temps de fonctionnement jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur constante.

Sous l'effet d'un cisaillement plus élevé de la couche polarisée (aux vitesses d'alimentation élevées), des valeurs plus élevées du flux de perméat à l'état stationnaire ont été obtenues. Cette conclusion est soutenue par le graphe présentant la concentration à l'état stationnaire dans la couche polarisée en fonction du rayon adimensionnel pour différentes vitesses axiales comme montré sur la figure (III.3).

Dans ce travail, l'épaisseur de la couche polarisée est considérée à partir de la surface interne de la membrane en direction radiale, où le profil de concentration chute jusqu'à une position où la valeur de la concentration est égale à C_0 . A mesure que la vitesse axiale augmente, l'épaisseur de la couche polarisée sur la surface de membrane diminue.

En augmentant la vitesse axiale de 0.35 m/s à 0.95 m/s, on a remarqué une réduction d'environ 50% de l'épaisseur de la couche polarisée et une réduction substantielle de la concentration du soluté sur la surface de la membrane. Par suite de ces changements, il y a une réduction globale de l'effet de polarisation ayant pour conséquence un flux de perméat plus élevé. La vitesse axiale affecte également le taux d'adsorption. Comme indiqué précédemment, la valeur de R_{eq} dépend de la vitesse. Cette observation peut être liée au temps de séjour moyen du soluté dans le système, où un temps assez long d'exposition à la membrane donnerait une plus grande probabilité pour que les molécules soient adsorbées. La

valeur de R_{eq} correspondante aux vitesses axiales : 0.35, 0.55 et 0.95 m/s, a été utilisée dans les études de la simulation présentée dans les figures (III.2) et (III.3).

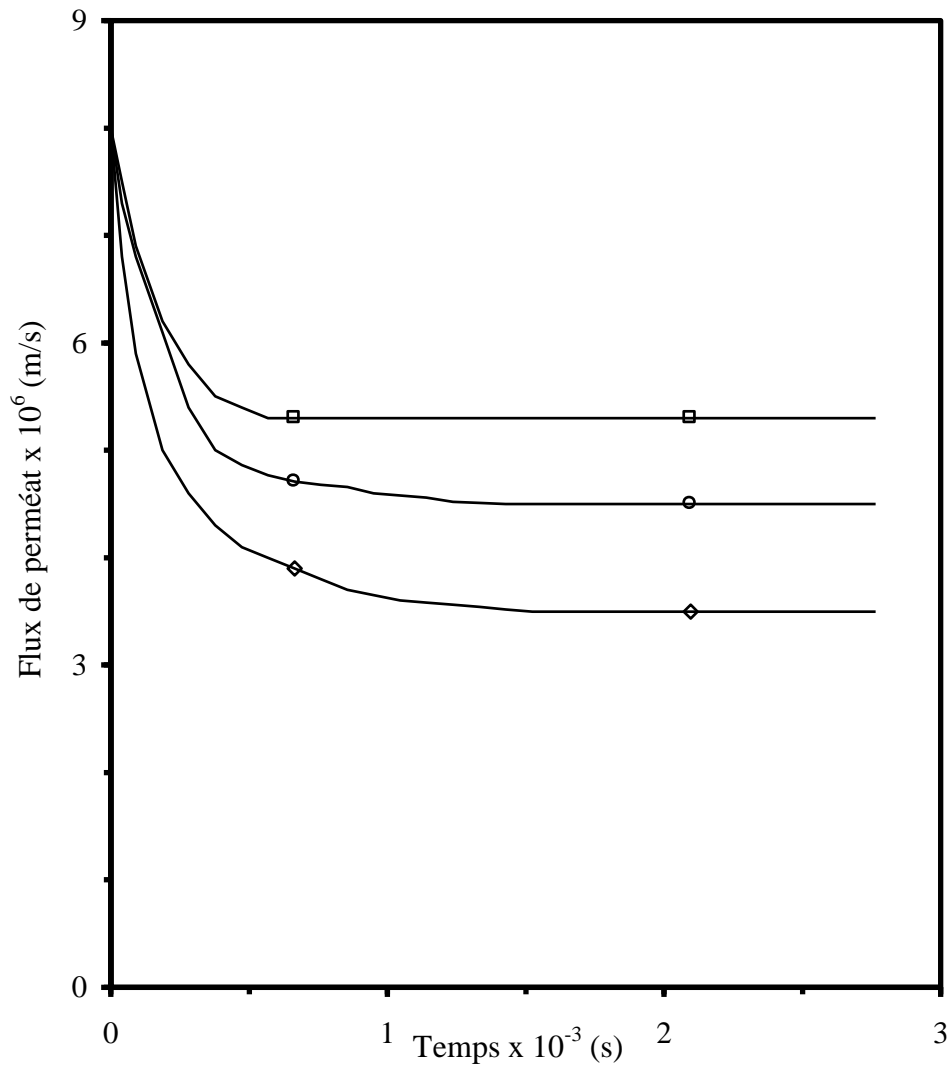


Figure III.2 : Effet de la vitesse axiale sur le flux de perméat à PTM = 10 bar, $R_m = 1.25 \times 10^6$ bar s/m; \square : $U_z = 0.95$ m/s, $R_{eq} = 8 \times 10^5$ bar s/m; \circ : $U_z = 0.55$ m/s, $R_{eq} = 9.7 \times 10^5$ bar s/m ; \triangle : $U_z = 0.35$ m/s, $R_{eq} = 16.1 \times 10^5$ bar s/m.

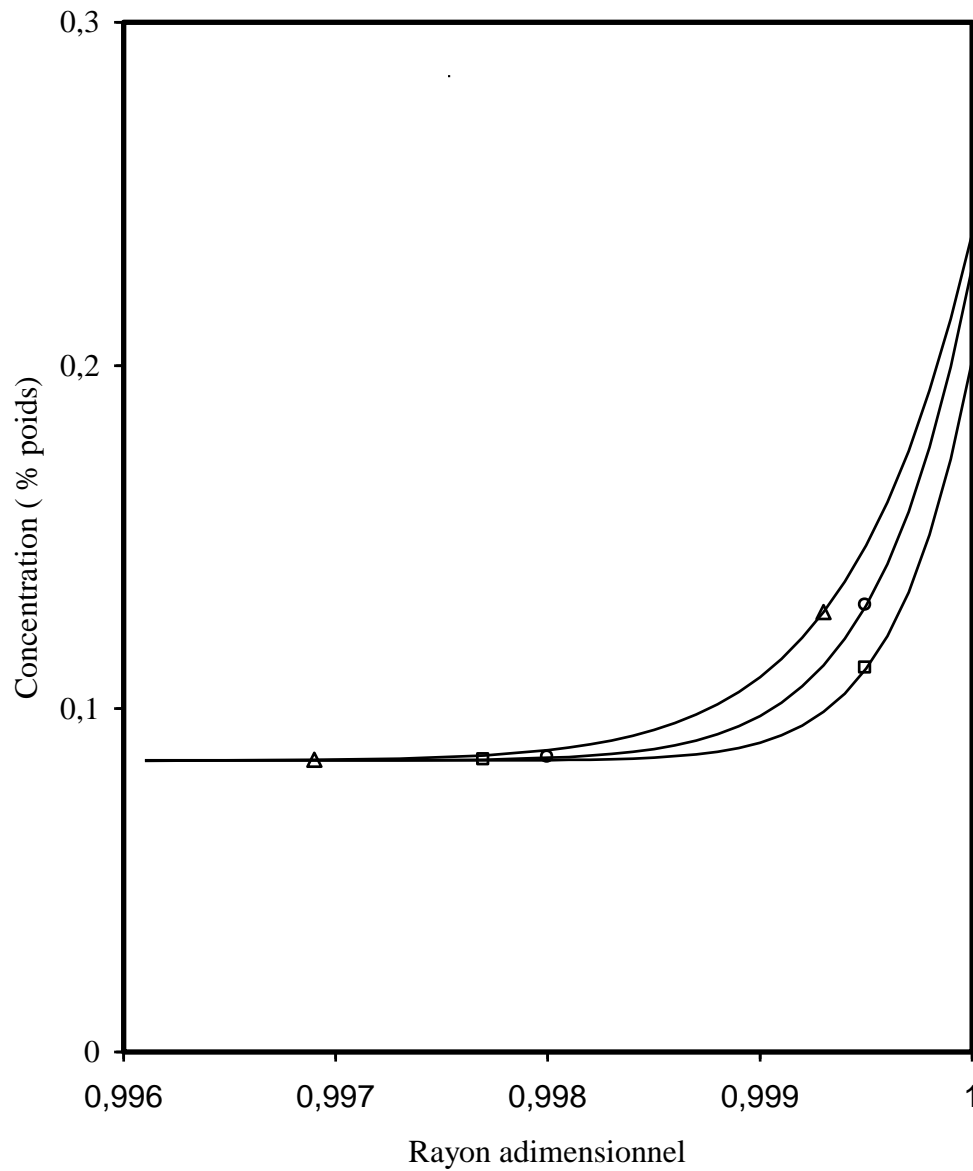


Figure III.3 : Profils de concentration le long de la position radiale de la membrane à une position axiale de $0.5 \cdot L$, $PTM = 10\text{bar}$, $R_m = 1.25 \times 10^6 \text{ bar.s/m}$; \square : $U_z = 0.95 \text{ m/s}$; \circ : $U_z = 0.55 \text{ m/s}$; Δ : $U_z = 0.35 \text{ m/s}$.

Les résultats obtenus par simulation du développement de la concentration de particules sur la surface de la membrane, pour différentes vitesses axiales, résistances hydrauliques et d'adsorption, sont montrés dans les figures (III.4) et (III.5). Sur les mêmes figures les profils de concentration sont schématisés en présence et en absence d'adsorption ($R_{ads} \neq 0$ et $R_{ads} = 0$). Sous l'effet de la polarisation, la concentration à la surface augmente rapidement dans les premières secondes. Dans le cas d'absence d'adsorption la concentration à la surface reste constante.

Ces valeurs stationnaires dépendent de la vitesse axiale et de la résistance de la membrane R_m . Selon la figure (III.4), l'augmentation de la vitesse axiale réduit la concentration à la surface, et par conséquent, une réduction de la polarisation. On observe également un effet semblable en réduisant les valeurs de R_m (comparez les données présentées par les points \circ sur les figures (III.4) et les points \square sur la figure (III.5) pour une vitesse axiale de 0.95 m/s). L'incorporation de la résistance due à l'adsorption dans le modèle n'a aucun effet significatif au début du processus. Pendant cette période, l'effet de la polarisation près de la surface de la membrane est semblable au cas où il n'y a pas d'adsorption, et ceci est dû aux valeurs de R_{ads} qui sont inférieures à celles de R_m comme le montre la figure (III.6).

L'accumulation du soluté sur la surface de la membrane fait augmenter le taux d'adsorption ainsi que le colmatage de la membrane. Une fois que cette résistance devient comparable à R_m , la concentration à la surface augmente et provoque un effet de polarisation secondaire. Cet effet est moins significatif si on opère à un nombre plus élevé de Reynolds. Quand $R_{ads}/R_m \geq 1$, le colmatage de la membrane jouera un rôle important dans le processus. Ce qui explique la diminution de la concentration à la surface de la membrane jusqu'à qu'elle atteigne une valeur constante à temps infini. Cela indique que la valeur de R_{eq} dans l'équation (II.12) dépend de la vitesse axiale.

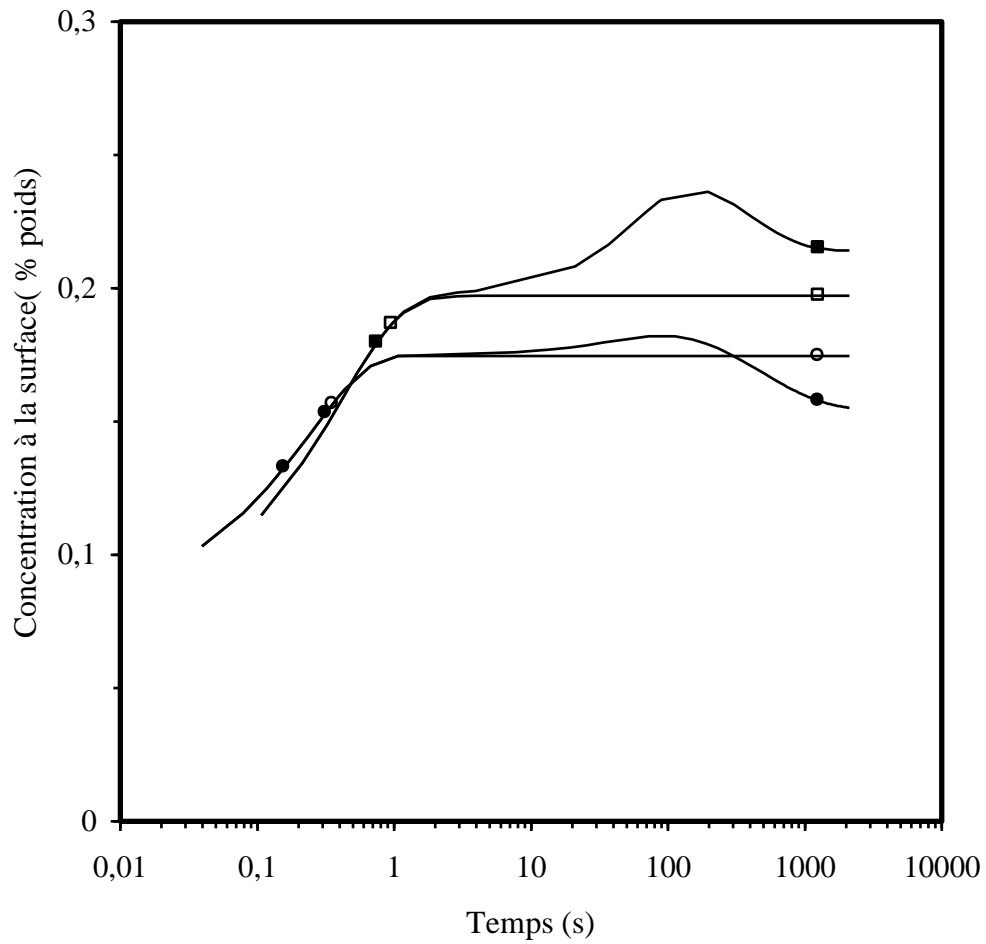


Figure III.4 : Evolution de la concentration à la surface de la membrane en fonction du temps à PTM = 10 bar, $R_m = 8.7 \times 10^5$ bar.s/m; \square : $U_z = 0.35$ m/s, en absence d'adsorption; \blacksquare : $U_z = 0.35$ m/s, $R_{eq} = 1.25 \times 10^6$ bar s/m ; \circ : $U_z = 0.95$ m/s, en absence d'adsorption; \bullet : $U_z = 0.95$ m/s, $R_{eq} = 1.25 \times 10^6$ bar s/m.

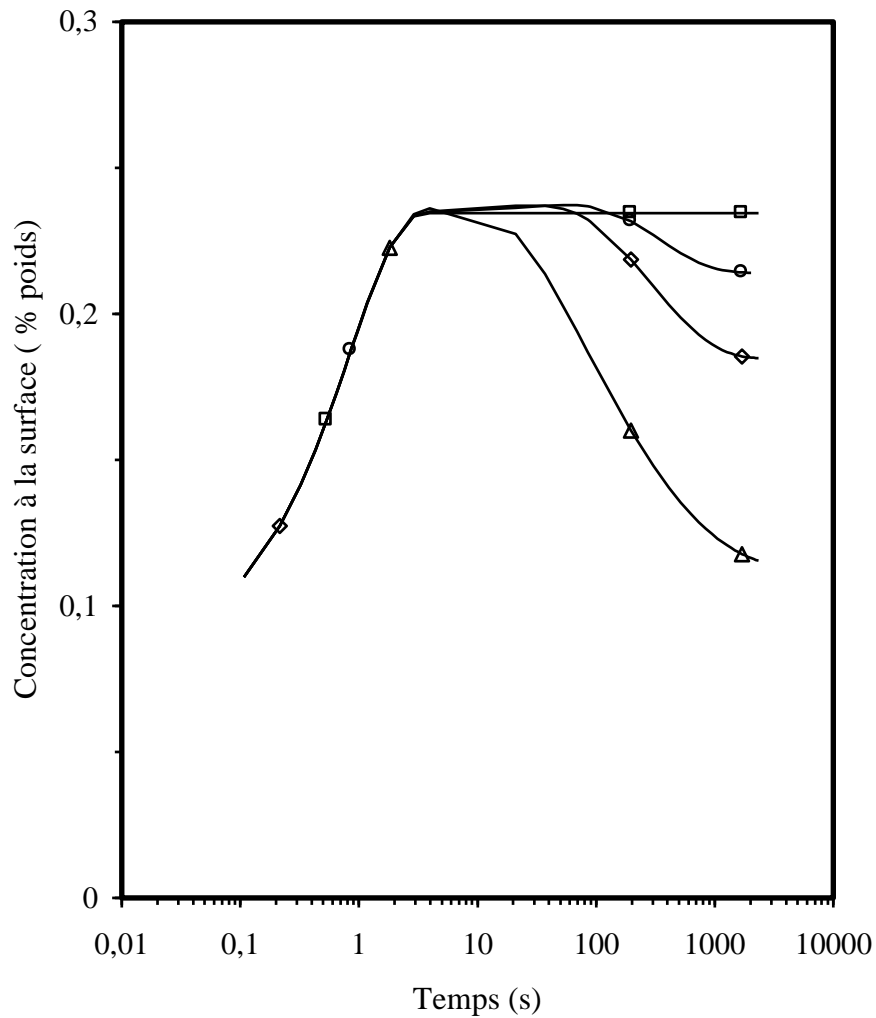


Figure III.5 : Evolution de la concentration à la surface de la membrane en fonction du temps à PTM =10 bar, $R_m = 1.25 \times 10^6$ bar s/m, $U_z = 0.95$ m/s, $R_{eq} = R^* = 8.7 \times 10^5$ bar s/m; \square : en absence d'adsorption; \circ : $R_{eq} = R^*$; \diamond : $R_{eq} = 1.5.R^*$; \triangle : $R_{eq} = 10R^*$.

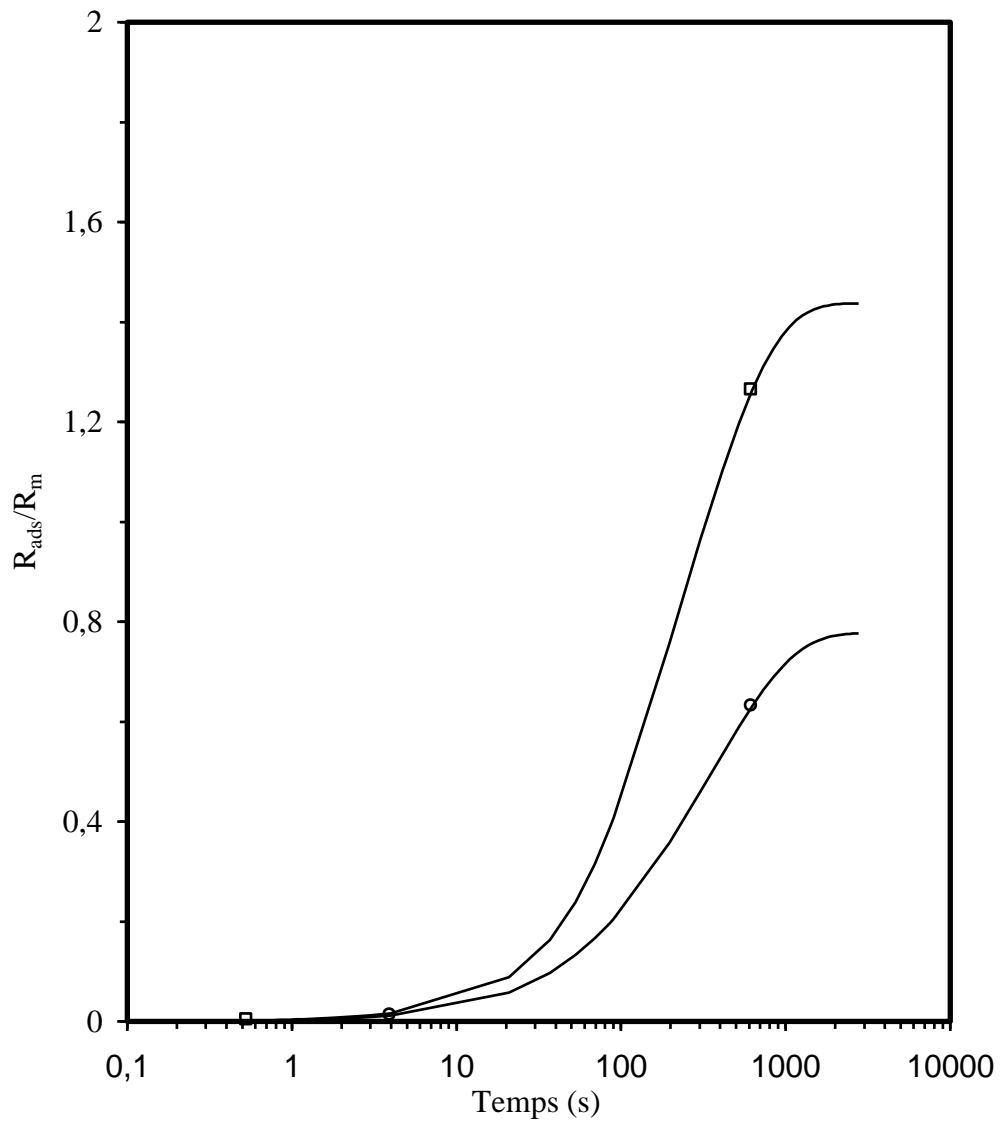


Figure III.6 : Valeurs de $\frac{R_{ads}}{R_m}$ en fonction du temps pour différentes R_m à PTM = 10 bar, $U_z = 0.35$ m/s, $R_{eq} = 1.25 \times 10^6$ bar.s/m; \square : $R_m = 8.7 \times 10^5$ bar.s/m; \circ : $R_m = 16.1 \times 10^5$ bar.s/m.

Si le taux d'adsorption est augmenté dix fois de plus (données présentées par les points Δ sur la figure (III.5)), la concentration à la surface interne diminue juste après l'effet de polarisation initial. Cette observation est conforme avec l'explication citée précédemment sur l'importance de R_{ads}/R_m . Dans les cas où cette valeur est grande, le processus est contrôlé par le colmatage de la membrane entraînant une diminution de la concentration à la surface de la membrane.

Gekas et al. [4] ont également signalé que le déclin dans la concentration à la surface interne est dû à l'adsorption des macromolécules du soluté sur la surface de la membrane. Les profils de la concentration le long de la membrane à l'état stationnaire sont montrés par la figure (III.7) pour les deux conditions, avec et sans colmatage. L'épaisseur de la couche polarisée se développe sans interruption de l'entrée à la sortie de la membrane.

Dans ce travail, on suppose que l'écoulement est laminaire dans le système et seules les vitesses axiales moyennes sont considérés.

Leung et Probstein [46] ont comparé la différence entre le flux de perméat obtenu en adoptant la vitesse axiale moyenne et celui obtenu en adoptant le profil parabolique de la vitesse axiale dans le tube. En considérant un écoulement laminaire dans un canal rectangulaire, ils ont observé quelques différences entre les deux résultats. Par comparaison avec quelques données expérimentales, ils ont constaté que les résultats sont situés entre les deux cas considérés. Ainsi on peut conclure qu'en utilisant une vitesse axiale moyenne, comme a été considéré dans ce travail, on obtient des résultats d'importance pratique.

La figure (III.7) montre que la concentration le long de la surface de la membrane, est toujours plus basse lorsque l'adsorption des molécules est considérée. Pour expliquer ce phénomène, une force d'entraînement exercée par le fluide sur les molécules due à l'écoulement convectif près de la paroi de la membrane, amène les molécules vers la surface de la membrane. Cette force est réduite par l'effet de l'adsorption et par conséquent les molécules se diffusent loin de la paroi poreuse, causant une diminution de la concentration à la surface de la membrane.

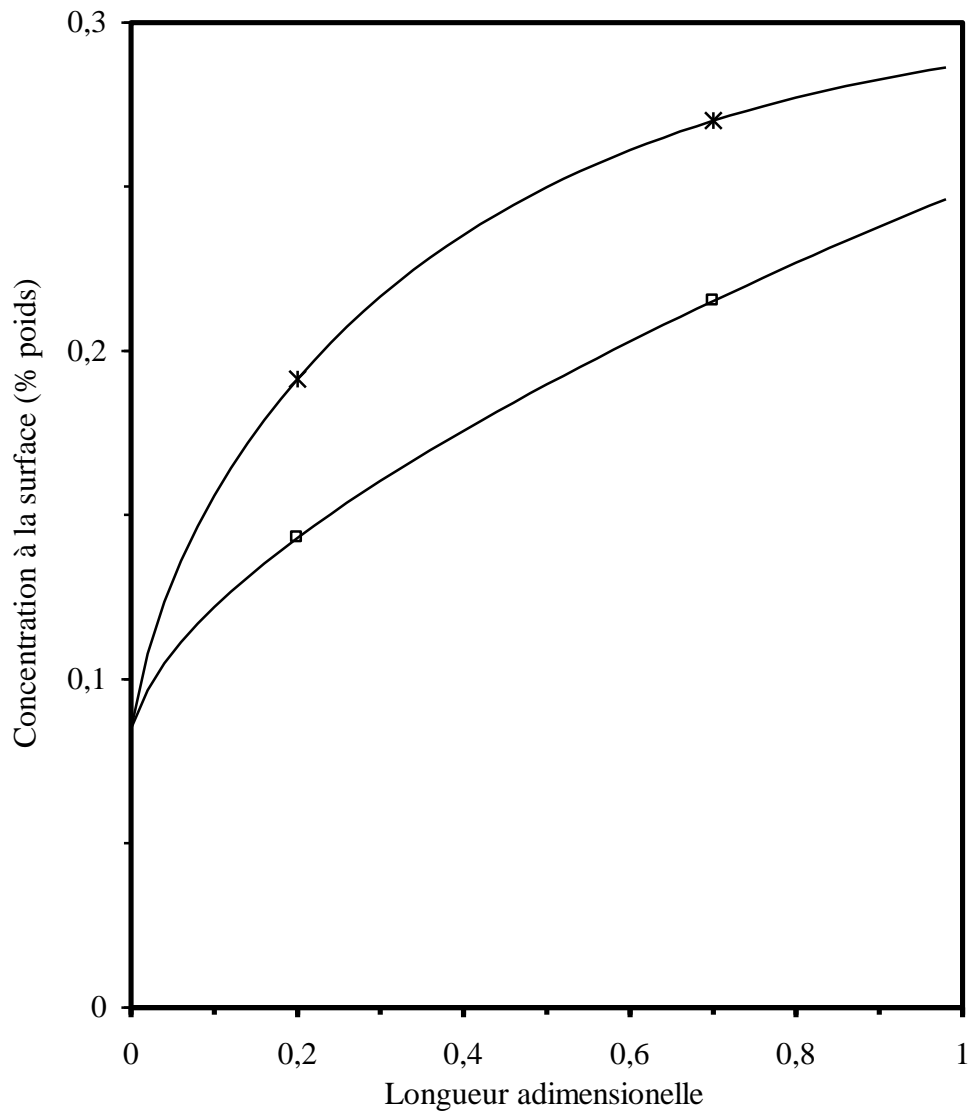


Figure III.7 : Concentration le long de la surface à la surface de la membrane à l'état stationnaire à PTM = 10 bar, $R_m = 1.25 \times 10^6$ bar.s/m; \square : $R_{eq} = 16.1 \times 10^5$ bar s/m; * :en absence d'adsorption.

III.2. Modèle de formation de la couche de gel

III.2.1. Matériaux

Les matières employées dans les expériences étaient le polyéthylène glycol (PEG) de masse moléculaire 20.000 Da et l'eau distillée. Le PEG a été choisie dans ce travail à cause de sa grande solubilité dans l'eau, ce qui rend le colmatage par adsorption négligeable. Les différentes solutions ont été préparées par dissolution des quantités bien déterminées de PEG dans l'eau distillée. Les concentrations de la solution utilisées dans cette étude étaient comprises entre 0.1-1.7 (en % poids).

Les membranes tubulaires utilisées sont en polyethersulphone avec un seuil de coupure de 4000 Da, et une résistance hydraulique $R_m = 287326 \text{ bar.m/s}$.

III.2.2. Procédure expérimentale [3]

Le schéma de principe de l'installation expérimentale est montré sur la figure (III. 8). Un réservoir d'alimentation de 50 litres alimente le module tubulaire par l'intermédiaire d'une pompe à plongeur triple. Cette pompe a une capacité de livraison maximum de 13 l/min.

Le module tubulaire se compose de 18 tubes reliés en série. Chaque tube mesure 1,2 mètres de longueur et 1,25 cm de diamètre intérieur. La ligne de perméat passe par la valve V3 avant d'être retournée dans le réservoir d'alimentation. De même, la ligne de rétentat est retournée de nouveau dans le réservoir d'alimentation. Des échantillons de perméat sont rassemblés dans un cylindre en verre placé sur une balance électronique connecté à un PC via l'interface série.

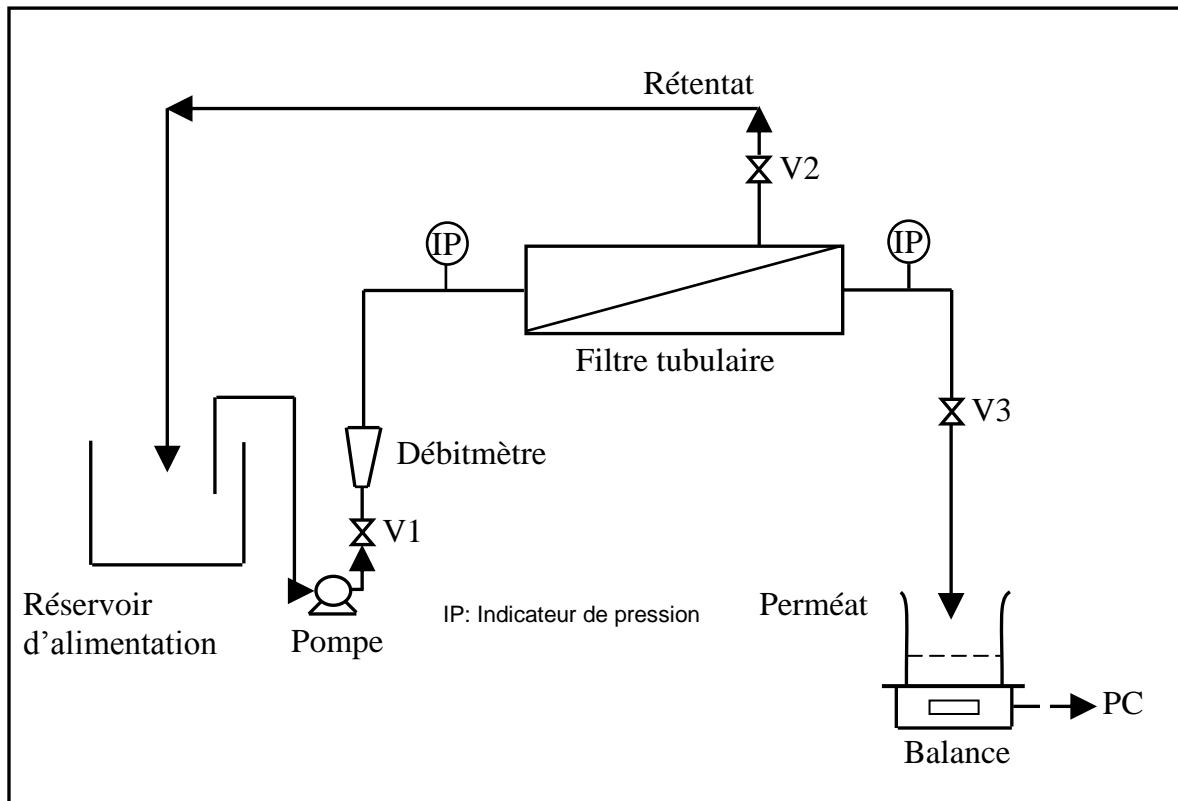


Figure III. 8: Unité d'ultrafiltration tubulaire[3]

III.2.3. Détermination de la concentration du gel

Les valeurs expérimentales de flux de perméat en régime stationnaire en fonction de $\ln(C_0)$ sont montrées sur la figure (III.9). La valeur de C_g est obtenu par l'intersection de la droite des points expérimentaux avec l'axe de $\ln(C_0)$.

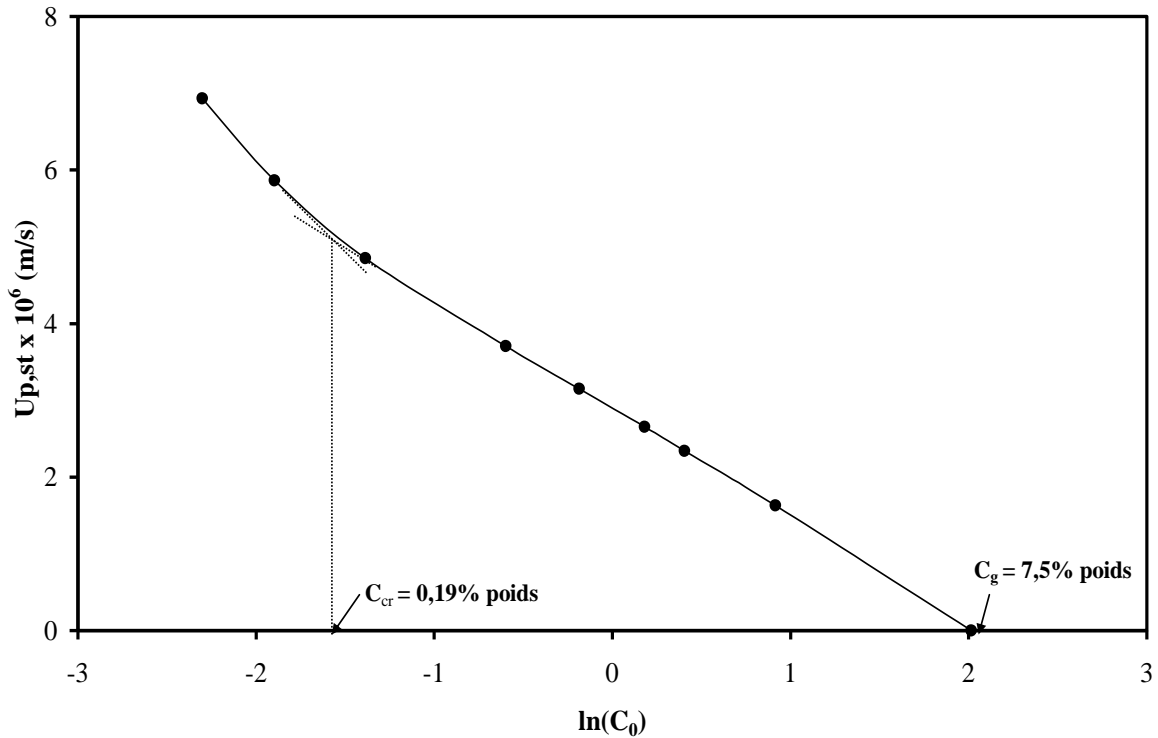


Figure III.9 : Flux de perméat stationnaire en fonction de $\ln(C_0)$ pour $TMP = 4.7$ bar, $U_z = 0.15$ m/s

III.2.4. Détermination de la résistance spécifique du gel

La résistance spécifique de la couche de gel, \tilde{R}_g a été calculée en utilisant l'équation (II.14) en régime stationnaire, d'où :

$$\tilde{R}_g = \frac{\Delta P - U_{p,st} R_m}{U_{p,st} \delta_g}$$

Avec δ_g : l'épaisseur de la couche de gel mesurée à l'état stationnaire à une pression transmembranaire $\Delta P = 4.7$ bar.

A cette PTM, on a obtenu les valeurs expérimentales de flux de perméat en fonction du temps. En remplaçant ces valeurs de U_p dans l'équation de convection-diffusion (Eq. II.10), on a déterminé les concentration $C_{i,j}$ en chaque point de l'écoulement. La détermination de l'épaisseur de la couche de gel a été obtenu en comparant les valeurs de $C_{i,j}$ suivant la direction radiale.

Ainsi, la résistance spécifique de la couche de gel a été estimée pour trois différentes vitesses d'alimentation (0.05 m/s, 0.1m/s et 0.17 m/s). Les valeurs obtenues de \tilde{R}_g correspondant à ces trois vitesses sont 3.05×10^{11} , 2.077×10^{11} et 2.97×10^{11} bar.s/m² respectivement. La valeur adoptée pour la simulation est la valeur moyenne de ces différentes valeurs de \tilde{R}_g .

III.2.5. Détermination des constantes A, n et m

La valeur de la constante A a été estimée à partir de l'équation (II.23). Dans cette estimation, $\bar{\varepsilon}_{st}$ a été substitué avec la fraction volumique en solide de la solution d'alimentation ε_0 . La valeur du $\varepsilon_g = 0.108$ utilisée dans l'analyse a été calculée, à partir de l'équation (II.30), en remplaçant C_g par sa valeur de 7.5% (poids).

En présentant les valeurs expérimentales du flux de perméat $U_{p,st}$ en fonction de $\sqrt{U_e}$, on a obtenu une ligne droite avec une pente $\left[A(\varepsilon_g - \bar{\varepsilon}_{st})\sqrt{U_e} \right] = 8.25 \times 10^{-6} \text{ m}^{1/2}/\text{s}^{1/2}$ (Figure III.10). Par conséquent, la valeur de A égale à 0.0306.

En employant une régression linéaire basée sur les valeurs expérimentales de flux de perméat au régime stationnaire (Figure III. 11), les constantes n et m sont obtenues égales à 14961 s/m et 0.86, respectivement.

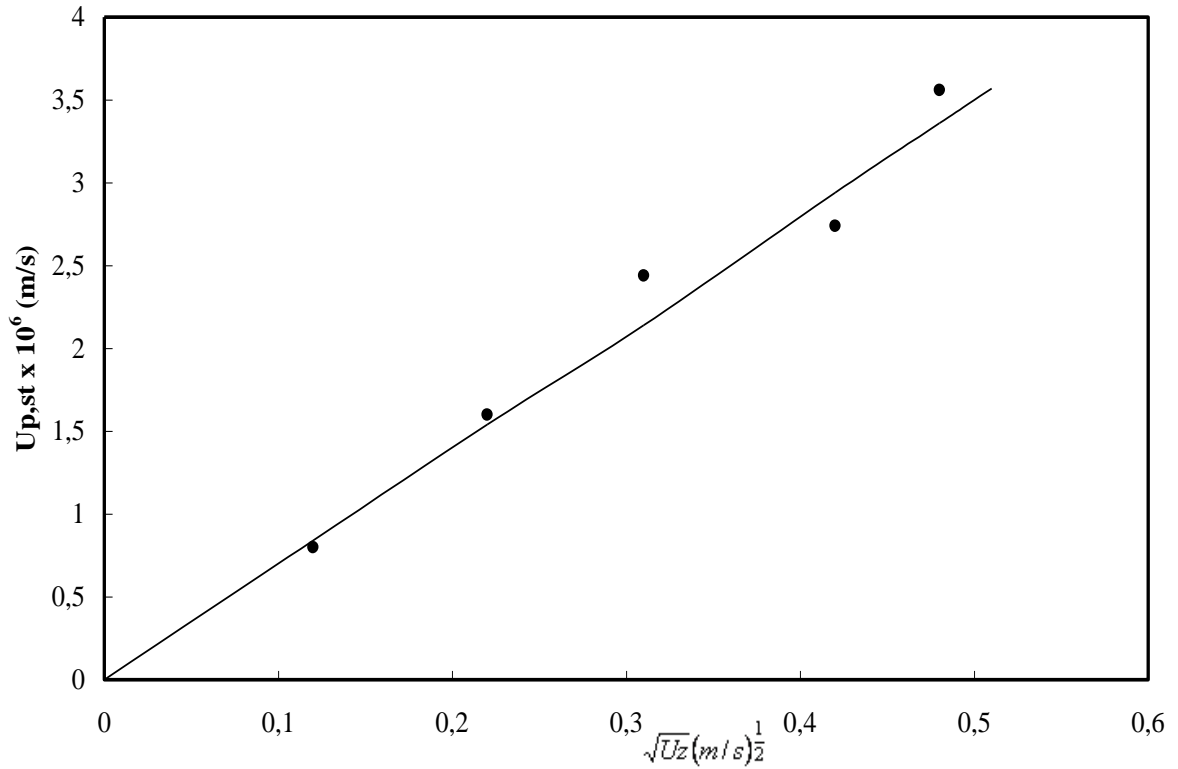


Figure III.10 : Flux de perméat stationnaire en fonction de $\sqrt{U_z}$ pour $C_0 = 0.29\%$ (poids) et PTM = 1.7 bar

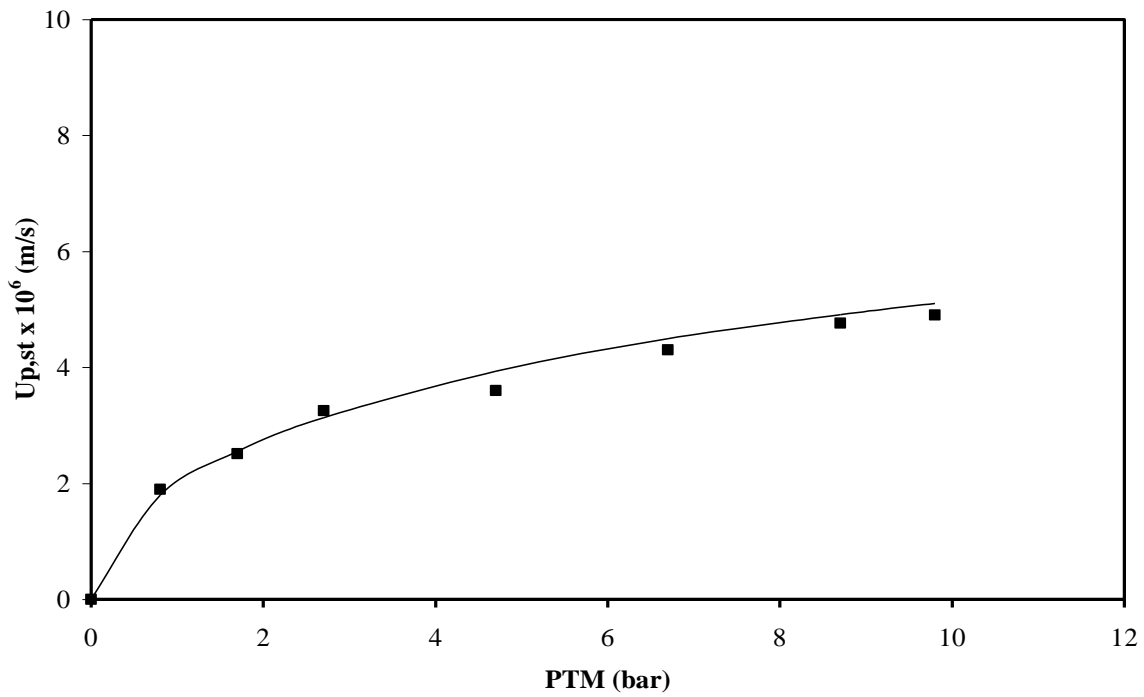


Figure III.11 : Flux de perméat expérimental en régime stationnaire en fonction de PTM pour $C_0 = 0.2\%$ (poids) et $U_z = 0.1$ m/s

III.2.6. Simulation et prédiction de flux de perméat

L'évolution du flux de perméat en fonction du temps est présentée sur la figure (III.12) et est comparée au flux de perméat expérimental pour $PTM = 1.7$ bar, $C_0 = 0.29\%$ (poids) et $U_z = 0.15$ m/s.

En ignorant la couche polarisée, on observe une erreur significative des valeurs du flux de perméat au début de l'ultrafiltration, pendant laquelle le flux de perméat continue à diminuer de la valeur initiale U_e . Cependant, en régime stationnaire, les deux modèles ont prévu des flux relativement semblables. Les résultats justifient clairement l'utilisation de la fraction volumique en solide de la solution d'alimentation dans l'équation (II.23) pour estimer la constante A.

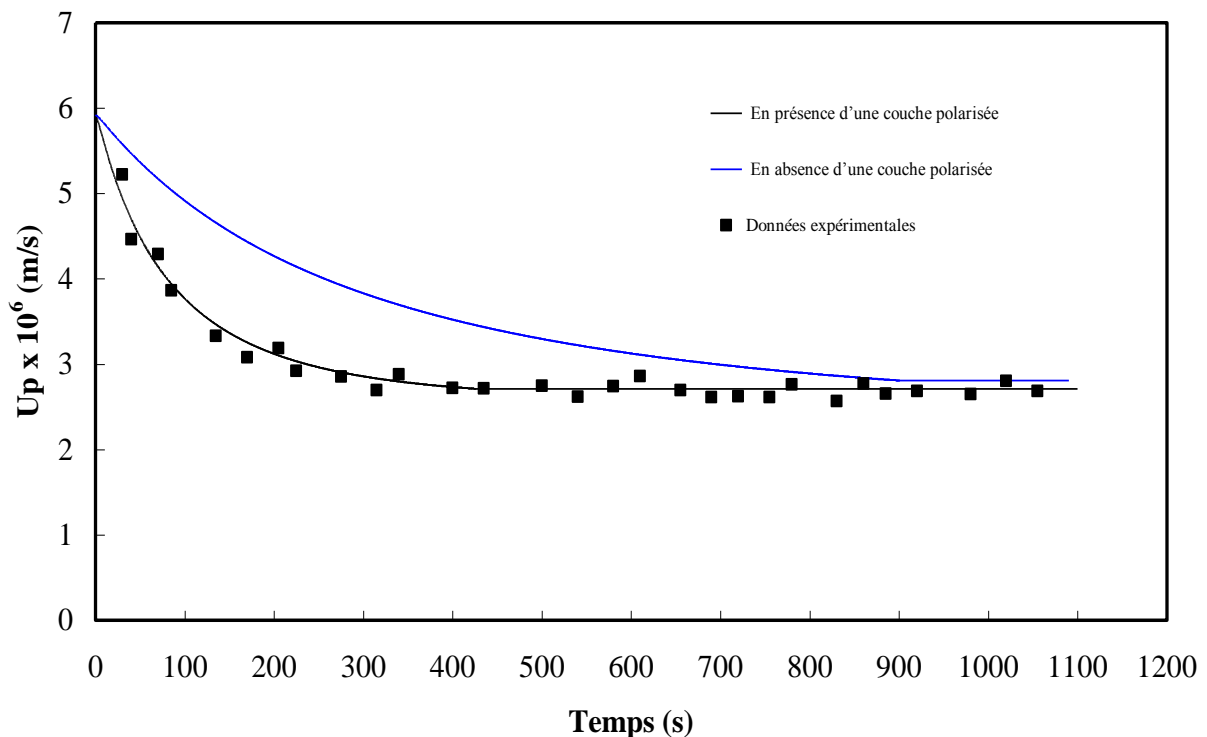


Figure III.12 : Comparaison entre les données expérimentales et les données de simulation de flux de perméat à $PTM = 1.7$ bar, $U_z = 0.15$ m/s et $C_0 = 0.29\%$ (poids)

Les résultats de simulation y compris le flux de perméat expérimental pour $PTM = 4.7$ bar, $C_0 = 0.8\%$ (poids) et $U_z = 0.15$ m/s sont montrés par la Figure (III.13). Cette figure indique qu'à une plus haute pression transmembranaire et à une concentration d'alimentation plus élevée, les valeurs du flux de perméat montrent des différences significatives même en régime stationnaire.

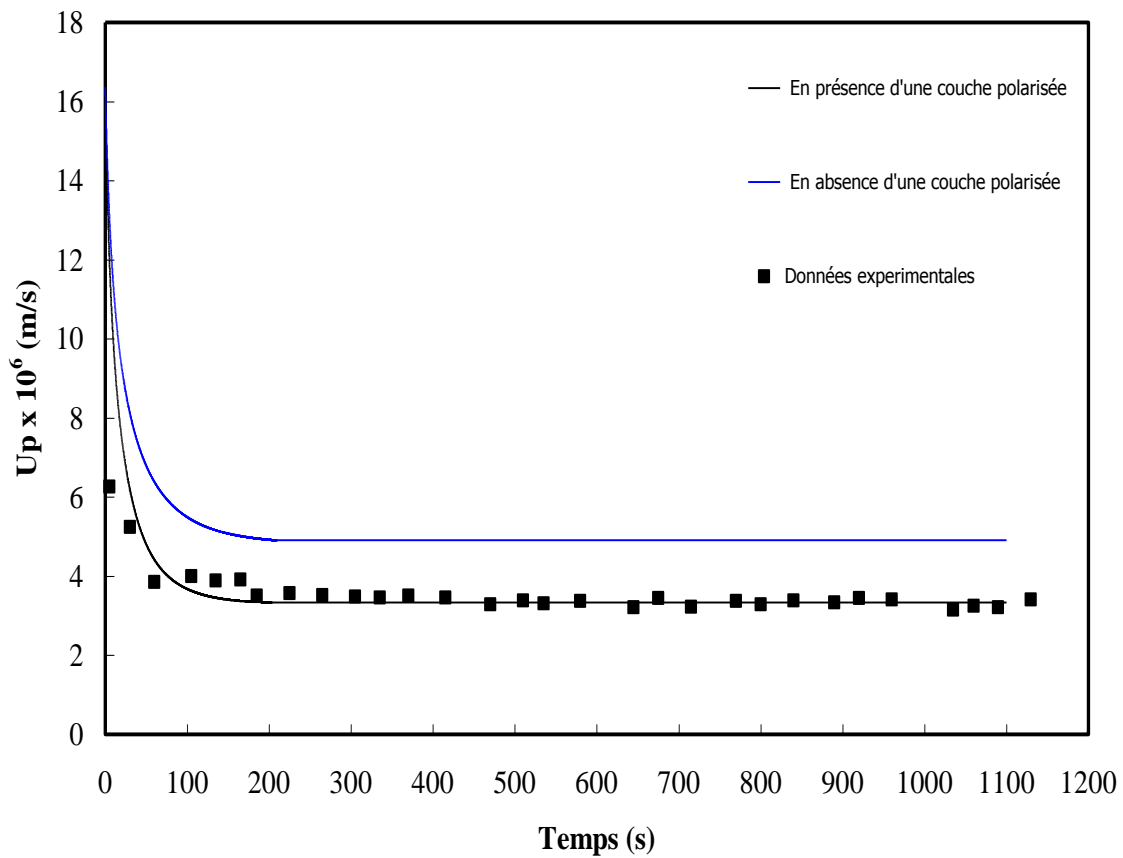


Figure III.13 : Comparaison entre les données expérimentales et les données de simulation de flux de perméat à $PTM = 4.7$ bar, $U_z = 0.15$ m/s et $C_0 = 0.8\%$ (poids).

La figure (III.14) représente les variations des flux de perméat expérimentaux et prédits en fonction du temps à des différentes concentrations d'alimentation (0.2%, 0.5% et 0.8% (poids)). Dans les expériences, la pression transmembranaire et la vitesse axiale ont été maintenues à 4.7 bar et 0.15 m/s respectivement. Comme montré, le modèle peut exactement prédire les profils de flux de perméat donnant les valeurs relativement semblables aux flux de perméat expérimentaux pendant toute la période d'ultrafiltration.

Les résultats indiquent clairement la validité du modèle proposé. Cependant, une légère différence entre les résultats prédits et les données expérimentales est due à la valeur du flux de perméat initial utilisé dans le modèle. Comme indiqué précédemment, la valeur du flux de perméat initiale utilisée dans le calcul a été prise égale à celle du flux de l'eau pure. Cependant, le flux réel est légèrement inférieur et varie avec la concentration d'alimentation.

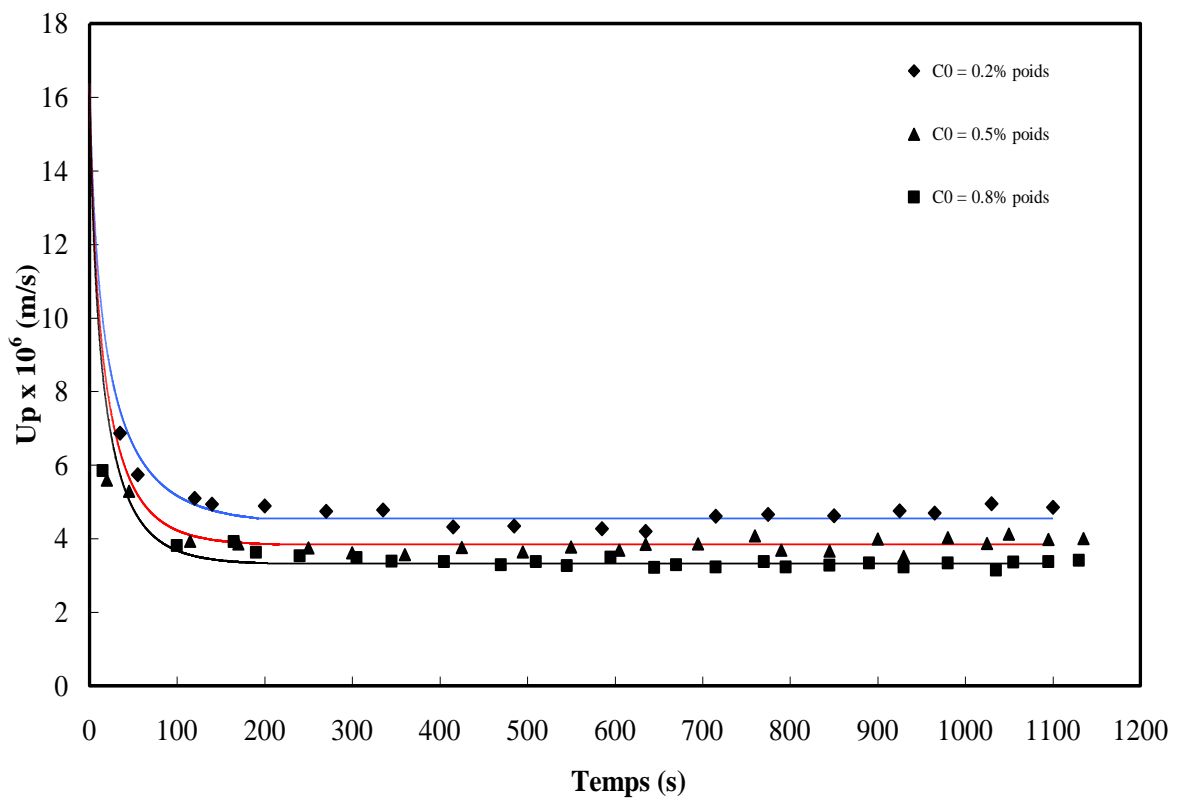


Figure III.14 : Comparaison entre les données expérimentales et les données de simulation de flux de perméat à PTM = 4.7 bar, $U_z = 0.15$ m/s pour différentes concentrations

Les figures (III.15) et (III.16) montrent l'effet de la pression transmembranaire sur la variation du flux de perméat.

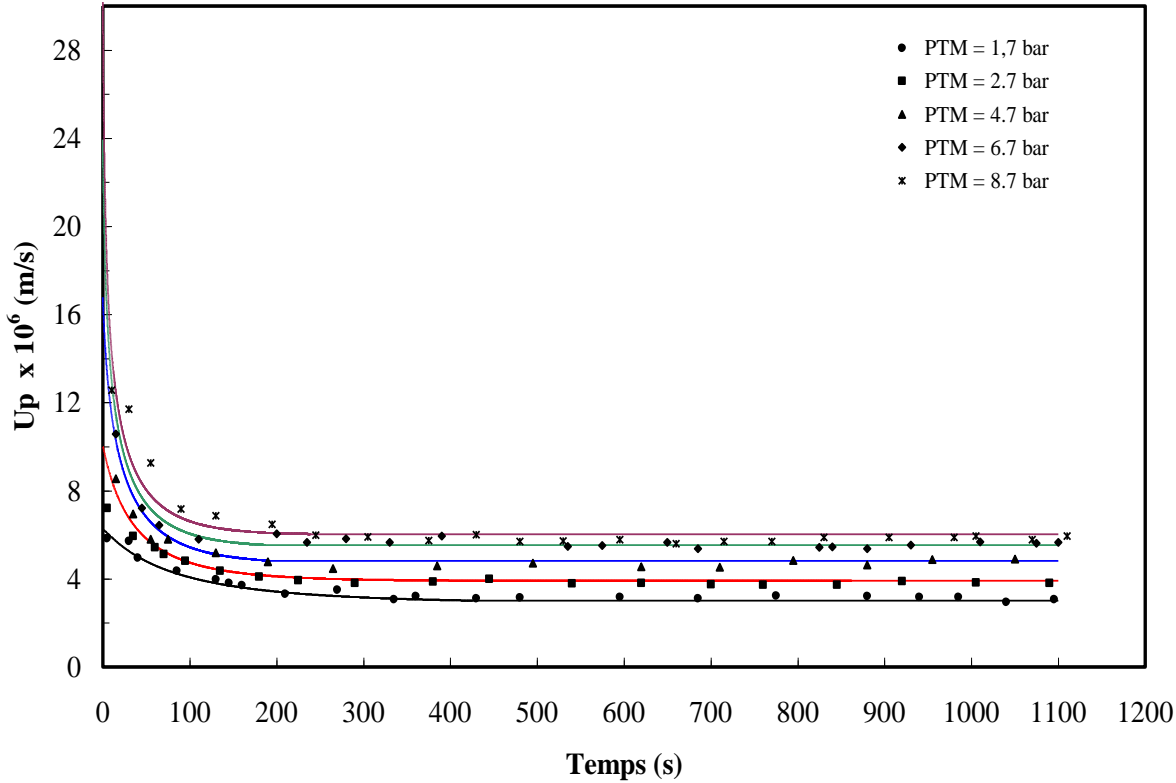


Figure III.15 : Comparaison entre le flux de perméat prédit et expérimental à $C_0 = 0.25\%$ (poids), $U_z = 0.15$ m/s pour différentes PTM

Le modèle prédit bien les profils dynamiques de flux de perméat correspondant à 1.7, 2.7, 4.7, 6.7 et 8.7 bar (Figure III.15). Les données présentées sur cette figure ont été obtenues à $C_0 = 0.25 \%$ (poids) et $U_z = 0.2 \text{ m/s}$. Ces données sont différentes de celle utilisée dans la détermination des constantes A, m, n et la résistance spécifique du gel.

On observe une excellente prédiction des flux de perméat stationnaires obtenus par le modèle présenté dans ce travail. Cependant, le modèle développé par Sulaiman et al. [3] surestime les valeurs des flux de perméat stationnaire au-dessus d'une certaine valeur de PTM ($\approx 4.7 \text{ bar}$). Toute augmentation de PTM au dessus de cette valeur provoque une augmentation de la résistance de gel et le flux ne change plus avec la pression.

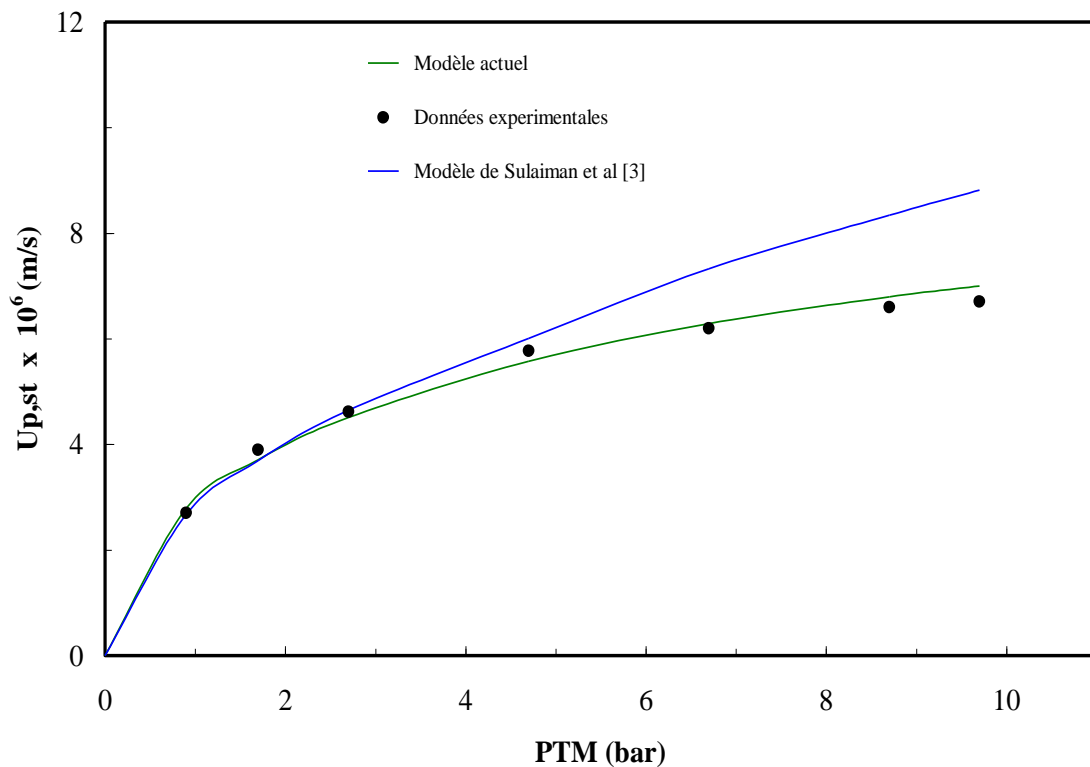


Figure III.16 : Comparaison entre le flux de perméat stationnaire à $C_0 = 0.25\%$ (poids) et $U_z = 0.2 \text{ m/s}$ pour différentes PTM

III.3. Prédiction de flux limite

III.3.1. Détermination de l'épaisseur de la couche de gel

L'épaisseur de la couche de gel δ_g est estimée à partir de l'équation suivante :

$$U_{p,st} = \frac{\Delta p}{R_m + \tilde{R}_g \delta_g} \quad (III.1)$$

D'où on tire l'épaisseur :

$$\delta_g = \left[\frac{\Delta p}{U_{p,st}} - R_m \right] / \tilde{R}_g \quad (III.2)$$

III.3.2. Détermination de l'épaisseur de la couche polarisée

En utilisant les équations (I.12) et (I.13), l'épaisseur de la couche polarisée δ_p a été estimée comme suit :

$$k = \frac{D}{\delta_p} = 0.664 \left(\frac{U_z}{L} \right)^{0.5} \frac{D^{0.66}}{\nu^{0.17}} \quad (III.3)$$

III.3.3. Résultats de simulation

La figure (III.17) montre le flux limite expérimental et prédit. Les données présentées dans cette figure ont été obtenues pour une vitesse d'alimentation $U_z = 0.2$ m/s à des différentes concentrations d'alimentation. Comme le montre cette figure, le modèle peut exactement prédire le flux limite. La validité du modèle est encore soutenue par la courbe présentée sur la figure (III.18).

La plupart des modèles existants qui ont considéré la formation d'une couche de gel ont ignoré l'existence de la couche polarisée au-dessus d'elle. Avec cette supposition, la

fraction volumique en solide de la solution à l'interface de gel-liquide doit nécessairement être égal à la fraction volumique en solide de la solution d'alimentation. Pour évaluer les erreurs produites à cause de cette supposition, une comparaison entre les valeurs de la fraction volumique en solide moyenne dans la couche polarisée produite par le modèle actuel et les valeurs de la fraction volumique en solide de la solution d'alimentation est illustrée dans le tableau (III.1). On peut observer que la fraction volumique en solide moyenne est toujours plus grande que la fraction volumique en solide de la solution d'alimentation. Elles augmentent avec l'augmentation de la concentration d'alimentation. Une concentration d'alimentation de 0.25 % (poids) est très proche de la valeur critique 0.19% (poids) (Figure III.9) à laquelle les deux lignes droites se croisent. Au-dessous de cette valeur critique, la couche de gel formée sur la surface de la membrane n'est pas complète. Pour des concentrations d'alimentation proche de la concentration critique, la polarisation de concentration n'a aucun effet sur le flux limite. Son effet est plus prononcé en augmentant la concentration d'alimentation au delà de la concentration critique.

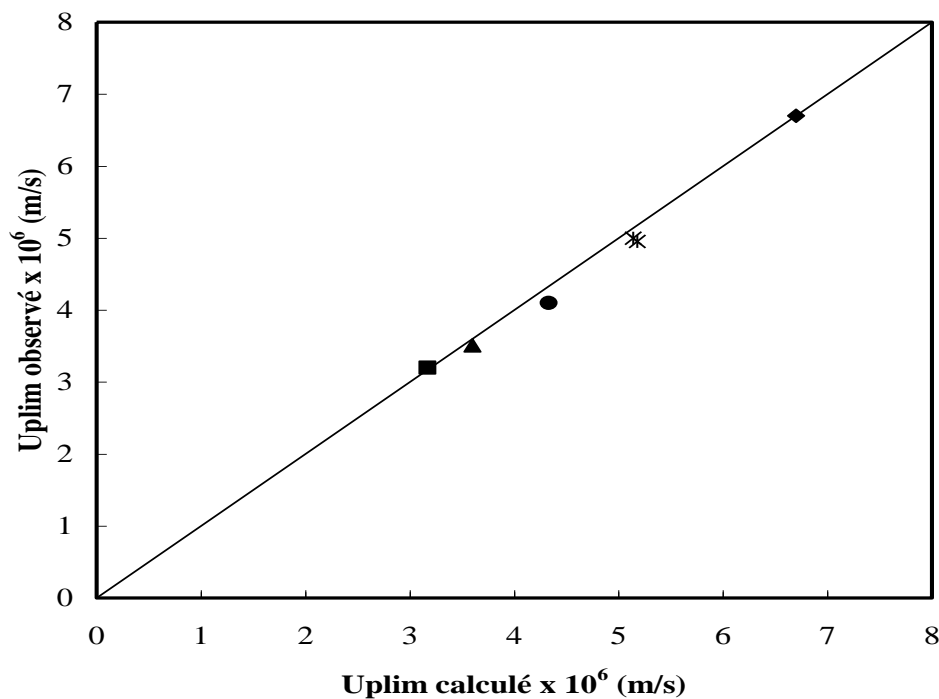


Figure III.17 : Comparaison entre le flux limite calculé et le flux limite mesuré à $U_z = 0.2$ m/s pour différentes concentrations d'alimentation ; ■ : 0.25%(poids) ; ▲ : 0.55%(poids) ; ● : 0.83%(poids) ; * : 1.2%(poids) ; ◆ : 1.5%(poids)

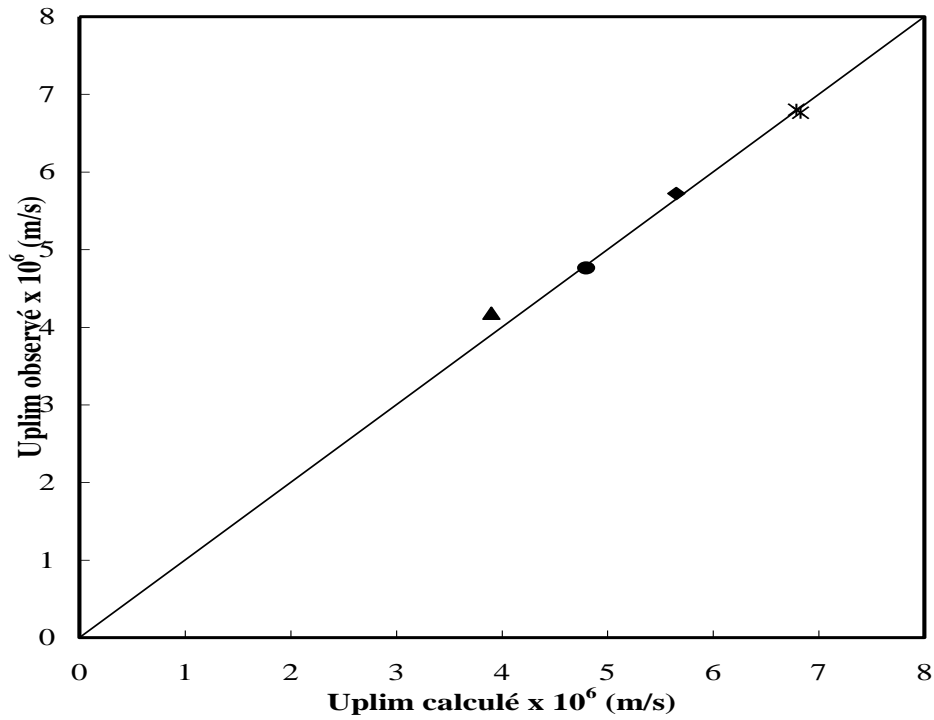


Figure III.18 : Comparaison entre le flux limite calculé et le flux limite mesuré à $U_z = 0.35$ m/s pour différentes concentrations d'alimentation ; ▲ : 0.55%(poids) ; ● : 0.83%(poids) ; ◆ : 1.2%(poids) ; * : 1.5%(poids)

Table III.1: Fraction en solide moyenne calculée dans la couche polarisée pour différentes concentrations d'alimentation pour $U_z = 0.2$ m/s

Concentration d'alimentation, C_0 (% poids)	Fraction en solide de la solution d'alimentation, ε_0	Fraction en solide moyenne, $\bar{\varepsilon}_{st}$
0.25	0.00374	0.00375
0.55	0.0082	0.0280
0.83	0.0103	0.0400
1.20	0.0179	0.0520
1.50	0.0223	0.0580

Conclusion générale

L'équation de convection-diffusion générale exprimée en coordonnées cylindriques couplée avec le modèle décrivant l'effet d'adsorption, étant employé pour analyser le comportement dynamique d'un procédé d'ultrafiltration tubulaire. Les résultats obtenus par simulation ont montré que le flux de perméat diminue avec le temps jusqu'à l'état stationnaire. La valeur du flux de perméat à l'état d'équilibre dépend de la vitesse d'écoulement axiale et des paramètres d'adsorption. Selon les valeurs de la résistance hydraulique de la membrane et celle de l'adsorption, on a observé le développement d'un effet de polarisation secondaire qui provoque une augmentation additionnelle de la concentration à la surface au delà de ce qui est normalement obtenu pour le cas où il y a absence d'adsorption. A des vitesses axiales plus élevées, la polarisation de concentration et le développement de la couche polarisée secondaire dans l'ultrafiltration tubulaire sont sensiblement réduits pour donner une amélioration globale du flux de perméat.

Le modèle, qui a été développé, basé sur la formation d'une couche de gel sur la surface d'une membrane rétentive et l'existence d'une couche polarisée au-dessus du gel, a donné une excellente prédiction sur la performance de l'ultrafiltration tangentielle de polyéthylène glycol. Les observations expérimentales sur l'effet de la pression transmembranaire, de la concentration de solutés et de la vitesse axiale conformes bien au flux de perméat prédits.

Ce modèle prédit d'une manière satisfaisante le flux limite pendant l'ultrafiltration tubulaire de polyéthylène glycol. Au delà de la concentration critique, la polarisation de concentration et la formation de gel sont les facteurs principaux contrôlant le flux limite dans l'ultrafiltration tubulaire. L'effet de la polarisation de concentration sur le flux limite s'est avéré fonction de la concentration d'alimentation. Il augmente avec l'augmentation de cette dernière.

- [1] Colton C.K., Henderson L.W., Ford C.A. and Lysaght M.J, "Kinetics of hemodiafiltration in vitro transport characteristics of a hollow fiber blood ultrafilter", *J. lab. Clin. Med.*, vol. 85, pp. 217-234, 1975.
- [2] Zydney A.L. and Colton C.K., "A Concentration Polarization Model for the Filtrate Flux in Cross-Flow Microfiltration of Particulate Suspensions", *Chem. Eng. Comm.*, vol. 47, pp. 1-8, 1986.
- [3] Sulaiman M. Z., Sulaiman N. M. and A. Beicha; "Prediction of dynamic permeate flux during cross-flow ultrafiltration of polyethylene glycol using concentration polarization-gel layer model", *J. membrane Sci.*, vol. 189, pp. 151-165, 2001.
- [4] Gekas, V., Aimar, P., Lafaille, J. and Sanchez, V., "A simulation study of the adsorption-concentration polarization interplay in protein ultrafiltration.", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 48, pp. 2753-2765, 1993.
- [5] Goldsmith, R. L., "Macromolecular Ultrafiltration with Microporous Membranes", *Ind. Eng. Chem. Fund.*, vol. 10, pp. 113-120, 1971.
- [6] Bowen, W.R. and Jenner, F., "Dynamic Ultrafiltration Model for Charged Colloidal Dispersions: A Wigner-Seitz cell approach", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 50, pp. 1707-1736, 1995.
- [7] Porter, M. C., "Concentration Polarization with Membrane Ultrafiltration", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, vol. 11, pp. 234-248, 1972.
- [8] Stamatakis, K. And Tien Chi, "A Simple Model of Cross-Flow Filtration Based on Particle Adhesion", *AIChE J*, vol. 39, pp. 1292-1302, 1993.
- [9] Squires, R.C., "Removal of heavy metals from industrial effluent by crossflow microfiltration", *Wat. Sci. Tech.*, vol. 25(10), pp. 55-67, 1992.
- [10] Menjeaud C., "Treatment and regeneration of wastewater produced by industrial laundry with inorganic membranes", *Key Eng. Materials*, vol. 61(62), pp. 589-592, 1991.

- [11] TechTendances, « Technologies et applications des membranes de filtration », Paris : Innovation vol.128, pp.441, 1993.
- [12] Gaeta SN., “Application of membrane processes to textile industry : development of specific membrane and process”, 4th Brite-EuRam Conference Processing, Séville, pp.86-89, 1992.
- [13] Lin, S.H., Lan, W.J., “Polyvinylalcohol recovery by ultrafiltration : effects of membrane type and operating conditions”, Sep. Tech., vol. 5, pp. 97-103, 1995.
- [14] Zaidi, A., “Ultra and nanofiltration in advanced effluent treatment schemes for pollution control in pulp and paper industry”, Wat. Sci. Tech., vol. 25(10), pp. 263-276, 1992.
- [15] Pontalier, P.Y., Ismail, A., Ghoul, M., « Etude de l'influence des conditions opératoires sur la séparation sélective des ions par des membranes de nanofiltration », Cahier scientifique IAA, vol. 112, pp. 642-646, 1995.
- [16] Nielsen, C.E., “Membrane filtration for strong effluents”, Water Management International (Water and Wastewater Treatment), pp. 77-80, 1995.
- [17] Alkhatim, H.S., “Treatment of whey effluents from dairy industries by nanofiltration membranes”, Desalination, vol. 119, pp. 177-183, 1998.
- [18] Noble, R.D., Stern, S.A., « Membrane separations technology : principles and applications », Elsevier Science B.V., 1995.
- [19] Bequet, S., Remigy, J.C., Rouch, J.C., Espenan, J.M. et al., “From ultrafiltration to nanofiltration hollow fiber membranes: a continuous UV-photografting process”, Desalination, vol. 144, pp. 9-14, 2002.
- [20] Pontié, M. et coll., « Les techniques séparatives à membranes – Théorie, applications et perspectives », Paris : Union Internationale pour les applications de l'électricité, pp. 212, 2001.

- [21] Anselme, C., Jacobs, E.P., "Ultrafiltration", Int. Water Treatment Membrane Process, Chapitre 10, McGraw-Hill, 1996.
- [22] Belfort, G., Davis, R.H., Zydney, A.L., "The behaviour of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration", Int. Journal of Membrane Science, vol. 961, pp. 1-58, 1994.
- [23] Shen, L.Q., Xu, Z.K., Liu, Z.M., Xu, Y.Y., "Ultrafiltration hollow fiber membranes of sulfonated polyetherimide/polyetherimide blends: preparation, morphologies and anti-fouling properties", Journal of Membrane Science, vol. 218, pp. 279-293, 2003.
- [24] Al Akoum, O., Ding, L.H., Jaffrin, M.Y., "Microfiltration and ultrafiltration of UHT skim milk with a vibrating membrane module", Separation and Purification Technology, vol. 28, pp.219-234, 2002.
- [25] Czekaj, P., Mores, W., Davis, R.H., Guell, C., "Infrasonic pulsing for foulant removal in crossflow microfiltration", Journal of Membrane Science, vol. 180, pp. 157-169, 2000.
- [26] Ghogomu, J.N., Guigui, C., Rouch, J.C., Clifton, M.J., "Hollow-fibre membrane module design: comparison of different curved geometries with Dean vortices", Journal of Membrane Science, vol. 181, pp. 71-80, 2001.
- [27] Ghosh, R., Cui, Z.F., "Mass transfer in gas-sparged ultrafiltration: upward slug flow in tubular membranes", Journal of Membrane Science, vol. 162, pp. 91-102, 1999.
- [28] Michaels, A.S., "New separation technique for the CPI.", Chem. Eng. Prog., vol. 64, pp. 31-43, 1968.
- [29] Blatt, W.F., Dravid, A., Michaels, A. S., Nelsen, L., in "Membrane Science and Technology", J. E. Flinn. ed., Plenum Press, New York, 1970.
- [30] Gröber, H., Erk, S., Grigull, U., "Fundamentals of Heat Transfer", McGraw- Hill, New York, 1961.

- [31] Grieves, R. B., Bhattacharyya, D., Schomp, W. G., and Bewley, J. L., "Membrane Ultrafiltration of a Nonionic Surfactant", *AIChE J.*, vol. 19, pp. 766-773, 1973.
- [32] Davis, R. H. and Leighton, D. T., "Shear-induced transport of a concentrated particle layer along a porous wall", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 42, pp. 275-281, 1987.
- [33] Romero, C. A. and Davis, R. D., "Experimental verification of the shear-induced hydrodynamic diffusion model of crossflow microfiltration", *J. Membrane Sci.*, vol. 62, pp. 249-273, 1991.
- [34] Altena, F. W. and Belfor, G., "Lateral migration of spherical particles in porous flow channels: application to membrane filtration", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 39, pp. 343-355, 1984.
- [35] Shen, J. J. S. and Probsteine, R. F., "On the Prediction of Limiting Flux in Laminar Ultrafiltration of Macromolecular Solution", *Ind. Eng. Chem. Fund.*, vol. 16, pp. 459-465, 1977.
- [36] Probsteine, R. F., Leung, W. F., and Alliance, Y., "Determination of diffusivity and gel concentration in macromolecular solutions by ultrafiltration", *J. Phys. Chem.*, vol. 83, pp. 1228-1232, 1979.
- [37] Nakao, S. I., Nomura, T. and Kimura, S., "Characteristics of Macromolecular gel layer formed on Ultrafiltration tubular membrane" *AIChE J.*, vol. 25, pp. 615-622, 1979.
- [38] Eckstein, E. C., Bailay, D. G. and Shapiro, A. H., "Self-diffusion of particles in shear flow of a suspension", *J. Fluid Mech.*, vol. 79, pp. 191-208, 1977.
- [39] Trettin, D. R. and Doshi, M. R., "Ultrafiltration in an Unstirred Batch cell", *Ind. Eng. Chem. Fund.*, vol. 19, pp. 189-194, 1980.
- [40] Porter, M. C. and Michaels, A. S., "Membrane Ultrafiltration", *Chem. Tech.*, pp. 56-63, 1971.

- [41] Le, M. S. and Howell, J. A., "Alternative Model for Ultrafiltration", *Chem. Eng. Res. Dev.*, vol. 62, pp. 373-380, 1984.
- [42] Rautenbach, R. And Schock, G. , "Ultrafiltration of macromolecular solutions and cross-flow microfiltration of colloids suspensions: a contribution to permeate flux calculations.", *J. Membrane Sci.*, vol. 36, pp. 231-242, 1988.
- [43] Merten, U., "Flow relationships in reverse osmosis", *Ind. Eng. Chem. Fund.*, vol. 2, pp. 229-232, 1936.
- [44] Brian, P. L. T., "Concentration polarization in reverse osmosis desalination with variable flux and incomplete salt rejection", *Ind. Eng. Chem. Fund.*, vol. 4, pp. 439-445, 1965.
- [45] Berman, A. S., "Laminar Flow in Channels with Porous Walls", *J. Applied Physics*, vol. 24, pp. 1232-1235, 1953.
- [46] Leung, W. F., Probstein, R. F., "Low Polarization in Laminar Ultrafiltration of Macromolecular Solutions", *Ind. Eng. Chem. Fund.*, vol. 18, pp. 274-277, 1979.
- [47] Bowen, W.R., Mongruel, A., and Williams, P.M. , "Prediction of the rate of cross-flow membrane ultrafiltration: a colloidal interaction approach", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 51, pp. 4321-4333, 1996.
- [48] Vilker, V. L., Colton, C. K., Smith, K. A., "Concentration Polarization in Protein Ultrafiltration", *AIChE J*, vol. 27, pp. 632-645, 1981.
- [49] Murkers, J. and Carlson, C. G., "Cross flow filtration: Theory and Practice", John Wiley & Sons, New York, 1988.
- [50] Mackley M. R. and Sherman, N. E., "Cross-Flow Cake Filtration Mechanisms and Kinetics", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 47, pp. 3067-3084, 1992.

[51] Doshi, M.R. , “Limiting flux in the ultrafiltration of macromolecular solutions”, in Reverse Osmosis & Ultrafiltration (Sourirajan S. and Matsuura T. Edition), ACS Symposium Series No. 281, pp. 209-223, 1986.

[52] Bentrícia, M. and Drew, D. A. , “Fouling layer growth and distribution at the interface of pressure-driven membranes”, Chem. Eng. Sci., vol. 45, pp. 1223-1235, 1990.

[53] Mulder, M., “Basic Principles of Membrane Technology”, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1991.

[54] Aimar, P., Baklouti, S. and Sanchez, V., “Membrane-solute interactions: influence on pure solvent transfer during ultrafiltration”, J. Membrane Sci., vol. 29, pp. 207-215, 1986.

[55] Jonsson G., “Transport phenomena in ultrafiltration: membrane selectivity and boundary layer phenomena”, Pure & appl. chem., vol. 58, pp. 1647-1656, 1986.

[56] Grandison A. S., W. Youravong and M. J. Lewis, “Hydrodynamic factors affecting flux and fouling during ultrafiltration of a skimmed milk”, Lait, vol. 80, pp. 165-174, 2000.

[57] Bacchin P., “A possible link between critical and limiting flux for colloidal systems: consideration of critical deposit formation along a membrane”. J. Mem. Sci., vol. 228, pp. 237-241, 2004.

Publications

1. Beicha A., Zaamouche R. and Sulaiman N. M. "Dynamic ultrafiltration model based on concentration polarization-cake layer interplay" *Desalination*, 242 (2009) 138-148. (**Elsevier, F. I = 1.15**)
2. Zaamouche R., Beicha A. and Sulaiman N. M. "Cross-flow ultrafiltration model based on concentration polarization", *Journal of chemical engineering of Japan* 42 (2009) 107-110. (**SCEJ, F.I = 0.5**)
3. Beicha A., Zaamouche R. "Limiting flux prediction during tubular ultrafiltration" *Chemical Engineering Journal*, 153 (2009) 231-235. (**Elsevier, F. I = 2.83**)